

## Treball final de grau

**Estudi: Grau en Enginyeria Química**

**Títol: Estudi de les interfases dels materials compostos formats per PLA amb reforços de fibres o filaments naturals.**

**Document:** Memòria

**Alumne:** Sergio Givica Muñoz

**Tutor:** Pere Mutjé Pujol; Marc Delgado Aguilar

**Departament:** Eng. Química, Agrària i Tecnologia Alimentària

**Àrea:** Eng. Química

**Convocatòria (mes/any):** Juny 2016

## ÍNDIX

ÍNDIX .....	2
1 GLOSSARI .....	5
2 INTRODUCCIÓ .....	8
3 OBJECTIU .....	10
4 FONAMENTS TEÒRICS .....	11
4.1 MATERIALS COMPOSTOS .....	11
4.1.1 Compostos de matriu polimèrica PMC.....	12
4.1.2 Interfase fibra matriu.....	12
4.1.3 Mecanismes d'adhesió matriu reforç.....	13
4.2 DEDUCCIÓ TEÒRICA DE LA LONGITUD CRÍTICA DE LES FIBRES .....	15
4.3 FIBRA DE VIDRE .....	17
4.4 RESIDUS PLÀSTICS .....	19
4.5 PLA .....	19
4.5.1 Síntesi del PLA: mètode ROP.....	20
4.5.2 Aplicacions del PLA.....	21
4.6 JUTE .....	22
4.6.1 SISTEMES DE BLANQUEIG.....	23
5 ESTAT DE L'ART .....	24
6 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES.....	26
6.1 MATERIALS .....	26
6.1.1 PLA .....	26
6.1.2 Jute .....	26
6.1.3 Hipoclorit sòdic .....	26
6.1.4 Diclorometà .....	26
6.2 EQUIPS.....	27
6.2.1 Molí de fibres.....	27
6.2.2 Mesclador cinètic d'alta intensitat "Gelimat".....	27
6.2.3 Molí de ganivetes .....	28

6.2.4	Estufa .....	29
6.2.5	Injectora.....	29
6.2.6	Cambra climàtica .....	30
6.2.7	Pèndol d'impacte .....	31
6.2.8	Màquina universal d'assajos .....	32
6.2.9	Plastòmetre .....	33
6.2.10	Termobalança analítica .....	33
6.2.11	Calorímetre diferencial de rastreig .....	34
6.2.12	Analitzador d'humitat .....	35
6.2.13	Morfi .....	35
6.2.14	Equip d'anàlisi dinàmica mecànica .....	35
6.2.15	Microscopi electrònic de rastreig.....	36
6.3	MÈTODES.....	37
6.3.1	Preparació de la fibra.....	37
6.3.2	Obtenció dels materials compostos .....	38
6.3.3	Obtenció de la gransa.....	38
6.3.4	Obtenció de les provetes normalitzades .....	38
6.3.5	Extracció de les fibres del material compost per l'anàlisi morfològic .....	39
6.3.6	Anàlisis morfològic de les fibres.....	39
6.3.7	Assaig de tracció .....	39
6.3.8	Assaig de flexió .....	41
6.3.9	Assaig d'impacte.....	42
6.3.10	Avaluació de l'índex de fluïdesa de la mescla (MFI) .....	42
6.3.11	Anàlisi dinàmic mecànic .....	42
6.3.12	Anàlisi microscòpic .....	43
7	RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	44
7.1	CARACTERITZACIÓ PLA .....	44
7.1.1	Densitat .....	44
7.1.2	Espectroscòpia d'infraroig.....	44

7.1.3	MFI .....	45
7.1.4	Propietats mecàniques .....	45
7.2	CARACTERITZACIÓ JUTE .....	47
7.2.1	Espectroscòpia d'infraroig.....	47
7.3	CARACTERITZACIÓ MATERIAL COMPOST .....	48
7.3.1	Propietats de fluïdesa .....	49
7.3.2	PROPIETATS A TRACCIÓ DELS MATERIALS COMPOSTS DE PLA I JUTE	49
	Anàlisi macromecànic de les propietats a tracció.....	49
	Anàlisi micromecànic de la resistència a tracció .....	59
	Anàlisi macromecànic del mòdul de Young.....	66
	Anàlisi micromecànic del mòdul de Young.....	70
7.3.3	PROPIETATS A FLEXIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS DE PLA I JUTE	74
	Anàlisi macromecànic de la resistència a flexió .....	74
	Anàlisi micromecànic de la resistència a flexió .....	76
	Anàlisi macromecànic del mòdul de Young.....	78
	Anàlisi micromecànic del mòdul de Young.....	79
7.4	PROPIETATS A IMPACTE.....	80
7.5	PROPIETATS TÈRMiques.....	83
7.5.1	Anàlisi termogravimètric (TGA).....	83
7.5.2	Calorimetria diferencial de rastreig (DSC).....	85
7.5.3	Anàlisi dinamomecànic (DMA).....	89
7.6	SEM .....	91
8	CONCLUSIONS .....	93
9	PRESSUPOST .....	97
10	PLANIFICACIÓ DEL PROJECTE.....	99
11	BIBLIOGRAFIA .....	100

## 1 GLOSSARI

$\beta$	paràmetre d'eficiència
D	coeficient de difusió
DMA	anàlisi dinàmic mecànic
DSC	calorimetria diferencial de rastreig
E	mòdul de Young
E'	mòdul d'emmagatzematge
E''	mòdul de pèrdues
$E_f^c$	mòdul de flexió del material compost
$E_f^F$	mòdul de flexió de la fibra
$E_f^m$	mòdul de flexió de la matriu
$E_t^c$	mòdul de tracció del material compost
$E_t^F$	mòdul de tracció de la fibra
$E_t^m$	mòdul de tracció de la matriu
$f_c$	factor de compatibilitat
FTSF	factor de tensió de la fibra
FFSF	factor de flexió de la fibra
GPa	Giga Pascals
$\eta$	factor d'eficiència
$\eta_0$	factor d'eficiència d'orientació
$\eta_l$	factor d'eficiència longitudinal
IFSS	<i>interfacial shear strenght</i>
$L^F$	longitud de la fibra
$L_c^F$	longitud crítica de la fibra

## GLOSSARI

---

$\eta\text{m}$	micròmetres
MPa	Mega Pascals
$\nu$	coeficient de <i>Poisson</i>
PMC	<i>composites</i> de matriu polimèrica
PP	polipropilè
$\tau$	<i>interfacial shear strenght</i>
$T_g$	temperatura de transició vítria
TGA	termogravimetria analítica
$T_{\text{onset}}$	temperatura d'inici de degradació
$\sigma_f^c$	resistència màxima a flexió del material compost
$\sigma_f^F$	resistència màxima a flexió de la fibra
$\sigma_f^{m*}$	resistència a flexió de la matriu en el punt on la força és màxima en el material compost
$\sigma_f^m$	resistència màxima a flexió de la matriu
$V^F$	fracció volumètrica de la fibra en el material compost
$\sigma_t^c$	resistència màxima a tracció del material compost
$\sigma_t^F$	resistència màxima a tracció de la fibra
$\sigma_t^{m*}$	resistència a tracció de la matriu en el punt on la força és màxima en el material compost
$\sigma_t^m$	resistència màxima a tracció de la matriu
$\Sigma W_{fm}$	energia dissipada per interaccions a la interfase
$w_f$	treball de fractura de les fibres
$w_m$	treball de fractura de la matriu
$w_l$	treball per iniciar la fractura

## GLOSSARI

---

$x_1$	factor d'orientació
$x_2$	factor de longitud de la interfase

## 2 INTRODUCCIÓ

En el context del primer quart del segle XXI les paraules que resultaven un topic en el segle anterior prenen cos i comencen a fer-se realitat. Avui en dia és habitual sentir paraules com "*Bioeconomía*", "*Sostenibilitat*", "*Economía Circular*" i els "*dotze principis de la Química Verda*" a l'hora de pensar en nous productes o substituïts per al productes ja existents.

La bioeconomía és el conjunt de les activitats econòmiques que obtenen productes i serveis i que generen valor econòmic utilitzant com a matèria primera els recursos d'origen biològic o natural. Emmarca tots els sectors que gestionen i exploten recursos biològics.

La economia circular és una filosofia d'organització de sistemes inspirada en els éssers vius, que persegueix el canvi de una economia lineal (produir, utilitzar i llençar), fins a un model circular (produir, utilitzar, reutilitzar), tal i com succeeix a la naturalesa. Es coneixen dos tipus de classes de components dels productes, els nutrients biològics i els tècnics. Els primers són biodegradables i es poden introduir a la naturalesa una vegada el seu valor no sigui rentable. Un exemple de nutrient biològic és l'àcid polilàctic (PLA). Els nutrients tècnics fan referència als components tecnològics que són poc aptes per als éssers vius, per això són reutilitzats sense entrar en la naturalesa. Aquests últims són dissenyats per poder ser acoblats i desmuntats un gran número de vegades, afavorint així, la reutilització de materials i el seu estalvi energètic.

També s'ha de dir que el disseny de productes i processos mediambientalment benignes han de venir regulats per els dotze principis de la química verda. Aquests principis es basen en:

- Prevenió
- Economia atòmica
- Ús de les metodologies que generen productes amb toxicitat reduïda
- Generar productes eficaços però no tòxics
- Reduir l'ús de substàncies auxiliars
- Disminuir el consum energètic
- Utilitzar matèries primeres renovables
- Evitar la derivatització innecessària
- Potenciació de la catàlisi
- Generar productes biodegradables



- Desenvolupar metodologies analítiques per a la monitorització en temps real.
- Minimitzar el potencial d'accidents químics

La sostenibilitat es basa en consumir recursos a un ritme inferior de la seva generació. La matriu estudiada en aquest projecte, el PLA, és sostenible ja que prové del midó de blat de moro. Per contra el polipropilè procedeix del petroli, paradigma dels recursos renovables.

Els recursos renovables estan esdevenint cada vegada més importants. No es tracta d'una simple moda ja que estudis científics revelen que els combustibles fòssils tenen un ús limitat i que les seves reserves duraran entre 50 i 500 anys. És per això que es tracta d'una reserva limitada i que és essencial la recerca de noves fonts d'energia i de recursos de materials.

El principal objectiu dels materials compostos és obtenir nous materials amb millors propietats. Actualment, les matrius més utilitzades són les de polipropilè (PP) i de polietilè (PE) i els reforços més utilitzats els de fibra de vidre (GF). Però tant les matrius com aquesta fibra no provenen de fonts renovables. És per això que l'interès per dur a terme una substitució de la GF per fibres lignocel·lulòsiques ha crescut des dels primers estudis als anys 80.

Des de fa anys el grup d'investigació LEPAMAP està treballant en estudis per tal de poder reemplaçar els materials compostos formats per PP i GF per matrius i fibres provinents de fonts renovables. Recentment, els seus esforços estan centrats, essencialment, en estudis relacionats amb PLA i fibres lignocel·lulòsiques.

No obstant, la rellevància d'aquests estudis, així com la seva comercialització, està subjecta a accions governamentals que redueixin els preus d'aquests materials.

Els governs de Finlàndia i Suècia ja han pres algunes decisions en aquesta direcció i estan disposats a treballar per implementar polítiques a llarg termini. En primer lloc, els ministres d'aquests països volen augmentar l'ús de fusta en la construcció i substituir els combustibles fòssils en el transport, per opcions més verdes per tal de disminuir l'impacte ambiental. També coincideixen en la necessitat d'accelerar el desenvolupament de nous i innovadors productes provinents de recursos renovables i ajudar a que els projectes arribin a la fase comercial.

### **3 OBJECTIU**

L'objectiu principal d'aquest treball és l'obtenció d'un material compost totalment biodegradable que competeixi amb el polipropilè (PP) reforçat amb fibra de vidre (GF) en quant a prestacions mecàniques.

Per complir aquest objectiu s'efectuaran processos de deslignificació als filaments de jute per a ser utilitzats com a reforç natural i assolir una bona interfase. S'estudiaran les seves propietats mecàniques a tracció, flexió i impacte; així com les seves propietats tèrmiques mitjançant un anàlisi termogravimètric (TGA), una calorimetria diferencial de rastreig (DSC) i un anàlisi dinàmic mecànic (DMA). Finalment s'observarà la secció fracturada d'una proveta de cada material mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM).

## 4 FONAMENTS TEÒRICS

### 4.1 MATERIALS COMPOSTOS

En la ciència dels materials reben el nom de materials compostos tots aquells materials que es formen a partir de la unió de dos o més materials per aconseguir la combinació de les propietats dels materials que els formen.

Aquests compòsits es poden formular per trobar combinacions poc usuals de rigidesa, resistència, pes, rendiment a elevada temperatura, resistència a la corrosió, duresa o conductivitat. Els materials s'anomenen compostos quan compleixen les següents característiques:

- Estan formats per dos o més components distingibles físicament.
- Presentant dos fases completament insolubles entre sí (reforç i matriu) i separades per un espai anomenat interfase.
- Les seves propietats mecàniques són resultat de la combinació de les propietats dels seus components.

Aquests materials compostos neixen de la necessitat d'obtenir materials que combinin les propietats de materials ceràmics, plàstics i metalls. Un exemple es trobaria a l'indústria del transport, on es necessiten materials lleugers, rígids, resistents a l'impacte i que resisteixin bé la corrosió i el desgast. La producció de materials compostos permet aconseguir materials que compleixin aquests requisits amb un cost raonable.

Tot i que s'han obtingut materials amb unes propietats excepcionals, les aplicacions pràctiques es veuen reduïdes per alguns factors que augmenten notablement el seu cost, com la dificultat de la fabricació o la incompatibilitat entre materials.

La gran majoria dels materials compostos estan creats artificialment, però alguns, com la fusta o els ossos, es donen a la naturalesa.

Per tant, els materials compostos consisteixen en dos o més materials diferents i immiscibles que formen dos fases: la matriu o fase continua i el reforç o fase discontinua. La matriu es distingeix per ser el component continu que protegeix la fase dispersa o discontinua. Els reforços discontinus han d'estar fortament units a la matriu per a que aquesta pugui transmetre els esforços fàcilment, cosa que fa necessària una bona interfase. Les matrius es poden classificar segons la seva naturalesa en:

- Metàl·lica (MMC).
- Ceràmica (CMC).
- Polimèrica (PMC).

### 4.1.1 Compostos de matriu polimèrica PMC

Els PMCs són els materials compostos més comuns, es poden produir tant amb matrius termostables com en termoplàstiques. Els reforços més comuns són les fibres de vidre, de carboni i d'aramida. Els reforços fibrosos poden trobar-se en forma continua, en fibra llarga, o en fibra curta. Les seves utilitats s'expandeixen fins a l'indústria militar i aeroespacial.

El que fa que els PMCs siguin els compostos més utilitzats és la seva fàcil obtenció, ja que aprofita els processos de transformació dels polímers, disminuint el seu cost. També presenten bones propietats mecàniques, físiques i químiques com:

- Una elevada resistència específica.
- Facilitat en l'orientació de les fibres per tal d'obtenir unes propietats mecàniques superiors en la direcció d'aquestes.
- Són resistents als agents mediambientals.
- Presenten una excel·lent resistència a la fatiga i a la fractura.
- Tenen una estabilitat tèrmica superior a la dels polímers monolítics (sense reforçar).
- Al tenir uns cicles de producció curts, aquests materials tenen una elevada velocitat de processament.

### 4.1.2 Interfase fibra matriu

Extrudir components immiscibles de diferent naturalesa química pot provocar una mala afinitat entre ambdós, per exemple, es podria donar que la diferent polaritat dels materials que confeccionen el compost impedis la interacció entre ells. Aquest fet seria la causa d'una interacció deficient entre les dues fases, provocant una interfase dèbil. Per tal de resoldre aquest problema, s'han incorporat additius que poden interaccionar amb les dues fases. Això facilita la transmissió dels esforços al reforç.

La interfase és un factor rellevant a l'hora de controlar la tenacitat, és a dir, la capacitat que té un material d'absorbir energia sense trencar-se.

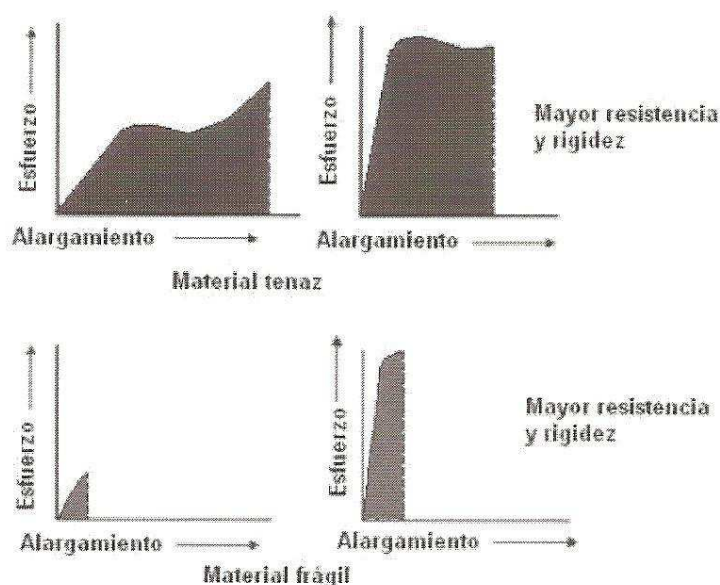


Figura 4-1 Esquema de l'evolució de la tenacitat

La interfase depèn de cada sistema fibra-matriu, ja que depèn de les característiques específiques de cada component.

#### 4.1.3 Mecanismes d'adhesió matriu reforç

La qualitat de la interfase es deguda a la adhesió entre la fibra i la matriu. Aquesta adhesió es pot donar mitjançant cinc mecanismes, ja sigui aïlladament o en combinació entre ells, per produir la unió.<sup>1</sup>

##### *Adsorció i humectació*

Aquest mecanisme és una interacció física que es produeix quan dos superfícies elèctricament neutres es troben suficientment a prop com per provocar una atracció física. Les rugositats de la superfície sòlida fan necessari que l'altre fase sigui líquida per tal de que es pugui adaptar al sòlid, cobrint cada rugositat de la fase sòlida i d'aquesta manera evitar que quedi aire entre les dues fases.

##### *Interdifusió*

Permet formar una unió entre dues superfícies de polímers. La força de la unió depèn del grau d'embolcallament molecular i del número de molècules que es veuen implicades. La interdifusió pot ser promoguda per la presència d'agents plastificants i dissolvents. La seva efectivitat depèn del grau de difusió de la conformació molecular, dels constituents que intervenen i de la facilitat de moviment molecular.

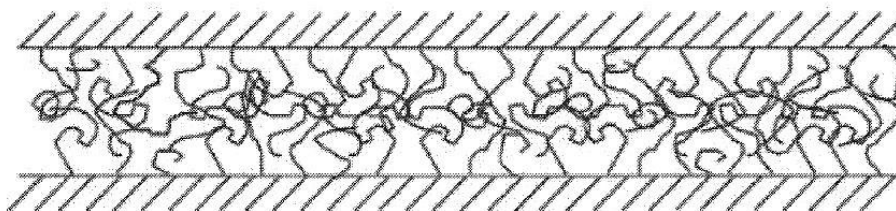


Figura 4-2 Esquema interdifusió

*Atracció electrostàtica*

Aquest mecanisme consisteix en que les diferents fases queden unides degut a través de càrregues elèctriques. La força de la interfase resultant depèn de la densitat de càrrega. Tot i que l'atracció electrostàtica probablement no contribueix de manera determinant a la unió reforç-matriu dels materials compostos, tindrà un paper important en el procés de fixació dels agents que s'uneixen sobre la superfície del reforç com en el cas de la fibra de vidre.

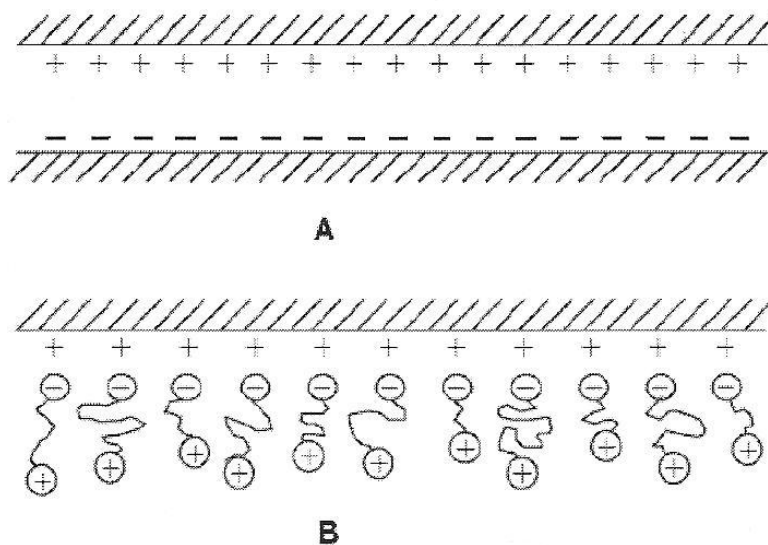


Figura 4-3 Esquema atracció electrostàtica

*Enllaç Químic*

Es forma un enllaç químic entre un grup químic de la superfície de la fibra i un grup químic compatible de la matriu. La força de la unió depèn del número i tipus d'enllaç.

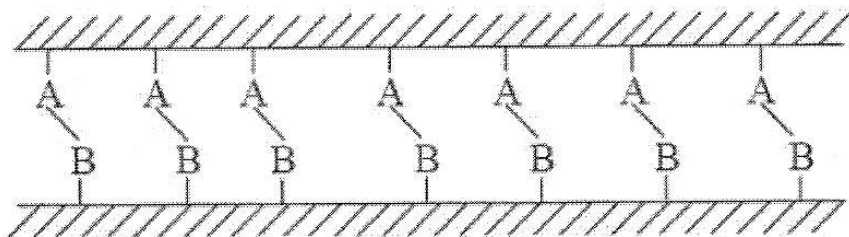


Figura 4-4 Esquema enllaç químic

### Adhesió mecànica

La unió es produeix per la interpenetració mecànica de dues superfícies. La resistència a tracció d'aquesta interfase no serà alta, a menys que hi hagi un gran nombre d'entrants i sortints en la superfície de la fibra. Malgrat això, la resistència a la cisalla pot ser molt elevada i dependrà del grau de rugositat.

## 4.2 DEDUCCIÓ TEÒRICA DE LA LONGITUD CRÍTICA DE LES FIBRES

Per a un material compost reforçat amb fibres uniformement repartides i alineades de forma que la seva longitud es trobi paral·lela a la direcció de les forces, el material compost ofereix les condicions òptimes de transmissió d'esforços sota carga longitudinal. I tenint en compte que la fibra és un cilindre perfecte orientat.

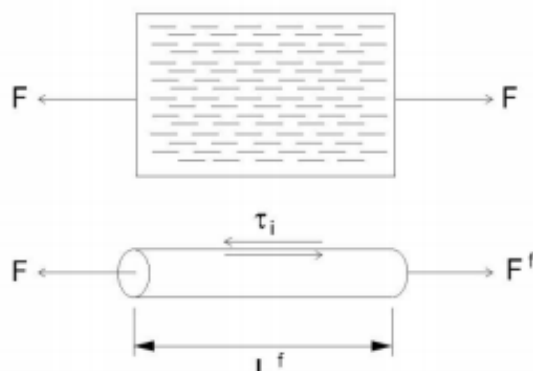


Figura 4-5 Material compost amb fibres orientades uniaxialment

Considerant la fibra de la Figura 4-5 les forces que actuen sobre ella són:

$$F_i = \frac{\tau_i \cdot \pi \cdot d^f \cdot L^f}{2} \quad \text{Eq. 4-1}$$

$$F^f = \frac{\sigma_t^f \cdot \pi \cdot d^f{}^2}{4} \quad \text{Eq. 4-2}$$

On  $F_i$  és la força transmesa per la matriu en la interfase i  $F^f$  és la força suportada per la fibra. <sup>1</sup>

En condicions d'equilibri, la força suportada per la fibra en la zona de transferència és igual a la carga de tall en la zona d'interfase:

$$F_i = F^f \quad \text{Eq. 4-3}$$

$$\frac{\tau_i \cdot \pi \cdot d^f \cdot L_c^f}{2} = \frac{\sigma_t^f \cdot \pi \cdot d^f{}^2}{4} \quad \text{Eq. 4-4}$$

Aquest valor de  $L^f$  es correspon amb el de la longitud crítica ( $L_c^f$ ). En la zona d'inici de trencament del material compost, els elements que mantenen unida la matriu són les fibres de reforç. Si la longitud de les fibres es lo suficientment llarga per romandre unida a les dues zones de la matriu separada per l'esquerda microscòpica on s'inicia el trencament, el compost podrà aguantar la càrrega. D'altra banda, si la longitud de la fibra no permet el suficient ancoratge en les parets de la fibra, aquesta acabarà arrancada. El concepte de la longitud crítica està relacionat amb aquest fenomen i es defineix com la mínima longitud que pot tenir la fibra a partir de la qual no té suficient ancoratge en la matriu, i davant esforços petits s'arrancarà. <sup>2</sup>

La longitud crítica de la fibra està relacionada amb el seu diàmetre; per a una mateixa longitud de fibra, com més gran sigui el seu diàmetre, més superfície de contacte ofereix i major és la possibilitat d'ancoratge que pot oferir a la matriu davant l'esforç a tracció, i consegüentment, més gran serà la seva longitud crítica.

$$L_c^f = \frac{\sigma_t \cdot d^f}{2 \cdot \tau} \quad \text{Eq. 4-5}$$

Segons els criteris de Kelly-Tyson, s'assumeix que no es produeix trencament d'enllaços entre matriu i fibra, no hi ha buits presents en el compost i les propietats de la matriu dins del compost són iguals que les de la matriu sense reforçar. També considera que els esforços experimentats per les fibres sobre la carga axial són



despreiables al final de la fibra, i creixen significativament a través de la seva longitud fins al centre de la fibra, arribant a un altiplà quan la distància és  $L_c^F/2$ .

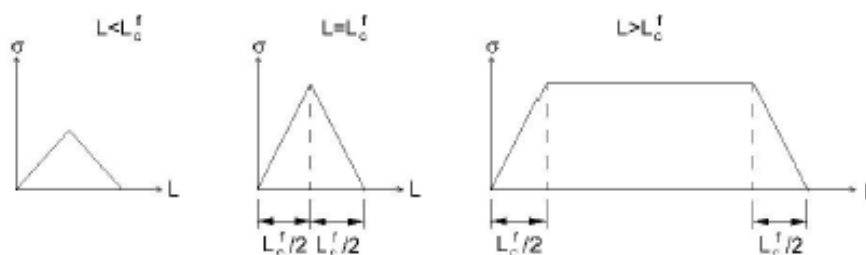


Figura 4-6 Representació dels esforços sobre la fibra en funció de la seva longitud

Tal i com s'observa en la Figura 4-6, les fibres amb una longitud inferior a la crítica no pot estar plenament carregada, al contrari de les fibres de longitud igual o superior a  $L_c^F$ . Una fibra amb una longitud subcrítica ( $L < L_c^F$ ) no realitza una contribució significativa a la carga del compost, ja que es desprendrà de la matriu abans que ella pugui donar la màxima carga. Una fibra amb longitud igual a la crítica pot transmetre la màxima força, però només en un punt molt petit de la part central, i una fibra supercrítica ( $L > L_c^F$ ) té proporcionalment una longitud de fibra més gran que pot transmetre la màxima carga, i contribueix millor que una fibra amb longitud crítica.<sup>3</sup>

### 4.3 FIBRA DE VIDRE

Com ja s'ha esmentat anteriorment, la GF és el reforç que més es fa servir en la producció de materials compostos de matriu polimèrica. Aquesta major quota d'utilització es deu a unes bones resistències a la degradació tèrmica i a la corrosió, a l'augment de propietats mecàniques que aporta, i al seu relatiu baix cost en comparació amb altres fibres.

De tots els reforços fibrosos, la fibra de vidre és la que presenta un diàmetre menor. Aquesta fibra està formada bàsicament per òxid de sílice, tot i que també incorpora petites quantitats d'altres òxids.

Les fibres de vidre tenen moltes aplicacions a nivell industrial, essent els sectors de l'automoció, naval i esportiu els principals consumidors d'aquestes.

No obstant, la seva difícil eliminació i la seva baixa reciclabilitat el fan un reforç poc interessant en aspectes mediambientals. Els esforços a cisalla als quals estan

sotmesos aquests materials durant els processos de mesclat i transformació redueixen la longitud de la fibra. Aquest fet és el causant de la caiguda de les propietats mecàniques del material compost. Les elevades temperatures de degradació d'aquestes fibres fan disminuir el poder calorífic dels materials a la vegada que generen una elevada quantitat de cendres. És per això que l'aprofitament energètic d'aquests compostos també es veuen perjudicats amb l'ús de la GF.

Per altra banda, la GF presenta inconvenients per a la salut humana. La seva elevada abrasivitat pot provocar dermatitis si aquesta entra en contacte directe amb la pell. <sup>4</sup> A part, s'han realitzat estudis els quals afirmen que la seva manipulació també pot provocar enfermetats respiratòries. <sup>5</sup>

La seva alta abrasivitat també pot provocar un desgast en els cilindres i vis sens fi de les extrusores i injectores, augmentant la despesa associada al manteniment dels equips.

En les últimes dècades, els reforços lignocel·lulòsics s'han introduït al mercat com alternativa a les GF. Els principals sectors on es fan servir són el de la construcció i l'automoció. <sup>6</sup> Tot i que la capacitat de reforç d'aquestes fibres és inferior a la de la fibra de vidre, són fibres més lleugeres i els compostos formats presenten una bona relació de propietats específiques. Una característica important d'aquests reforços lignocel·lulòsics és que té una flexibilitat superior a la GF. Això fa que aquestes no pateixin un escurçament tan acusat com les GF durant el processament, augmentant així la capacitat de reciclatge. Aquestes fibres lignocel·lulòsiques, al no ser abrasives, no causen irritació al contacte amb la pell, la qual cosa és una avantatge respecte les GF. Aquest fet també suposa un avantatge en el manteniment de la màquina ja que el desgast d'aquesta és inferior. L' utilització de fibres naturals provinents de l'indústria de la fusta, o sotmeses a tractaments mecànics, tèrmics i químics, com a reforços en PMCs ha estat extensament estudiat. <sup>7-10</sup>



**Figura 4-7 Fibra de vidre**

### 4.4 RESIDUS PLÀSTICS

La majoria de plàstics no es degraden fàcilment per l'acció del temps o de microorganismes. Es calcula que una bossa de plàstic pot tardar uns 240 anys en desaparèixer. En altres paraules, els residus plàstics en general no són biodegradables, suposant un problema per al medi ambient. A més s'estima que al voltant del 60% dels residus són plàstics.<sup>11</sup>

El reciclatge mecànic d'aquests materials està limitat degut als elevats requeriments de qualitat dels productes. Per exemple, el plàstic reciclat obtingut dels envasos alimentaris i d'embalatges, dels quals s'obté una gransa de bona qualitat, no es pot tornar a utilitzar en la fabricació de nous envasos alimentaris per raons sanitàries, i s'ha d'utilitzar per altres aplicacions. La manca de qualitat i el deteriorament en l'aspecte físic del producte reutilitzat, ha anat acompanyat d'una reducció del cost de les matèries primeres, sempre derivades del petroli, durant les dues últimes dècades. També, el valor dels materials plàstics en desús es contempla estratègicament més enllà de la situació actual del mercat del petroli, el qual es relaciona amb encariments socioeconòmics. En una refineria de petroli, el 4% del destil·lat es destina a plàstics i el 96% restant a carburants.

Des d'aquesta perspectiva, la importància de reciclar el plàstic cobra una justificació necessària. D'aquí a que actualment, un 10% dels residus plàstics s'incineren per aprofitar l'energia generada en la seva combustió, presentant l'inconvenient de la possible emissió de gasos tòxics. I efectivament, el procediment menys perjudicial pel medi ambient és el reciclat, però aquesta opció s'aplica només al 1% dels residus plàstics pels inconvenients ja comentats.

### 4.5 PLA

L'àcid polilàctic és un polímer biodegradable derivat de l'àcid làctic. És un material altament versàtil, que actualment s'obté a partir de la fermentació de recursos totalment renovables, com poden ser el blat de moro, la civada, la remolatxa i altres productes rics en midó.

El PLA és un polímer inodor. Les propietats físico-mecàniques com la resistència màxima i el mòdul d'elasticitat són comparables al poliestirè. Té una inflamabilitat considerablement baixa.

Al tractar-se d'un material biodegradable, quan un producte de PLA hagi acabat el seu cicle de vida, pot ser fàcilment eliminat per degradació biològica. Una altra avantatge

és que com procedeix de recursos renovables la seva matèria prima sempre està disponible.

Per altra banda, es pot criticar que durant la fase d'interrupció biològica el PLA desprèn diòxid de carboni i metà. Aquestes dues substàncies són perilloses per l'efecte hivernacle. No obstant, també es diu que el CO<sub>2</sub> que desprèn és el mateix que absorbeixen les plantes que servirà com a substrat en la seva síntesi.

Una altre crítica és que encara són necessaris els combustibles fòssils per a la producció de PLA. Aquests combustibles fòssils són importants a la recol·lecta de la planta i en la polimerització del PLA.

Els principals productors de PLA afirmen que s'utilitza un 35% menys de recursos fòssils en comparació amb els polímers que provenen del petroli. A més, fan servir recursos fòssils abundants, com són el carbó i el gas natural.

Cal destacar que per degradar-se l'àcid polilàctic ha de ser compostat correctament i per lo general es barreja amb residus orgànics, del que resultarà abonament. La tecnologia per aquesta classe d'abonament s'està portant a terme a l' universitat de Florida i rep el nom de SEBAC (*sequential batch anaerobic composting*).

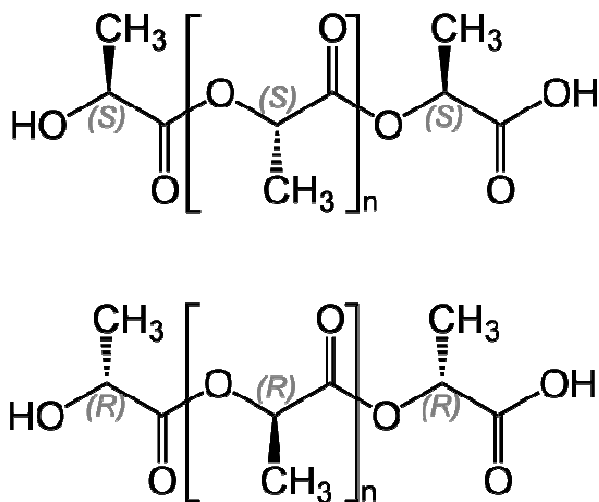


Figura 4-8 Estructura PLA

#### 4.5.1 Síntesi del PLA: mètode ROP

Aquest mètode inclou la policondensació de l'àcid làctic per sintetitzar oligòmers de PLA, seguit d'una despolimerització a fi d'obtenir el dímer cíclic desitjat, la lactida. Amb l'obertura de l'anell de la lactida (ROP) es pot obtenir PLA de major pes molecular que per policondensació.

La despolimerització es produeix augmentant la temperatura i disminuint la pressió del reactor un cop s'han obtingut els oligòmers, la qual cosa fa possible la destil·lació de la lactida produïda.

L'avantatge de la polimerització pel mètode de l'obertura d'anell és que la reacció es pot controlar més fàcilment, variant així les característiques del polímer resultant d'una manera més controlada.

També cal dir que s'ha aconseguit obtenir un polímer d'elevat pes molecular mitjançant un únic pas de policondensació gràcies a un dissolvent azeotrópic apropiat. Els pesos moleculars mitjans més baixos per a la síntesi del PLA per policondensació és de  $1,6 \times 10^4$  g/mol, mentre que els pesos moleculars sintetitzats segons el mètode ROP es troben entre els  $2 \times 10^4$  i els  $6,8 \times 10^5$  g/mol.

Cargill Dow LLC va dur a terme un procés continu i econòmic per a la producció de polímers a base d'àcid làctic. El procés comença amb una reacció de condensació continua de l'àcid làctic en medi aquós per produir un pre-polímer de baix pes molecular. Posteriorment el pre-polímer es converteix en una barreja d'estereoisòmers del làctic mitjançant una catàlisi amb estany, permetent una reacció intramolecular de ciclització més selectiva. Tot seguit, la barreja de lactides es purifica mitjançant una destil·lació al buit. Aquest sistema elimina l'ús costós i contaminant de dissolvents.

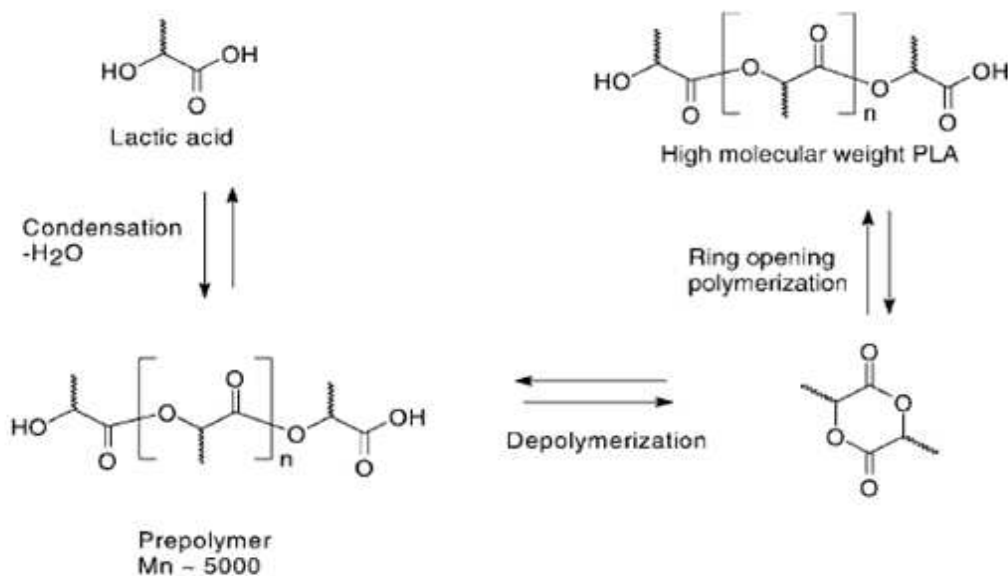


Figura 4-9 Síntesi del PLA

#### 4.5.2 Aplicacions del PLA

L'aplicació més comuna del PLA es troba en el sector de l'envasat per a aliments, i producció de pel·lícules per a la protecció de cultius en estadis primaris. No obstant

això, l'alt creixement fúngic en els materials obtinguts de bases biodegradables és un factor negatiu per a l'ús en aliments. Per tant, els bioempaquetatges són més convenients per a aliments amb alta respiració i de vida d'emmagatzematge curta com vegetals, i alguns productes de fleca.

En teixits vius, el PLA es despolimeritza totalment per hidròlisi química. Aquesta característica fa que el PLA sigui àmpliament utilitzat per a la producció de fil per a sutura, implants, càpsules per a l'alliberament controlat de fàrmacs, pròtesis, etc.

També, cada cop més s'està utilitzant el PLA com a material per a realitzar impressions en 3D.

### 4.6 JUTE

El jute, també anomenat *Corchorus capsularis*, és una planta herbàcia fibrosa, cultivada a regions tropicals per les seves fibres. Aquesta planta és un arbust de 2 a 4 metres d'alçada, amb un tronc rígid i fibrós. Creix en climes càlids i humits. El 80% de la producció prové de la India i Bangladesh.

Es planta des de finals de febrer fins a principis de juny. Quan han transcorregut tres o quatre mesos, la planta floreix i un mes més tard, la llavor arriba al seu punt màxim de maduració. Es recol·lecta poc després de la floració, quan apareixen els fruits. Amb una falç es tallen les tiges més pròximes al terra, es lliguen en feixos i es deixen uns dies per a que s'assequin. Després es treuen les fulles i les branques, es posen els feixos nets en aigua corrent i estancada però neta. Quan la temperatura de l'aigua arriba als 30°C, es comença a produir l'anomenat amaratge. Després d'aquest procés es separen les fibres de les tiges mullades, es netegen per separar l'escorça adherida i s'estenen per al seu assecat. Els manats es doblen pel centre i es comprimeixen en bales.

Actualment, la principal aplicació de la fibra de jute és la fabricació de sacs per empaquetar. També s'utilitza freqüentment per fabricar cordes. S'utilitza menys per a teixits, a causa del tractament que requereix, pel seu contingut de lignina, i per la competència de les fibres sintètiques, tot i que el jute té l'avantatge de ser degradable i no causar, per tant, danys ecològics.



**Figura 4-10 Fibra de jute**

### **4.6.1 SISTEMES DE BLANQUEIG**

Un dels mètodes per blanquejar jute és fent servir peròxid. La composició de la lignina extreta de la fibra no pateix canvis significatius. Es creu que el peròxid ataca els grups hidroxil fenòlic de la lignina i que el canvi de color és degut principalment a una modificació estructural. Les millors condicions per tal d'obtenir un blanqueig correcte és tenir un bany amb un volum determinat de peròxid, amb un estabilitzador i sota condicions alcalines. Cal afegir una solució aquosa amb un 1% de clorit acidificat a una relació de licor de 10:1. El rang de temperatures de treball es troba entre els 60-70°C.

La tendència del material blanquejat per transformar-se en groguenc un cop aquest es troba emmagatzemat es molt menys pronunciada quan s'ha deslignificat amb el peròxid que quan només s'ha utilitzat hipoclorit o clorit de sodi. La qualitat del fil de jute no es veu afectada per llargs temps d'emmagatzematge.<sup>12</sup>

## 5 ESTAT DE L'ART

Avui en dia els estudis d'investigació en els biopolimers derivats de recursos renovables està augmentant degut a l'interès mostrat pels governs a nivell mundial per reduir l'ús d'energia i les emissions de diòxid de carboni.

Aquest augment es reflecteix en la producció de biopolimers. Es preveu un augment de la producció de 1,4Mt a l'any 2012 a aproximadament 6,2Mt a l'any 2017.

Els biopolimers són els plàstics més prometedors basats parcial o totalment en recursos renovables. La majoria estan comercialitzats actualment per les empreses: Arkema, DuPont, BASF, EMS-Chemie, DSM, Evonik, Novamont i Natureworks.<sup>13</sup>

Tot i que l'activitat científica i industrial està incrementant, el major problema relacionat als biopolimers no s'ha solucionat. Aquest problema és el seu elevat cost comparat amb els seus homòlegs petroquímics. Per aconseguir una millora de les propietats mecàniques s'han estudiat l'ús de diferents reforços (sintètics i naturals).

Les fibres cel·lulòsiques naturals presenten una alta resistència i rigidesa malgrat que aquestes característiques són significativament inferiors als reforços tradicionals com la fibra de vidre (GF) i els reforços minerals.<sup>14,15</sup>

La interfase entre les fibres naturals i el PLA és un problema encara sense resoldre, principalment a causa de les dificultats en la dispersió de les fibres a l'interior del material compost.

Bledzki et al. han investigat biocompostos de PLA amb fibra d'abacà i fibres de cel·lulosa artificials i els han comparat amb materials compostos de PP. Els materials compostos es van processar utilitzant la tecnologia de modelatge combinat: primer es va dur a terme un procés de revestiment per extrusió de dos passos i es va completar de forma consecutiva amb un model per injecció. Amb un reforç de cel·lulosa artificial de 30% en pes, la resistència a tracció i el mòdul van augmentar entre 1,45 i 1,75 vegades en comparació amb la matriu de PLA. El reforç amb fibres d'abacà (30% en pes) va millorar el mòdul d'elasticitat i la resistència a tracció per factors de 2,40 i 1,20, respectivament.<sup>16</sup>

Huda et al. han examinat l'efecte de reforçar la matriu amb diari reciclat. Han estudiat com afecta l'addició de silà i talc a les propietats tèrmiques i mecàniques dels materials compostos de PLA i diari reciclats. Els resultats van indicar que l'addició de fibres va augmentar l'estabilitat tèrmica dels materials compostos en comparació amb la matriu. Es va trobar que la temperatura de deflexió tèrmica dels materials compostos de PLA i



diaris reciclats és comparable a la dels materials compostos de PLA reforçats amb fibra de vidre. El tractament de talc i silà en els materials compostos de PLA i diaris reciclats van fer augmentar significativament les propietats a flexió i la resistència a l'impacta.<sup>17,18</sup>

Islam i Pickering van investigar la possibilitat d'augmentar les propietats del PLA afegint fibres de cànem amb tractaments alcalins. Van trobar algunes millores en les propietats mecàniques.<sup>19,20</sup>

Nishino han aconseguit materials compostos de PLA i kenaf amb bones propietats mecàniques. Aquests bons resultats són a causa d'una bona orientació de les fibres a l'interior del material compost.<sup>21</sup>

Altres autors van preparar materials compostos a base de PLA reforçats amb fibres de bambú, de lli i de cordenka. Tots ells van obtenir resultats prometedors, però els compostos van mostrar una interfase fibra-matriu feble. És per això, que en alguns casos va ser necessària l'addició d'agents d'acoblament.<sup>22</sup>

Per millorar aquesta interfase fibra-matriu, a vegades es necessari sotmetre les fibres a tractaments previs.<sup>23</sup>

## 6 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

### 6.1 MATERIALS

#### 6.1.1 PLA

S'ha utilitzat àcid polilàctic com a matriu per a la formació de materials compostos totalment biodegradables. Aquest ha estat el Ingeo Biopolymer 3251D, subministrat per Natureworks (Blair, Nebraska, USA).

Es subministra en forma de gransa semitransparent. S'obté a partir de l'àcid làctic i la seva ruta d'obtenció es troba argumentada a l'apartat 4.5.1. A la Taula 6-1 es mostren les propietats extrems de la fulla tècnica del material. A la mateixa taula es comparen amb les propietats del polipropilè (PP).

Taula 6-1 Propietats segons fitxa tècnica PLA Ingeo Biopolymer 3251D.

PROPIETATS	MÈTODE	UNITATS	PLA	PP
<b>Físiques</b>				
Densitat	ASTM D792	g/cc	1,24	0,902
MFI (210°C ; 2,16Kg)	ASTM D1238	g/10min	80	35
MFI (190°C ; 2,16Kg)	ASTM D1238	g/10min	35	55
Temperatura de fusió	ASTM D3418	°C	155-170	-
Temperatura de transició vítria	ASTM D3418	°C	55-60	-
<b>Mecàniques</b>				
Resistència màxima	ASTM D638	Mpa	62	30
Deformació	ASTM D638	%	3,5	50
Impacte Izod amb Entalla	ASTM D256	J/m	16	2,5
Resistència a flexió	ASTM D790	MPa	108	-
Temperatura de distorsió tèrmica	ASTM E2092	°C	55	-

#### 6.1.2 Jute

La fibra de jute que s'ha utilitzat per a produir els diferents materials compostos prové del reciclat de sacs de cafè i ha estat proveït per CELESA S.A. (Tarragona, Espanya).

#### 6.1.3 Hipoclorit sòdic

Aquest hipoclorit s'ha fet servir per blanquejar la fibra de jute. S'ha fet servir lleixiu comercial de la casa *Conejo*.

#### 6.1.4 Diclorometà

S'ha fet servir per a la dissolució de la matriu de PLA i recuperar el reforç per al seu posterior anàlisi morfològic. També s'ha utilitzat com a part d'una mescla de

dissolvents per dissoldre poliamida amb el mateix objectiu. Ha sigut subministrat per Sharlau S.L. (Sentmenat, Espanya)

## 6.2 EQUIPS

### 6.2.1 Molí de fibres

El material de reforç lignocel·lulòsic va ser subministrat en forma de filaments llargs (30-50 cm). Per tal de mesclar-lo amb el mesclador cinètic i poder-lo injectar, va ser necessari triturar-lo. Per aquest motiu, es va triturar utilitzant un molí Agrimsa (Sant Adrià del Besos, Espanya) amb un tamís amb un pas de llum de 5mm.



Figura 6-1 Molí de fibres

### 6.2.2 Mesclador cinètic d'alta intensitat "Gelimat"

L'equip mesclador cinètic d'alta intensitat fabricat per Draiswerke, inc consta de les següents parts:

- Una unitat de control que permet treballar en mode manual o automàtic. És en aquesta unitat on es controla l'estat de les diferents vàlvules pneumàtiques, la temperatura i les revolucions de l'eix. Mitjançant un variador de freqüència de la marca ABB (Vasteras, Suècia) es poden variar les revolucions del motor per adaptar-les a la fase de carrega o d'extrusió.
- Un motor que fa girar l'eix i les aspes de la cambra de mescla.
- Una zona de carrega per subministrar els materials necessaris a l'eix de l'equip que els transportarà cap a la zona de mescla.

- La zona de mescla aporta energia cinètica a través d'unes aspes que giren a la velocitat controlada pel variador de freqüència. La fricció a la que estan subjectes els materials al seu interior fa augmentar considerablement la temperatura de l'interior de la cambra fins que les matrius fonen i el reforç s'incorpora a l'interior de la matriu, obtenint així una mescla homogènia. La cambra de mescla es troba refrigerada amb aigua per tal d'evacuar l'excés de calor i evitar la degradació del material.



Figura 6-2 Mesclador cinètic d'alta intensitat "Gelimat"

### 6.2.3 Molí de ganivetes

Es utilitza per obtenir gransa a partir de la mescla resultant per la seva posterior injecció en provetes normalitzades. L'equip ha sigut fabricat per Retsch Hmbh (Haan, Alemanya). Les característiques tècniques són:

- Capacitat: 5 L
- Velocitat del rotor: 1390 rpm
- Potència: 1500 W
- Mida del tall: 0,2-5 mm.



**Figura 6-3 Molí de ganivetes**

#### **6.2.4 Estufa**

L'estufa ha sigut utilitzada per assecar les fibres i la matriu abans de la mescla, i la gransa del material compost abans de ser injectats. La temperatura utilitzada en el procés d'assecat ha sigut de 80°C.

L'equip consta d'un sistema de control de temperatura i un sistema d'aire calent de recirculació forçada per l'evacuació de l'aire saturat d'aigua. Ha sigut fabricada per l'empresa Dycometal (Sant Boi de Llobregat, Espanya).



**Figura 6-4 Estufa Dycometal**

#### **6.2.5 Injectora**

S'ha fet servir una injectora model Allrounder-220M per a obtenir les provetes normalitzades pels assaigs de tracció, flexió i impacte. L'equip ha estat fabricat per ARBURG (Eschweiler, Germany). Les seves característiques tècniques són:

- Diàmetre de l'eix: 25 mm

- Pressió màxima d'injecció: 1860 bar
- Velocitat d'injecció: 88 cm<sup>3</sup>/s
- Carrera màxima de l'eix: 595 rev/min
- Pes màxim injectable: 40 g
- Volum per injecció màxim: 39 cm<sup>3</sup>
- Força màxima d'injecció: 91'1 kN
- Potència del motor: 11 kW



Figura 6-5 Injectora ARBURG

### 6.2.6 Cambra climàtica

El model de la cambra climàtica utilitzada és el CCK-30/1000 fabricada per Dycometal (Sant Boi de Llobregat, Espanya). S'ha utilitzat per l'acondicionament de les provetes normalitzades obtingudes a la injecció abans de ser assajades. Les característiques tècniques de l'equip són:

- Capacitat: 1000L
- Temperatura de treball: -30/150aC
- Humitat relativa de treball: 20-98%
- Potència: 11,9 kW
- Refrigerant utilitzat: 404a

El sistema de calefacció esta compost per resistències elèctriques. Els sistemes de mesura estan compostos per una termosonda pel que fa a la temperatura i per una sonda capacitativa per la mesura de la humitat.



Figura 6-6 Cambra climàtica

### 6.2.7 Pèndol d'impacte

L'equip utilitzat pels assaigs d'impacte en les provetes normalitzades ha sigut el model Resil 5,5 de l'empresa Ceast (Pianezza, Itàlia). Es determina l'energia absorbida per l'impacte del martell que colpeja la mostra situada en un suport.

Les provetes han estat assajades segons la metodologia *Charpy*. Les provetes assajades a *Charpy* han estat assajades amb i sense entalla.

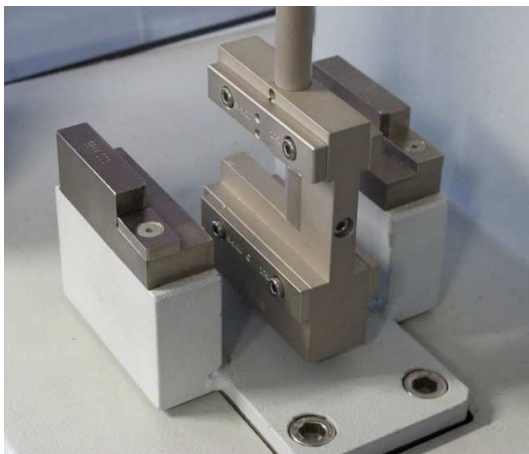


Figura 6-7 Detall pèndol assaig *Charpy*

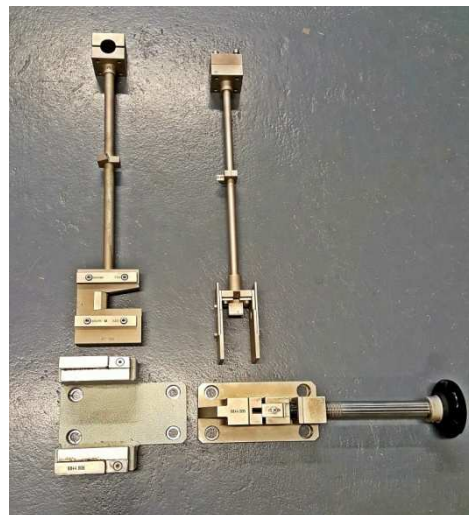


Figura 6-8 Pèndols impacte

### 6.2.8 Màquina universal d'assajos

S'ha utilitzat per realitzar els assaigs de les propietats de tracció i flexió. L'equip utilitzat ha estat el DTC-10 subministrat per l'empresa IDM test (Sant Sebastià, Espanya).

Les característiques tècniques de la màquina universal d'assajos DTC són:

- Velocitat de desplaçament: 0,2-750 mm/min
- Resolució: 0,004%
- Màxima càrrega que pot suportar: 10.000 N

Aquest equip té muntada una cèl·lula de carrega que pot suportar una força màxima de 5000N.

A la màquina universal se li han acoblat unes mordaces, o un suport i un punxó, que han permès l'assaig a tracció i flexió, respectivament. S'ha utilitzat un extensòmetre per mesurar el mòdul de Young. Aquest ha sigut fabricat per l'empresa Walterbai ag (Lohningen, Suïssa).

El registre i tractament de dades s'ha realitzat en un ordinador equipat amb el programa Registra III.



Figura 6-9 Màquina universal d'assajos



### 6.2.9 Plastòmetre

S'ha utilitzat per realitzar el càlcul de l'índex de fluïdesa dels materials. Ha sigut subministrat per la casa CEAST (Barcelona, Espanya).

L'equip consta d'un cilindre calefactat per dues resistències independents on es carrega i escalfa la mescla, un capil·lar estandarditzat, un pistó (marcat segons normativa) que empeny el material carregat i un joc de peses que apliquen pressió sobre el material.



Figura 6-10 Plastòmetre (MFI)

### 6.2.10 Termobalança analítica

El model de balança utilitzada ha sigut TGA/DSC1 que ha sigut subministrada per Mettler Toledo (L'Hospitalet de Llobregat, Espanya) i les seves característiques tècniques són les següents:

- Volum màxim de mostra: 900  $\mu$ L
- Temperatura màxima del forn: 1600°C
- Exactitud:  $\pm 0,25^\circ\text{C}$  /  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  (quan es superen els 1100°C)
- Resolució SDTA: 0,005°C

L'aparell consisteix en un forn on es troba la mostra, que al mateix temps està connectada a una balança analítica. Un controlador regula la temperatura del forn i les velocitats d'escalfament. Es mesura el pes i la temperatura de la mostra i es registren per poder-los tractar posteriorment.

Permet estudiar la degradació de diferents materials.



**Figura 6-11: Termobalança analítica**

### 6.2.11 Calorímetre diferencial de rastreig

Per la determinació del calor específic s'ha utilitzat un calorímetre model DSC822e que ha sigut comprat a Mettler Toledo (L'Hospitalet de Llobregat, Espanya). Les seves característiques tècniques són:

- Volum màxim de mostra: 900 $\mu$ L
- Temperatura màxima del forn: 1600 $^{\circ}$ C
- Exactitud:  $\pm 0,25^{\circ}$ C /  $\pm 0,5^{\circ}$ C (quan es superen els 1100 $^{\circ}$ C)
- Resolució SDTA: 0,005 $^{\circ}$ C

L'equip consta d'una base ceràmica on es col·loquen dues capsules d'alumini, una omplerta amb mostra i una referència. Hi ha dos termoparells que controlen la temperatura a cada càpsula per anar calculant la variació de temperatura entre la mostra i la referència.



**Figura 6-12 Calorímetre diferencial de rastreig**

### 6.2.12 Analitzador d'humitat

L'analitzador d'humitat consisteix en una balança analítica dotada amb una resistència la qual aporta calor i permet determinar el grau de sequedat d'una pasta de fibra determinada.

L'equip utilitzat ha sigut el model de balança MA35M fabricat per Sartorius AG (Goettingen, Alemanya).



Figura 6-13 Analitzador d'humitat

### 6.2.13 Morfi

L'equip Morfi utilitzat s'encarrega d'analitzar les característiques morfològiques de les fibres i ofereix la seva distribució per mides mesurant la longitud i diàmetres projectats d'una suspensió de fibres. L'equip ha sigut subministrat per IDM. El fabricant es Techpap SAS (Grenoble, França).



Figura 6-14 Morfi

### 6.2.14 Equip d'anàlisi dinàmica mecànica

L'equip és subministrat per Mettler Toledo (L'Hospitalet de Llobregat, Espanya) es tracta del model DMA/SDTA 861. Les seves característiques tècniques són:

- Rang de temperatures: -30/160°C
- Resolució tècnica: 0,003°C
- Exactitud: 0,5°C
- Rang de freqüències de 0,001 a 300 Hz
- Resolució tècnica:  $10^{-6}$  Hz
- Freqüència: 1Hz

L'equip consisteix en un forn dins del qual es situa un sensor de desplaçament i un sistema d'accionament que mesura la força que s'exerceix sobre la mostra. La temperatura i la velocitat d'escalfament es mesuren a través d'un regulador de temperatura.

Permet assajar les mostres mitjançant diferents mètodes mecànics. En aquest projecte s'ha utilitzat la flexió *dual cantilever*.



**Figura 6-15 Equip d'anàlisi dinàmica mecànica**

### **6.2.15 Microscopi electrònic de rastreig**

El microscopi electrònic de rastreig (SEM) s'ha utilitzat per tal d'observar fenòmens lligats a la qualitat de la interfase i de la dispersió del reforç. S'han observat les provetes assajades a tracció dutes a tractament. L'equip utilitzat ha sigut subministrat per Zeiss. El model es el DSM-960a. Les característiques tècniques són:

- Voltatge d'acceleració: de 1000V a 30000V
- Amplificació: de 10 a 30.000 augments
- Resolució aproximada: 70 A



Figura 6-16 Microscopi electrònic de rastreig

## 6.3 MÈTODES

### 6.3.1 Preparació de la fibra

#### *Trituració*

Per a poder procedir a realitzar el blanqueig de les fibres i poder-les mesclar, és necessari triturar-la. S'utilitza el molí de fibres amb aquest objecte.

#### *Blanqueig*

Per al procés de deslignificació s'ha fet servir un reactor en el qual s'ha afegit la fibra de jute, aigua i hipoclorit sòdic. Les condicions del procés han estat les següents:

- Temperatura: 70°C.
- Temps: Depenent de l'etapa que s'hagi de realitzar. Una etapa correspon a una hora.
- Consistència de la fibra: 10%.
- Consistència hipoclorit sòdic: 8% sobre la quantitat de fibra.
- Concentració hipoclorit sòdic: 7,5 ppm.

#### *Assecat*

Una vegada blanquejades, s'han assecat durant 48 hores a l'estufa a 80°C abans de procedir al mesclat.

### **6.3.2 Obtenció dels materials compostos**

Per obtenir els materials compostos s'ha utilitzat el mesclador cinètic d'alta intensitat (Gelimat).

El mesclador cinètic d'alta intensitat es capaç de processar quantitats compreses entre els 1000g i els 1200g, de material. El procediment operatiu es detalla a continuació:

S'obre la comporta de càrrega del material i es tanca la comporta de descàrrega d'aquest. Amb el motor obert i funcionant a unes 300 rpm, es carrega el material a través de la tremuja d'alimentació. Aquest és conduit a la cambra de mescla gràcies a l'eix vis sens fi de la màquina. S'introdueix primer la fibra i a continuació la matriu.

Quan la totalitat del material es troba a la cambra de mescla, es tanca la comporta d'alimentació per evitar pèrdues per aquesta zona.

S'augmenten les revolucions del motor fins a 2500 rpm. La fricció que genera l'alta velocitat de gir de l'eix fa que la temperatura a la cambra de mescla augmenti fins assolir la temperatura de fusió de la matriu que humectarà el reforç obtenint la mescla desitjada.

S'observa el moment en el que la mescla finalitza quan es produeix un pic de potència de la màquina. En aquest moment s'ha d'obrir la comporta de descàrrega i baixar les revolucions de l'eix al mínim. D'altra forma es corre el risc de que les altres temperatures degradin el material.

### **6.3.3 Obtenció de la gransa**

El material compost obtingut en el mesclador cinètic d'alta velocitat, s'ha triturat en el molí de ganivetes per tal d'obtenir la gransa en les dimensions desitjades per poder injectar-lo posteriorment. El molí es neteja després de cada procés de triturat, per així reduir el risc de contaminació entre diferents materials.

La gransa que s'obté al molí s'ha deixat assecar a l'estufa per tal d'extreure la humitat i evitar problemes durant la injecció.

### **6.3.4 Obtenció de les provetes normalitzades**

La gransa obtinguda s'ha introduït a la tremuja de la injectora i es transportada a través de l'eix a les diferents zones d'escalfament. El material es plastificat en el propi eix degut als esforços de cisalla i a la calefacció de les resistències. Una vegada el material s'ha plastificat i acumulat a l'interior del capçal de la injectora, el vis sens fi empeny el material dintre del motlle. Es controlarà la pressió per tal d'obtenir les diferents provetes normalitzades.

Un cop injectades, les provetes són condicionades durant 48h a la cambra climàtica a 23°C i 50% d'humitat, segons marca la norma ASTM D618.

Quan han passat aquestes 48h, es mesura l'ample i el gruix de les provetes obtingudes per tal de poder avaluar els paràmetres mecànics d'aquestes.

### **6.3.5 Extracció de les fibres del material compost per l'anàlisi morfològic**

S'extreu la matriu per tal de recuperar les fibres un cop les provetes han estat assajades per tal de comprovar l'efecte de l'extrusió i transformació de les fibres. Així mateix la dispersió de les fibres extretes de les provetes seran utilitzades per fer la modelització de Kelly-Tyson.

Un cop assajades les provetes, se'n tritura una de cada material i es procedeix a l'extracció mitjançant un equip d'extracció sohxlet.

### **6.3.6 Anàlisi morfològic de les fibres**

Aquest anàlisi morfològic es duu a terme a l'equip Morfi mostrat anteriorment en la Figura 6-14. L'equip mesura el diàmetre i la longitud d'un total de 20.000 fibres mitjançant una lent. A partir d'aquestes dades, es calculen valors estadístics de longitud i diàmetre.

Quan es tenen fibres curtes, es prepara una suspensió amb una concentració de 25 mg/L que haurà de ser compresa en un volum de 1L.

S'utilitza aigua destil·lada en tot moment per tal d'evitar incrustacions en la paret del tub que recorre la suspensió dins l'aparell. Es realitza l'assaig per quadruplicat per assegurar la repetibilitat en els resultats obtinguts.

### **6.3.7 Assaig de tracció**

S'assagen les provetes a tracció per tal de conèixer la resistència màxima i el mòdul elàstic dels materials quan són sotmesos a aquests esforços.

L'equip mesurarà la força que aplica en cada punt del desplaçament. No obstant, la força depèn de les dimensions de cada proveta. Per evitar la influència de la geometria, la força s'expressa per unitat de superfície (MPa).

S'utilitza el programa informàtic *Registra III* per registrar els assaigs.

La metodologia utilitzada per dur a terme aquests assaig segueix la norma ISO 527-1:2000.

Els paràmetres determinats en aquest assaig són

- Mòdul de Young.
- Resistència màxima.
- Deformació en el punt de força màxima.

L'obtenció del mòdul de Young s'ha dut a terme aplicant la Llei de Hook. Com s'està treballant en la zona elàstica es pot aplicar la relació lineal entre la deformació i l'esforç:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Eq. 6-1}$$

Essent "E" el mòdul de Young, " $\sigma$ " l'esforç i " $\varepsilon$ " la deformació.

L'esforç i la deformació venen determinats per les equacions següents:

On " $\Delta L$ " és l'increment de longitud, " $L_0$ " la longitud inicial, "F" la força i "A" la secció de la proveta.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Eq. 6-2}$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. 6-3}$$

### *Determinació del mòdul de Young*

El mòdul d'elasticitat es determina a partir del pendent de la gràfica esforç deformació. El pendent s'ha mesurat entre un 0,05 i 0,25% de deformació, tal i com diu la norma. S'ha utilitzat un extensòmetre per tal d'augmentar la precisió de la mesura de la deformació. Aquest extensòmetre s'ha col·locat subjecte a la proveta de tal manera que quedi a la meitat d'aquesta. Així mateix, la proveta també es troba presa per les dues mordaces de tracció.

### *Determinació de la resistència màxima i la deformació a la força màxima*

En aquest assaig es treballa sense extensòmetre. El procediment és semblant a la determinació del mòdul de Young. Es col·loca la proveta entre les mordaces de tal manera que la distància entre aquestes sigui de 115 mm. En aquest cas no hi ha un límit d'elongació ja que la proveta s'estira fins que trenca. Aquest fet permet arribar al valor màxim de resistència de la proveta assajada.



S'obté una corba on es poden apreciar dues zones diferenciades: en primer lloc s'observa la zona elàstica, on el material pot recuperar la seva forma inicial. En la segona zona es troba la zona plàstica, on la deformació aplicada és permanent.

### 6.3.8 Assaig de flexió

Es fa servir el mateix equip (dinamòmetre) però es substitueixen les mordaces de tracció per un suport i un punxó amb punta arrodonida.

La proveta es col·loca sobre el suport de manera que el punxó aplica una força en sentit descendent en el centre de la proveta. La velocitat d'assaig és constant de 2mm/min.

L'assaig de flexió ha sigut realitzat seguint la norma ISO 178.

Els paràmetres determinats en aquest assaig són:

- Resistència màxima.
- Mòdul elàstic.
- Deformació màxima.

La resistència a flexió s'expressa segons l'equació:

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2} \quad \text{Eq. 6-4}$$

Essent:  $\sigma_F$  la resistència màxima a flexió, "F" la força màxima per trencar, "L" la distància entre els dos punts de suport de la proveta, "w" és l'ample de la proveta, "h" l'espessor de la proveta.

El càlcul del mòdul de flexió es troba a partir de l'equació següent:

$$E_F = \frac{L^3 \cdot F}{4 \cdot w \cdot h^3 \cdot \delta} \quad \text{Eq. 6-5}$$

On:  $E_F$  és el mòdul elàstic i  $\delta$  és la deflexió o fletxa de la proveta quan s'aplica una força F.

S'utilitza el mateix programa *Registra III*, el qual registra i tracta les dades per tal de mostrar els paràmetres desitjats.

### 6.3.9 Assaig d'impacte

Amb aquest assaig es pot determinar el comportament de diferents material al aplicar una força a elevada velocitat.

S'ha utilitzat la metodologia *Charpy* per als assaigs d'impacte:

- *Charpy*: segons norma ISO179

El procediment que s'ha fet servir s'explica a continuació: s'ha verificat que l'equip estigués correctament calibrat, s'ha entrat les dimensions de la proveta a assajar. S'ha col·locat la proveta en el suport i s'ha deixat anar el martell que la colpeja i la trenca.

La proveta absorbeix energia en rebre el impacte. La diferència entre les energies potencials del martell abans i després de l'impacta correspondrà a l'energia absorbida per la proveta en l'impacta. L'equip utilitzat ofereix els resultats a la pantalla.

S'assagen deu provetes seguint la metodologia *Charpy*, de les quals, cinc havien estat entallades prèviament tal i com diu la normativa. L'energia absorbida per l'impacte s'expressa en  $\text{KJ} / \text{m}^2$ .

### 6.3.10 Avaluació de l'índex de fluïdesa de la mescla (MFI)

Per a l'avaluació del "*Melt flow index*" (MFI), s'utilitza el plastòmetre. En primer lloc s'ha esperat a que l'equip assoleixi la temperatura desitjada. Posteriorment, s'ha col·locat un pistó amb una càrrega coneguda a la part superior del cilindre que empeny el material a través del capil·lar fins a l'exterior.

Les condicions de treball són:

- Temperatura: 210°C
- Càrrega: 2,16 Kg

El procediment es realitza tres vegades per a cada material compost per obtenir un valor mitjà de l'índex de fluïdesa.

### 6.3.11 Anàlisi dinàmic mecànic

Aquest anàlisi permet determinar les propietats mecàniques i de dissipació d'energia del material a mesura que és escalfat. L'equip va oscil·lant per tal d'obtenir dades del mòdul d'emmagatzematge, de pèrdues, complex i del factor de pèrdues ( $\tan\delta$ ).

Els utillatges que s'han fet servir per tal de poder dur a terme aquest anàlisi mecànic han sigut els de flexió biempotrada. Aquest s utillatges consisteixen en un punxó que aplica una força sobre la proveta que es troba doblement subjecta a un suport. Aquest presenta unes rosques per fixar els extrems de les provetes.

Una vegada s'ha col·locat correctament la mostra, es tanca el forn i s'executa l'assaig amb les condicions detallades a continuació:

- S'exerceix una precàrrega de 3N. Aquest és el punt de partida de l'assaig. S'ha d'assegurar que hi hagi contacte entre el punxó i la mostra en tot moment.
- L'equip controla el desplaçament màxim per força i amplitud, de manera que si s'arriba a un dels límits establerts, canviarà de sentit. D'aquesta manera s'eviten desplaçaments i forces excessives. Els límits establerts són 2N i 30µm.
- Els cicles s'han realitzat a una freqüència de 1Hz.
- S'han escalfat a una velocitat de 3°C/min. El rang de temperatures de treball ha estat de -30 a 120°C.
- S'ha treballat amb una atmosfera d'aire ja que la cambra presenta un gran volum i dificulta la bona generació d'una atmosfera inert i perquè les temperatures de treball no presenten perill per la degradació o oxidació del material.

### 6.3.12 Anàlisi microscòpic

Per tal d'observar la fractura de la proveta a nivell microscòpic s'ha realitzat una observació amb microscopi electrònic de rastreig. Es tapa la fractura per tal d'evitar contaminacions. Es talla un tros de proveta proper a la fractura i es col·loca en el suport del microscopi. S'utilitza cola per fixar la mostra al suport. La cola és impregnada amb una pintura que conté partícules de plata que assegurin la conductivitat elèctrica de la mostra al suport.

Tot seguit, la mostra es recobreix d'or amb un recobridor *sputter* que irradia el metall pesat amb àtoms d'or. S'utilitza com a metall pesant l'or perquè presenta una bona sortida d'electrons secundaris. Per últim, es col·loquen les mostres en el microscopi electrònic de rastreig (SEM), es realitza el buit a la cambra i es procedeix a l'observació.

## 7 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En general es pot afirmar que les propietats físico-mecàniques d'un material compost depenen de les característiques de la matriu i del reforç que el componen, així com el seu percentatge en pes (w/w) o fracció en volum (v/v). La resistència intrínseca del reforç (quan es troba a l'interior de la matriu) i la relació d'aspecte, és a dir, la longitud dividida pel diàmetre, són les característiques més importants del reforç. Addicionalment, és molt important el grau de dispersió a l'interior de la matriu i, el més clau de tots, la qualitat de la interfase, coneguda a la bibliografia com *interfacial shear strenght* (IFSS).

### 7.1 CARACTERITZACIÓ PLA

S'ha caracteritzat el PLA i s'ha comparat amb els valors donats per la fitxa tècnica (Taula 6-1) i amb el PP.

#### 7.1.1 Densitat

La densitat mesurada experimentalment ha estat de 1,263 g/cc. Aquest resultat és similar al proporcionat per la fulla tècnica. La petita desviació podria ser donada per errors experimentals. A més, aquesta propietat és susceptible a variacions degut a la dependència que té amb la cristal·linitat. Fent referència a la Taula 6-1 a l'apartat de materials, s'observa com el PP presenta una densitat menor. El PLA té una densitat de 1,24 g/cc mentre que la del PP és de 0,902 g/cc.

#### 7.1.2 Espectroscòpia d'infraroig

A la Taula 7-1 es presenten els principals pics d'absorció de llum infraroja del PLA. S'ha realitzat aquest assaig per tal de comprovar la estructura química d'aquest material.

Taula 7-1 Resultats FTIR del PLA

Número d'ona (cm <sup>-1</sup> )	Vibració d'enllaç
2994,65 ; 2944,64	" <i>Stretching</i> " C-H (alifàtics)
1746,66	" <i>Stretching</i> " C=O
1494,74	Flexió CH <sub>3</sub> (asimètric)
1382	Flexió CH <sub>3</sub> (simètric)
1180,13	Agrupació " <i>Stretching</i> " C-O-C (ester)

Com s'observa el PLA presenta bandes d'absorció degudes als enllaços C-H alifàtics. També es troben bandes a flexions del grup metil, al *stretching* (estirament) de grups carbonils i a grups esters. Aquests resultats obtinguts concorden amb l'estructura molecular de la unitat repetitiva del PLA. També cal dir que no s'observen absorbàncies degudes als grups hidroxils a final de cadena, pot ser causa de la seva relativa baixa presència en comparació amb la resta.

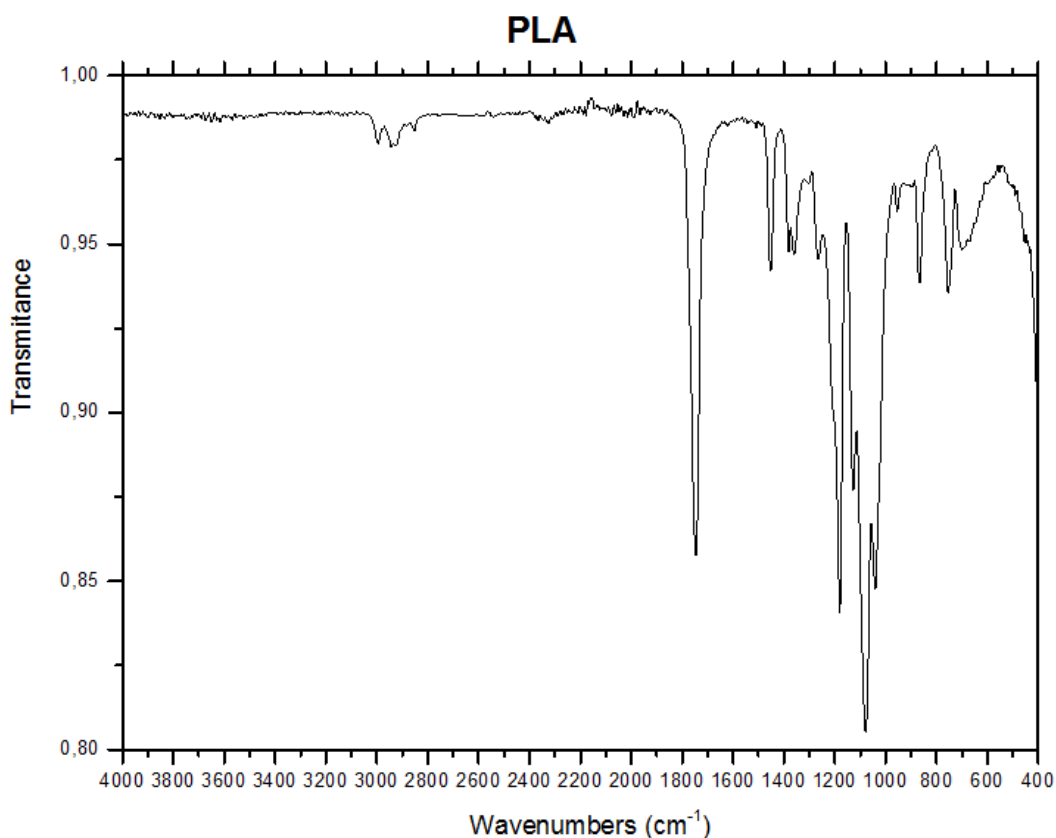


Figura 7-1 Espectroscòpia d'infraroig del PLA

### 7.1.3 MFI

El resultat de MFI obtingut experimentalment ha estat de 84,6 g/10 min mentre que el de la fitxa tècnica és de 80 g/10 min. El valor experimental es proper al proporcionat per la fitxa. Al comparar el MFI del PLA proporcionat amb el d'un PP destinat a ser transformat per injecció es pot veure que és notablement inferior, amb valors de MFI al voltant dels 35 g/10 min.

### 7.1.4 Propietats mecàniques

A la Taula 7-2 i Taula 7-3 es presenten les propietats mecàniques del PLA obtingudes a tracció, flexió i impacte.

Taula 7-2 Propietats mecàniques a tracció del PLA

Propietats a Tracció		
$\sigma_t^m$ (MPa)	$E_t^m$ (GPa)	$\epsilon_t$ (%)
49,85	3,34	2,33

Taula 7-3 Propietats mecàniques a flexió i impacte del PLA

Propietats a Flexió		Impacte
$\sigma_f^m$ (MPa)	$E_f^m$ (GPa)	Izod (J/m)
74,02	2,56	28,65

La resistència màxima a tracció indicada a la fitxa tècnica és de 62 MPa. Es tracta d'un valor superior a l'obtingut experimentalment de 49,85 MPa. Al comparar aquests valors amb la resistència màxima a tracció del PP es veu que aquesta suposa la meitat de la del PLA, tenint un valor de 30MPa.

L'allargament a l'assaig a tracció també presenta canvis significatius ja que la fitxa tècnica facilita un valor de 3,50% mentre que experimentalment s'ha trobat un valor de 2,33%. En aquest cas el PP supera al PLA tenint una deformació del 50%.

El PLA presenta una major rigidesa respecte el PP degut a la seva estructura molecular.

Pel que respecta als resultats a flexió, la fitxa tècnica només ofereix el valor de la resistència màxima a flexió. Aquesta és de 108 MPa, considerablement superior a la que s'ha trobat experimentalment, que és de 74,02 MPa.

En la resiliència del material, el fabricant indica un valor de 16 J/m per l'assaig *Izod*. En els resultats experimentals aquest valor és de 28,65 J/m.

Els resultats de resistència a tracció són inferiors al de la fitxa tècnica mentre que els de la resiliència són superiors. Aquest fet pot indicar que el material utilitzat consta d'una major mobilitat molecular, la qual cosa li proporciona una major absorció d'energia en l'assaig d'impacte *Izod*, i per contra, una resistència mecànica inferior a l'assaig a tracció.

## 7.2 CARACTERITZACIÓ JUTE

Es determina la composició de la fibra de jute utilitzada en aquest projecte una vegada tallada. La caracterització general de les fibres inclou la quantificació de les principals fraccions: holocel·lulosa, lignina, extraïbles totals i material hidrosoluble. A la Taula 7-4 es mostra la composició dels principals constituents de la fibra de jute.

Taula 7-4 Composició general (%) dels principals components de la fibra de jute

Fibra	Holocel·lulosa	Hidrosolubles	Lignina Klason	Lignina àcid - soluble	Extraïbles liofílics
Jute	81,6	1,0	13,3	2,8	0,4

La fibra de jute estudiada en aquest projecte, s'ha tallat amb un molí de ganivetes a una longitud nominal de 5 mm. En general, es pot afirmar que un cop processada la fibra per extrusió i injecció, la seva longitud mitja a l'interior del material compost és inferior de la longitud inicial.

### 7.2.1 Espectroscòpia d'infraroig

A la Figura 7-2 es presenta la comparativa de l'espectroscòpia d'infraroig de la fibra de jute deslignificada i sense deslignificar. Es poden veure els principals pics d'absorció de llum infraroja de la fibra. S'ha realitzat aquest assaig per tal de comprovar la estructura química d'aquest material.

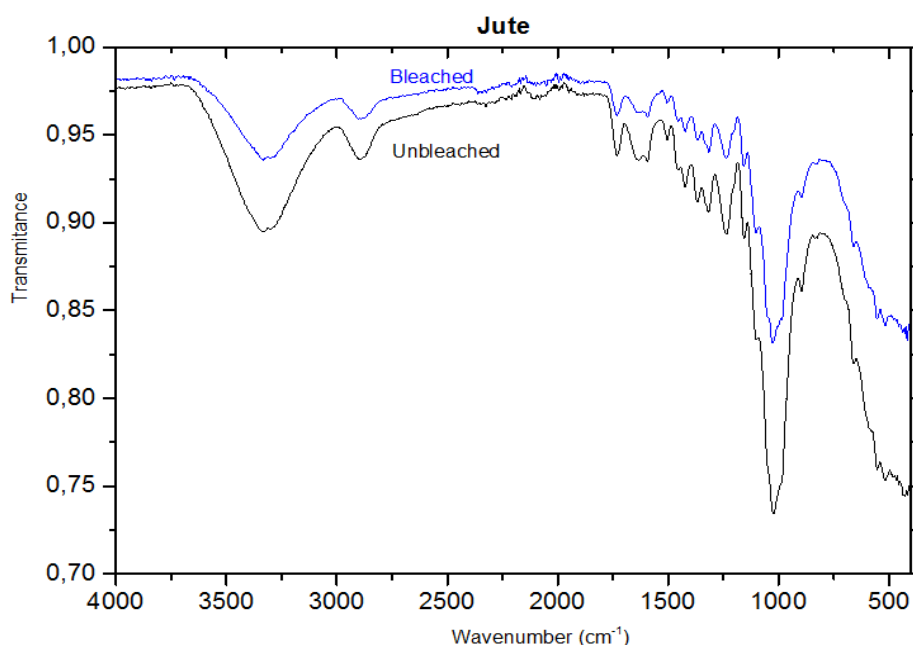


Figura 7-2 Comparativa de la espectroscòpia d'infraroig de la fibra de jute sense deslignificar i deslignificada

A la figura anterior es pot veure com no hi ha una gran diferència entre la fibra de jute amb lignina i la fibra que ha patit el procés de deslignificació. La única diferència que es podria comentar és deguda a l'absorció de l'aigua que ha agafat el grup O-H. També es pot veure com els pics associats a la lignina (1500-1600) s'han reduït però encara es poden apreciar.

### 7.3 CARACTERITZACIÓ MATERIAL COMPOST

S'han fabricat els materials compostos utilitzant el mesclador cinètic d'alta intensitat (Gelimat). Una vegada obtinguda la barreja, el material s'ha triturat amb el molí de ganivetes per obtenir la gransa per a la posterior injecció en un motlle de provetes normalitzades.

Una vegada obtingudes les provetes normalitzades es posen 48 hores a la cambra climàtica per tal de condicionar-les. Una vegada condicionades, ja es poden realitzar els assaigs mecànics, tèrmics i la morfologia de la fractura a partir de l'anàlisi amb microscopi electrònic de rastreig.

El diagrama de flux de la figura 7-3 descriu d'una forma simplificada les etapes del procés. Tal com s'ha descrit a l'apartat de materials i mètodes.

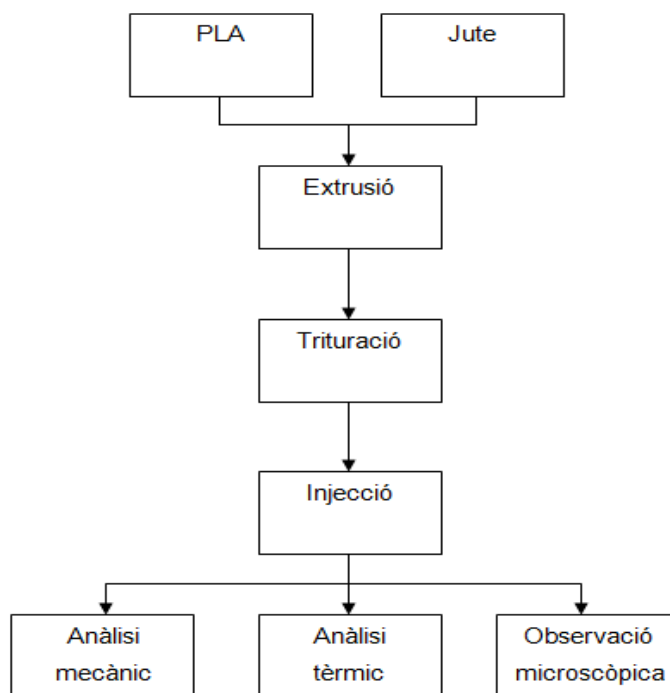


Figura 7-3 Diagrama del procés per a la fabricació i caracterització dels materials compostos de PLA i jute



### 7.3.1 Propietats de fluïdesa

Les condicions utilitzades en l'assaig de fluïdesa dels materials compostos han estat 210°C i 2,16Kg, igual que en el cas de la matriu. Els resultats obtinguts són el promig de tres assaigs.

Taula 7-5 Evolució de la fluïdesa en funció del número kappa

Kappa	g/10min
PLA	
-	84,58 (5,31)
PLA+30%jute	
40,32	51,30 (3,23)
7,73	45,50 (4,15)

La incorporació del reforç fa disminuir significativament la fluïdesa del material extrudit respecte la fluïdesa inicial de la matriu ja que s'està reduint la quantitat de material més fluït (PLA). D'altra banda es constata una diferència, no tant significativa com l'anterior, entre el material extruït amb un kappa de 40 respecte el de kappa de 7,73. Probablement, això es degut a les diferències en la interacció de la fibra bruta de jute respecte la fibra molt deslignificada. Els materials compostos reforçats amb el jute que presenten un kappa de 40 presenten menys interacció entre el reforç i la matriu degut als impediments que ofereix la lignina. Mentre que per a un kappa de 7,73, es presenten majors interaccions.

### 7.3.2 PROPIETATS A TRACCIÓ DELS MATERIALS COMPOSTS DE PLA I JUTE

#### Anàlisi macromecànic de les propietats a tracció

A la Taula 7-6 es mostren les propietats a tracció dels materials compostos fabricats a partir de PLA i Jute amb un percentatge en pes del 30%, en funció de la quantitat de lignina que conté el reforç, la qual ve expressada mitjançant el numero Kappa de la fibra. S'expressa el valor mitjà dels valors obtinguts de l'assaig de deu provetes, complint la normativa ISO 527-1:2000.

Taula 7-6- Propietats a tracció dels materials compostos de PLA i Jute

Kappa	% (w/w)	$\rho^C$ (g/m <sup>3</sup> )	$V^F$	$\sigma_t^C$ (MPa)	$\epsilon_t^C$ (%)	$\sigma_t^{m*}$ (MPa)	$U_t$ (KJ/m <sup>3</sup> )
PLA							
-	-	1,26	-	49,85 (1,54)	2,33 (0,17)	51,05	599,32
PLA+30%jute							
40,32	30	1,33	0,262	54,7 (2,75)	1,70 (0,05)	40,05	552,3
20,05	30	1,33	0,262	68,6 (0,54)	2,11 (0,06)	47,41	844,6
14,83	30	1,33	0,262	70 (0,84)	2,03 (0,08)	46,05	818,50
7,73	30	1,33	0,262	72,9 (1,08)	2,06 (0,1)	46,55	849,6
2,10	30	1,33	0,262	71,7 (1,53)	2,06 (0,11)	46,55	844

Com es pot observar, a través dels diferents processos de deslignificació, el contingut en lignina (número kappa) varia sensiblement. Cal recordar que el % (w/w) i el % en volum són constants i que la fracció volumètrica ( $V^F$ ) ha estat calculat a partir del valor mitjà de la densitat dels compostos estudiats. D'altra part també s'ha determinat la densitat de les fibres de jute, tenint en compte la densitat de la matriu de PLA i la del *composite*. La densitat de la fibra de jute ha resultat en un promig de 1,53 g/cm<sup>3</sup>. Dels assaigs a tracció de les provetes obtingudes s'obté la resistència màxima a tracció ( $\sigma_t^C$ ), la deformació en el punt de resistència màxima ( $\epsilon_t^C$ ) i la tenacitat ( $U_t$ ). Pel que fa a la resistència de la matriu en el punt de ruptura del material compost ( $\sigma_t^{m*}$ ) s'ha obtingut a partir del polinomi obtingut de la gràfica esforç-deformació de la matriu ( $\sigma_t^m$ ) en funció de la deformació.

A continuació es mostra la corba del PLA a partir del qual s'ha obtingut el polinomi:

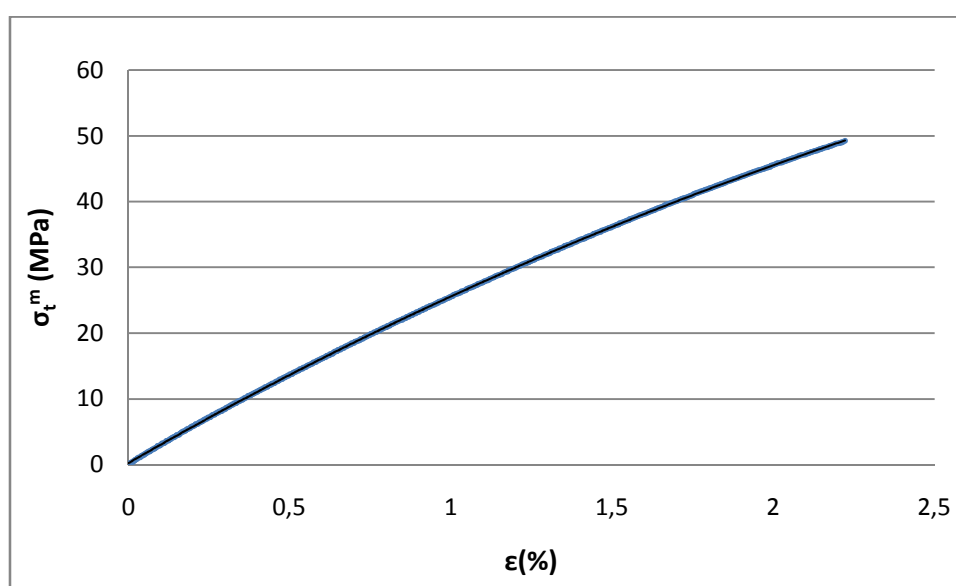


Figura 7-4 Corba esforç-deformació de la resistència a tracció del PLA

Es mostra la regressió de l'anterior corba.

$$\sigma_t^{m*} = 0,150\epsilon^3 - 3,152\epsilon^2 + 28,35\epsilon + 0,229 \quad \text{Eq. 7-1}$$

Els valors de  $\sigma_t^{m*}$  de la Taula 7-6 fan referència a les resistències mecàniques de la matriu en el punt de trencament del material compost corresponent. La determinació d'aquesta s'efectua a partir de la corba esforç-deformació de la matriu sense reforç.

Per conèixer la  $\sigma_t^{m*}$  de cada material compost, es substitueix la deformació de trencament de cada un d'ells a l'equació anterior.

Els valors de tenacitat donats a la Taula 7-6 s'han obtingut a partir de l'àrea sota la corba esforç-deformació de cada material compost estudiat. La tenacitat és l'energia que pot absorbir un material abans de trencar-se.

Tal i com s'aprecia en la Taula 7-6 la tenacitat pateix una petita disminució al afegir el reforç sense tractament previ. Això es deu a que al afegir una fibra a la matriu es disminueix la mobilitat de les molècules, per tant la capacitat d'absorbir energia disminuirà, fent així que la deformació es redueixi i s'obtingui un material menys tenaç. Per contra, al afegir la fibra de jute deslignificada l'àrea sota la corba (tenacitat) es veu augmentada passant d'un valor de 552 a 849 KJ/m<sup>3</sup>, el que suposa un augment del 54,54%.

Com es pot constatar, les propietats mecàniques a tracció presenten variacions en funció del contingut en lignina de la fibra. La variació del contingut en lignina de la fibra s'ha obtingut a partir de successives etapes de blanqueig mitjançant l'aplicació d'un agent oxidant, l'hipoclorit sòdic.

Esquemàticament la Figura 7-5 representa l'estructura i composició química aproximada de les fibres vegetals.

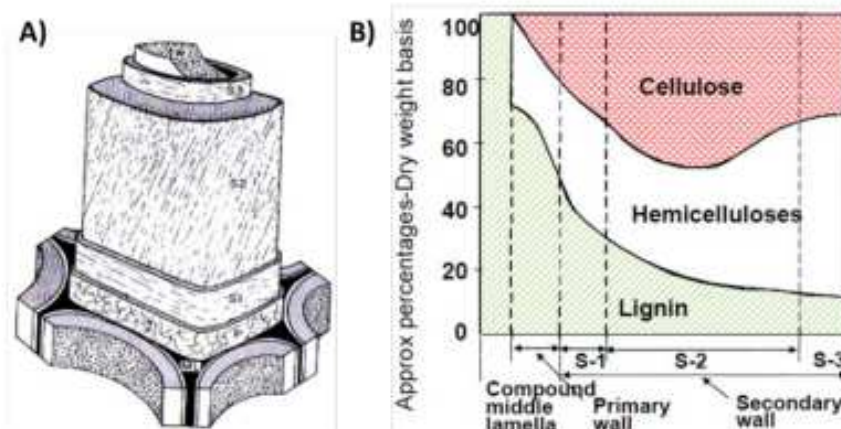


Figura 7-5 Representació de les capes d'una fibra (A) i la seva composició química (B)

A la Figura 7-5(A) es constata que les fibres estan formades per diferents capes: la làmina mitja, la paret primària, la paret secundària a la vegada subdividida en paret primària, secundària i paret terciària. I finalment el lumen, espai buit a l'interior de les fibres. D'altra banda a la Figura 7-5(B) es pot observar com evoluciona aproximadament la composició química de les fibres expressada com a percentatge de cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina. Es constata doncs, que la part exterior de les fibres té com a component principal la lignina i poc contingut en hemicel·luloses i cel·lulosa. L'objectiu del procés de deslignificació mitjançant hipoclorit sòdic és l'eliminació de la lignina de caràcter més aviat hidrofòbic de la superfície de la fibra i així permetre l'interacció directa de la fibra cel·lulòsica amb la matriu.

Tal i com es constata a la figura 7-6, els oxígens, que tenen un parells d'electrons no compartits, presentaran zones de densitat de càrrega negativa. Aquests haurien de permetre l'establiment "d'enllaços" amb les zones de densitat positiva de la superfície de la fibra. Aquestes zones de densitat positiva es generen com a conseqüència de l'estructura polar dels grups hidroxils de la cel·lulosa, hemicel·lulosa, i, inclús de la lignina. Aquesta última sol tenir grups hidroxils en la seva estructura aromàtica. Aquesta situació, en el *composite*, pot generar atraccions dipol-dipol i forces de Van der Waals.

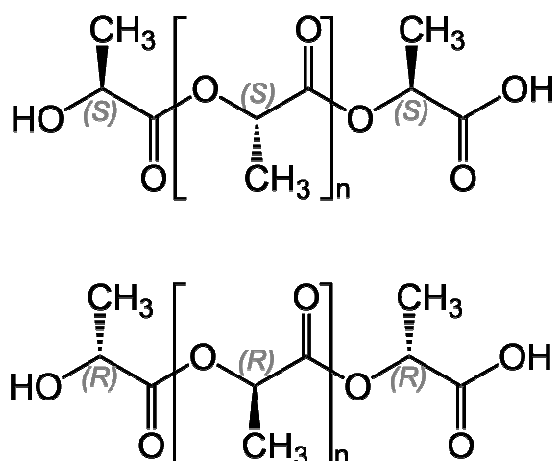


Figura 7-6 Estructura PLA

El resultat del tractament de deslignificació fa que el número kappa passi de 40,32 a 2,10, tal com es mostra a la Taula 7-6. Per tant, es tenen fibres de jute amb una composició química superficial diferenciada.

El número kappa (relacionat amb el contingut en lignina) es pot reduir mitjançant successives etapes de blanqueig o bé amb un procés de cocció. La principal diferència és que la composició química de la fibra en quant a contingut de cel·lulosa i hemicel·lulosa és diferent. En el procés de blanqueig s'utilitza hipoclorit sòdic, el qual principalment ataca la lignina superficial. Per contra, si s'hagués fet servir un procés de cocció amb hidròxid sòdic i antraquinona, a part d'atacar a la lignina, també extrauria cel·luloses i hemicel·luloses, per tant la  $\sigma_t^F$  es pot veure afectada.

A la Figura 7-7 es representa com evoluciona el número kappa segons el procés o etapes de deslignificació.

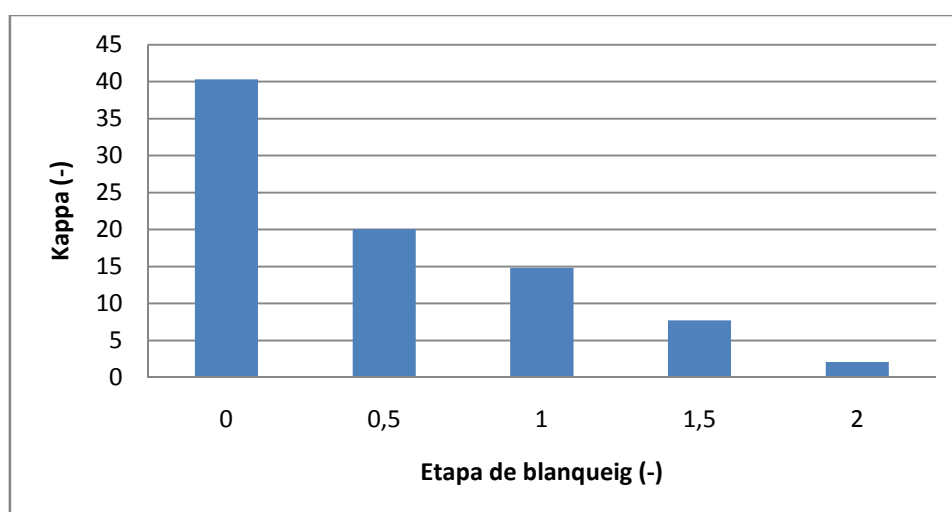


Figura 7-7 Evolució dels kappa segons les etapes de blanqueig per a les fibres de jute

A la figura anterior es pot veure com el kappa disminueix a mesura que s'augmenta la intensitat de blanqueig. Fet que corrobora l'extracció de lignina de la fibra de jute. A l'apartat 6.3.1 ja s'ha explicat quin temps i quina concentració correspon a una etapa. S'observa que quan la fibra és sotmesa a mitja etapa de blanqueig, el número kappa pateix una baixada dràstica passant de 40 a 20. Al continuar blanquejant s'observa una disminució més moderada del número kappa.

La Figura 7-8 reflexa esquemàticament les resistències a tracció obtingudes per als diferents materials compostos de PLA i jute estudiats, així com la contribució de la matriu en cada cas en funció del número kappa.

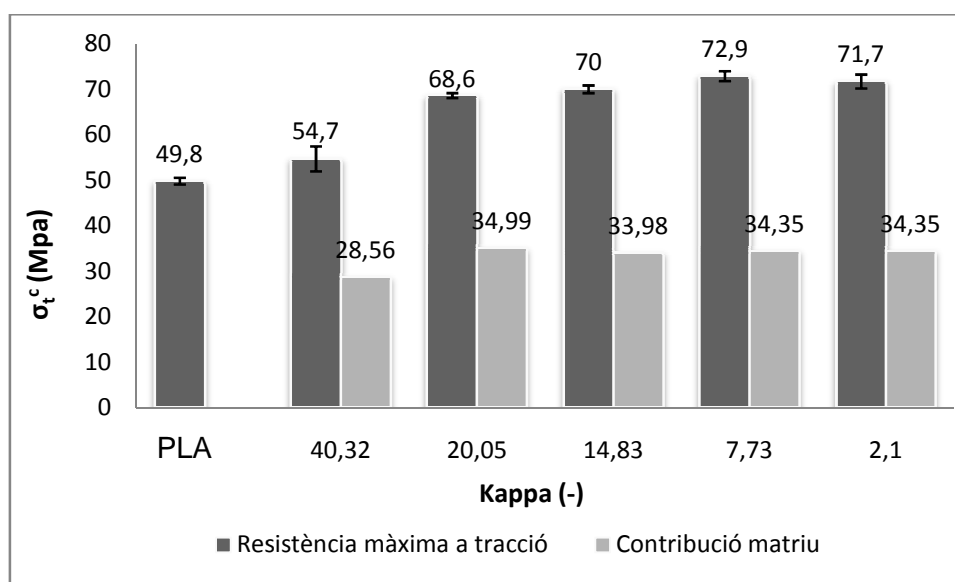


Figura 7-8- Evolució de la resistència màxima a tracció i de la contribució de la matriu respecte els materials compostos de PLA i jute en funció del kappa

Com es pot observar el material compost reforçat amb el jute sense tractar provoca un lleuger augment. Després del primer tractament de blanqueig, l'augment és més significatiu, i progressa moderadament fins a un valor de 72,9. Per finalitzar pateix una petita disminució.

A la figura anterior es pot observar com l'aportació de la matriu al material compost és pràcticament constant. Únicament s'aprecia un augment quan es duu a terme el primer procés de deslignificació. Continuar l'extracció de lignina no aporta un augment de l'aportació de la matriu al material compost. Això podria ser degut a que amb la mitja etapa de deslignificació és on s'augmenta més la deformabilitat del material compost, augmentant d'aquesta manera la  $\sigma_t^{m*}$ , i conseqüentment, l'aportació de la matriu al composite.

Per altra banda si es realitza la diferència entre la resistència màxima de cada compost i la contribució de la matriu s'obté l'aportació que genera el reforç al material compost. A la Figura 7-9 es mostra l'aportació del reforç a la resistència del material compost.

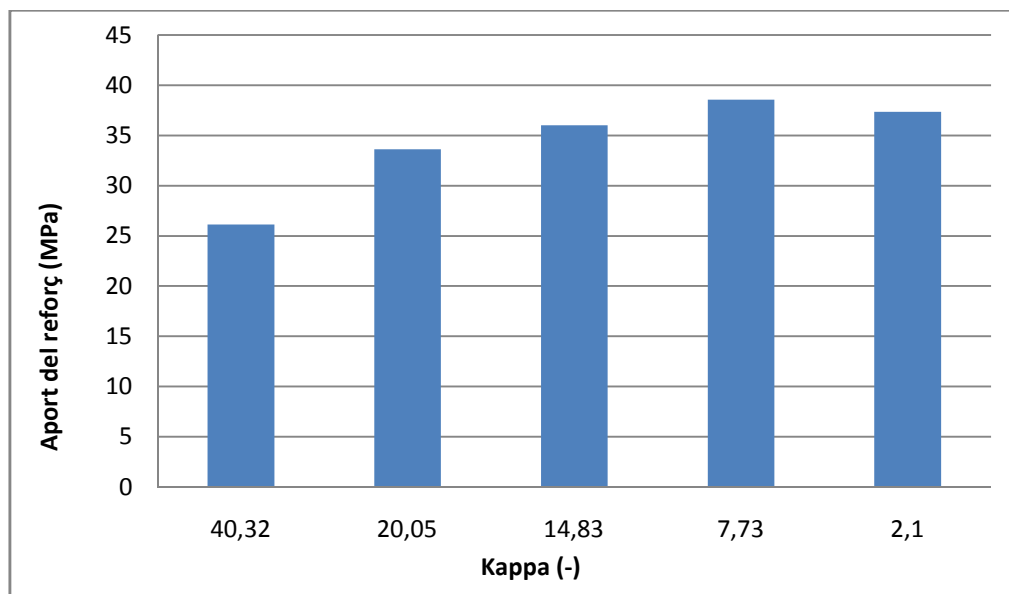
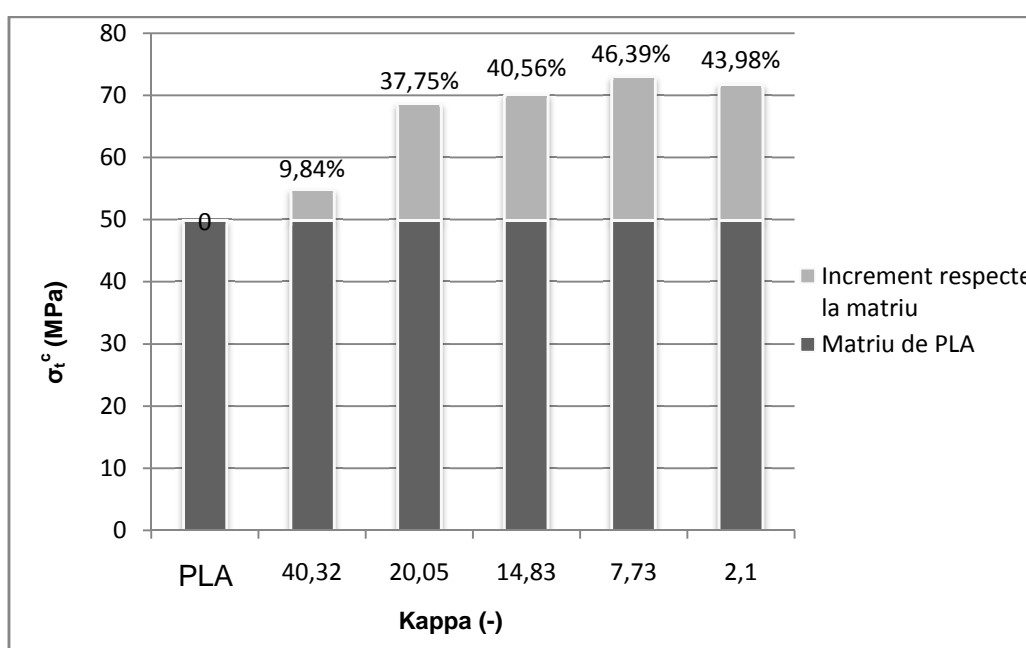


Figura 7-9 Aportació del reforç al material compost en funció del kappa

Es pot observar que a mesura que s'extreu lignina, l'aportació del reforç al material compost augmenta. Aquest resultat corrobora que al extreure la lignina, s'augmenten les interaccions entre PLA i el reforç, fent així una millor interfase del *composite*.

Finalment, a la Figura 7-10 es mostren els increments obtinguts del material compost respecte la matriu.



**Figura 7-10 Evolució dels increments obtinguts per a cada material compost respecte la matriu en funció del número Kappa per als materials compostos de PLA i Jute**

S'observa que quan es formula el compost amb jute sense deslignificar es té un increment de la resistència a tracció molt moderat (9,8%). La mateixa fibra amb un kappa de 20,05, que teòricament presenta una superfície més hidrofílica té un increment de quasi un 38% respecte la matriu. Aquest increment comença a ser significatiu, però la tendència al creixement de la resistència a tracció es modera pels successius graus de deslignificació (14,83 i 7,73) que respecte la matriu representen respectivament un increment del 40 i 46%. Quan s'incrementa el grau de deslignificació (kappa de 2,1) la resistència màxima a tracció disminueix lleugerament, representant un increment del 44% respecte la matriu. Per tant, semblaria que un kappa de l'entorn de 8 seria el que permetria que la composició superficial de la fibra s'avingués millor amb la matriu.

De la Figura 7-10, també cal dir que gràcies al procés de deslignificació el material compost aconsegueix obtenir un augment del 33,3% respecte el material compost sense l'extracció de lignina. Això és degut a que al extreure lignina es deixa al descobert la cel·lulosa i la hemicel·lulosa, i és més fàcil establir interaccions entre la fibra i la matriu.

Si es comparen els valors experimentals obtinguts amb els de la bibliografia de materials compostos de PLA reforçats amb fibres naturals es pot veure com els resultats obtinguts són bastant prometedors. Per exemple, el compost format per PLA i un 20% de pasta mecànica obté una resistència a tracció de 56MPa. El *composite* format per PLA i un 20% de BKSW mostra un valor de resistència de 57MPa. El compost de PLA amb un 20% de BKSW i dos terços de diglyme dona un valor de 64 MPa. I PLA amb un 20% de pasta *fluff* dona un valor de 62 MPa.<sup>16</sup>

Oksman va estudiar materials compostos de PLA reforçats amb un 30% de lli. Aquest compost té una resistència màxima de 53 MPa. Obtenint només un increment del 6%, ja que la seva matriu es trobava als 50MPa. Si es compara amb el *composite* obtingut en aquest projecte, el de Oksman es troba molt per sota.<sup>24</sup>

Per altra banda, Bledzki va estudiar compostos formats per PLA amb un 30% de abacà, obtenint un increment del 17,5% respecte la matriu. També va estudiar *composites* de PLA i un 30% de cel·lulosa sintètica resultant en un increment del 46%.<sup>25</sup>



Com és conegut en cas de bona interfase, l'evolució de la resistència a tracció és lineal en funció del percentatge de reforç. A la gràfica de la Figura 7-11 es reflexa la projecció dels resultats obtinguts al 30% (w/w) i s'ha iterat per tal de comprovar el comportament si es reforçés amb 20, 25, 35 i 40% (w/w). Es limita al 40% perquè la màxima capacitat de reforç del PLA mitjançant transformació per injecció és aquesta.

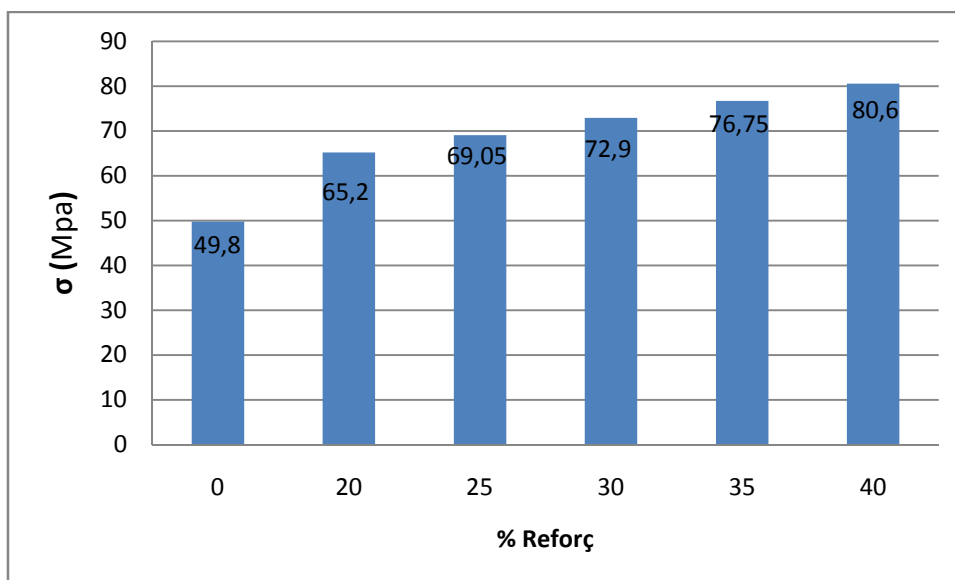


Figura 7-11 Evolució de la resistència a tracció segons el percentatge de reforç dels materials compostos de PLA i jute

Si es compara aquesta projecció amb materials compostos de polipropilè amb fibra de vidre (*sized*) i PP amb fibra de vidre acoblat (MAPP) es constata la competitivitat dels materials compostos de PLA i jute:

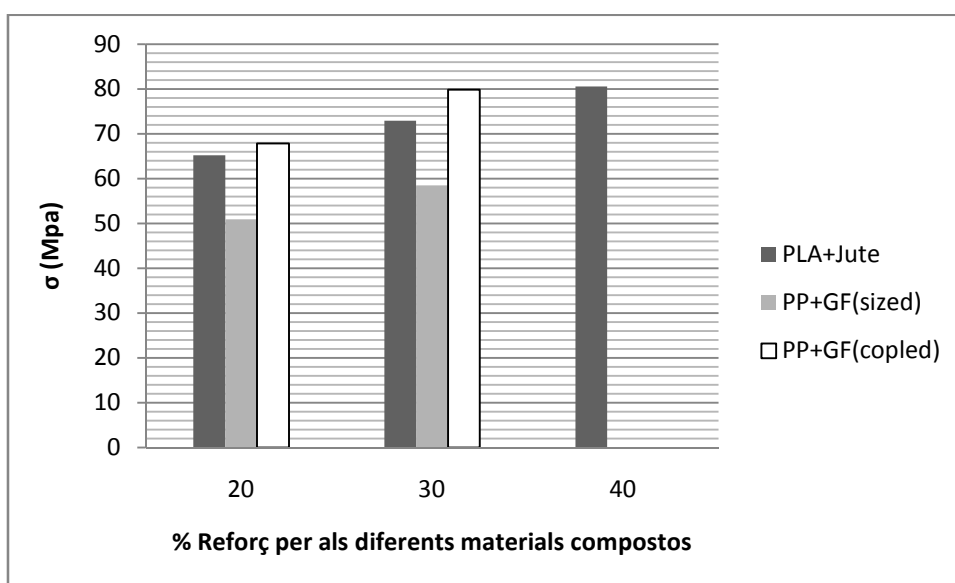


Figura 7-12 Comparativa dels materials compostos de PLA i jute amb els de PP amb GF

Els materials compostos de polipropilè reforçats amb fibres de vidre (GF) són els més utilitzats i incorporen entre un 20 i un 30% de GF. Continguts més elevats de GF fan decreixer la fluïdesa dels materials, fet que dificulta la transformació a més de que comporta un augment considerable de la seva fragilitat.

Els materials compostos de PP reforçats amb un 30% de GF (*sized*) assoleixen valors de 58,50 MPa de resistència màxima a tracció.<sup>26</sup> Aquest valor és un 24,62% inferior a l'obtingut amb un 30% de reforç de fibra de jute blanquejada en la matriu de PLA.

Una estratègia per obtenir interfases de millor qualitat entre la GF i el PP és l'ús d'agents d'acoblaments. *Composites* d'un 30% de PP/GF comptabilitzats amb un 6% d'agent d'acoblament assoleixen valors de 79,85 MPa de resistència màxima a tracció. Aquest valor és només un 9,53% superior al obtingut amb materials compostos de PLA reforçats amb un 30% de jute.

Com es pot veure els resultats obtinguts en aquest apartat són força significatius, comparativament amb els materials de polipropilè reforçats amb fibra de vidre.

A la Figura 7-13 es compara la deformació obtinguda per al compost estudiat en aquest projecte amb els materials compostos de PP i GF, *sized* i *coupled* respectivament.

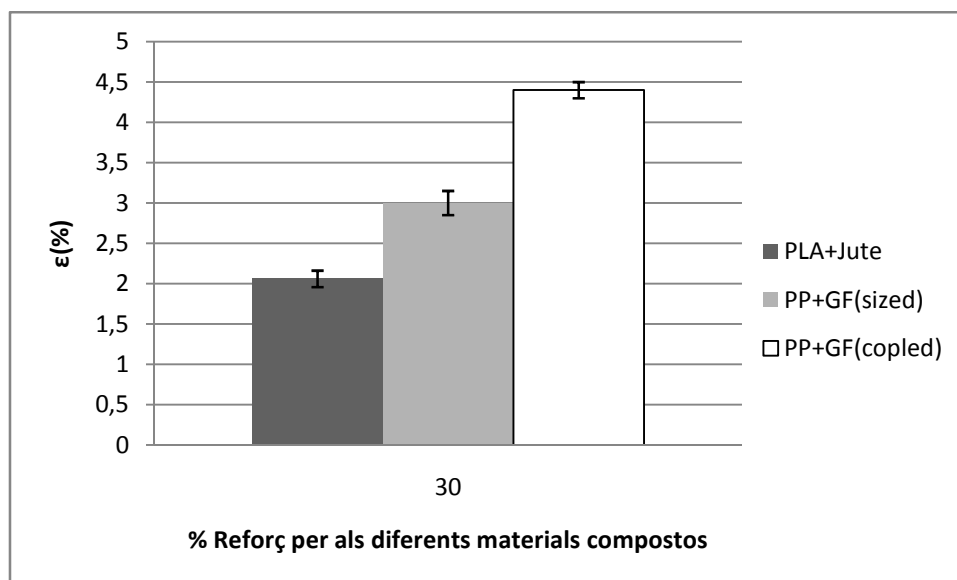


Figura 7-13 Comparativa de la deformació per als compostos de PLA i jute amb els de PP i GF

En el cas de la deformació, tal i com es constata en la figura anterior, si es compara els valors obtinguts per als materials formats per PLA i jute amb els de la GF, es pot veure com s'obté una deformació inferior a la estudiada per Bledzki. En el projecte actual es tenen valors de deformació de 2%, mentre que Bledzki aconseguix un percentatge d'elongació del 3% per a compostos de PP i GF *sized*, i de 4,4% per a *composites* de PP i GF *coupled*.<sup>25</sup>

### Anàlisi micromecànic de la resistència a tracció

S'ha estudiat el comportament micromecànic d'aquests materials utilitzant els resultats mecànics a tracció. L'objectiu d'aquest anàlisi és constatar el comportament micromecànic del material compost mitjançant el model desenvolupat per Kelly i Tyson. L'expressió de Kelly-Tyson es reflexa a la Eq. 7-2:

$$\sigma_t^c = \left( \sum_i \left[ \frac{\tau \cdot l_i^f \cdot V_i^f}{d^f} \right] + \sum_j \left[ \sigma_t^f \cdot V_j^f \left( 1 - \frac{\sigma_t^f \cdot d^f}{4 \cdot \tau \cdot l_j^f} \right) \right] \right) + (1 - V^f) \cdot \sigma_t^{m*} \quad \text{Eq. 7-2}$$

L'equació de Kelly-Tyson expressa la contribució de les fibres amb longituds superiors i inferiors a la longitud crítica. Aquesta equació també expressa la resistència intrínseca de les fibres i la relació d'aspecte i la matriu. Aquesta equació és la que s'utilitza per fibres completament alienades.

Per tindre en compte l'efecte de la orientació de les fibres, es modifica amb el factor d'orientació mig ( $\chi_1$ ), que es pot fer servir per materials compostos reforçats amb fibres parcialment alineades tal com s'expressa a la Eq. 7-3.

$$\sigma_t^c = \chi_1 \left( \sum_i \left[ \frac{\tau \cdot l_i^f \cdot V_i^f}{d^f} \right] + \sum_j \left[ \sigma_t^f \cdot V_j^f \left( 1 - \frac{\sigma_t^f \cdot d^f}{4 \cdot \tau \cdot l_j^f} \right) \right] \right) + (1 - V^f) \cdot \sigma_t^{m*} \quad \text{Eq. 7-3}$$

Pels materials compostos estudiats en el present projecte, es poden conèixer la distribució de fibres dintre del material, però, es desconeix el factor d'orientació mig, quina és la longitud crítica, quina és la resistència intrínseca mitja, i quina és la IFSS. Degut a la gran quantitat d'incògnites, s'ha simplificat la Eq. 7-4 escrivent-la com:

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + \sigma_t^{m*} \cdot (1 - V^F) \quad \text{Eq. 7-4}$$

On  $\sigma_t^F$  és la resistència màxima a tracció de la fibra i  $f_c$  el factor de compatibilitat.

Per tal d'estimar la  $\sigma_t^F$  és necessari calcular abans el factor de comptabilitat entre les dues fases.

El factor de compatibilitat ( $f_c$ ) s'expressa com el producte del factor d'orientació del reforç a l'interior del *composite* ( $x_1$ ) i el factor de longitud de la interfase ( $x_2$ ). Per tant, s'obtidria la següent equació:

$$f_c = x_1 \cdot x_2 \quad \text{Eq. 7-5}$$

El factor de longitud de la interfase ens dona una idea de quina eficiència té la transmissió d'esforços de la matriu al reforç. Valors de  $f_c$  propers a 1 corresponen amb la màxima capacitat de reforç d'una fibra en la matriu i vol dir que les fibres estan totalment alienades.

" $X_1$ " és un factor empíric que depèn de l'orientació de la fibra i té un valor de la unitat per a fibres orientades. Si es trobés una configuració desordenada i plana es suposaria un valor de 3/8. Per contra si es tingués una orientació de tres dimensions desordenada es suposaria un valor de 1/5.<sup>27</sup>

La teoria relativa de la deposició de materials compostos a l'interior del motlle mitjançant injecció de materials compostos de fibra curta considera la existència de tres zones diferenciades pel que fa a l'orientació del reforç en l'interior de la matriu es refereix.<sup>28</sup> Per un costat, la part més externa de la proveta, *skin*, és una regió en la que la fibra es troba desordenada degut als elevats esforços de cisalla del flux d'injecció a zones properes a les parets del motlle. Per sota d'aquesta, es troba la zona denominada *shell*, en la que les fibres presenten un major gra d'orientació en el sentit de desplaçament del flux. Aquesta regió abasta des de sota del *skin* fins a la part central de la peça. A la regió central, anomenada *inner* o *core*, les fibres tendeixen a orientar-se de manera perpendicular al flux d'injecció de material plàstic. Totes tres parts segueixen l'esquema de la Figura 7-14.

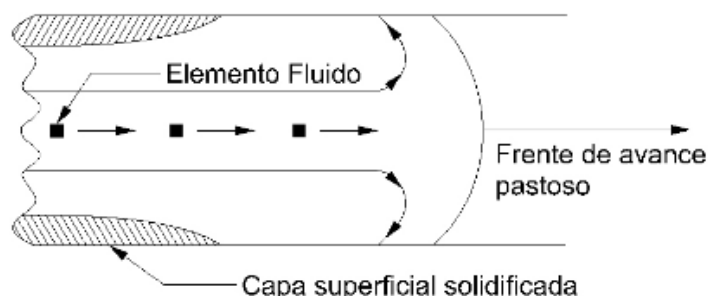


Figura 7-14 Distribució de les fibres en un *composite* injectat

Així, i d'acord amb l'avanç de les línies de flux, les fibres curtes s'orienten en cada zona seguint l'esquema de la Figura 7-15.

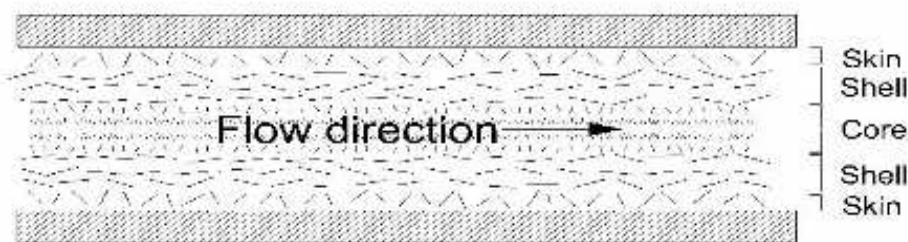


Figura 7-15 Orientació relativa de les fibres en una proveta d'injecció

Per tant, si es suposa que  $f_c$  pren un valor de 0,2 (sistema ben enllaçat) i per la bibliografia es sap que  $x_1$  agafa valors entre els 0,2 i 0,375, el factor de longitud de la interfase ( $x_2$ ) té uns valors entre 0,54 i 1.<sup>27</sup>

Per tal de calcular la resistència intrínseca de la fibra s'agafa com a efecte de càlcul els valors de la màxima resistència a tracció obtinguda, els quals correspon a un número kappa de 7,73 i es troben a la Taula 7-6. Si es pressuposa que es treballa amb un sistema ben enllaçat, per tant s'agafa com a factor de compatibilitat un valor de 0,2.

Vist això i realitzant els càlculs corresponents amb la Eq. 7-4 s'obté un valor de resistència intrínseca de la fibra de 735,3 MPa.

Aquesta resistència intrínseca mitja s'ha d'entendre com un valor de resistència mig quan les fibres estan raonablement ben enllaçades amb la matriu.

D'altra banda, els criteris de Von Misses i Tresca estableixen com IFSS 's valors de 28,81 i 24,92 MPa, respectivament. La consideració del valor de IFSS de 28,81 MPa permet dilucidar la longitud crítica de les fibres de reforç i quines presenten una longitud superior i inferior a la crítica. Els càlculs es realitzen amb la Eq. 4-5.

En el present projecte es té un *composite* amb un reforç semi alineat. És per això que es calculen les resistències a tracció teòriques amb la Eq. 7-2.

Primer de tot es calcula la resistència a tracció teòrica per sistemes amb fibres totalment orientades aplicant els valors de longitud ponderada i diàmetre obtinguts (longitud 300,16  $\mu\text{m}$  i 22,25  $\mu\text{m}$ , respectivament), d'acord amb la distribució obtinguda a través del morfi, la IFSS de 28,81MPa (Von Misses), la  $\sigma_t^F$  de 735,3 MPa, resulten en un valor de 144,34 MPa d'acord amb la Eq. 7-2.

Un cop s'ha obtingut la resistència teòrica, es passa a definir el factor d'orientació mig de les fibres de reforç dins del compost.

Per tal de simplificar l'equació de Kelly-Tyson, s'engloben les tres parts diferenciades i es substitueixen per X, Y i Z. De tal manera que la Eq. 7-3 queda:

$$\sigma_t^c = x_1 \cdot (X + Y) + Z \quad \text{Eq. 7-6}$$

On X és la contribució de les fibres subcrítiques, Y és la contribució de les fibres supercrítiques i Z és la contribució de la matriu. L'equació anterior representa les fibres per sistemes amb fibres que no estan perfectament alineades (*random*). Si es fa la mateixa substitució en la Eq. 7-2 queda:

$$\sigma_t^c = (X + Y) + Z \quad \text{Eq. 7-7}$$

En aquesta última no apareix el terme  $x_1$  ja que es tracten de fibres alineades, per tant el seu factor d'orientació és 1.

Si es divideix l'equació de les fibres *random* (Eq. 7-6) per la de les fibres orientades (Eq. 7-7), s'obté la següent expressió:

$$\frac{\sigma_{rt}^c - Z}{\sigma_{at}^c - Z} = \frac{x_1 \cdot (X + Y)}{(X + Y)} \quad \text{Eq. 7-8}$$

On  $\sigma_{at}^c$  és la resistència a tracció de les fibres alineades (teòric) i  $\sigma_{rt}^c$  és la resistència a tracció de les fibres *random* (experimental).

Es substitueixen pels valors corresponents, i s'obté un factor d'orientació de 0,35. Aquest valor es troba dintre de l'interval definit per Sanadi comentat anteriorment.<sup>27</sup> Tot seguit es calcula l'angle mig d'orientació corresponent a un factor d'orientació de 0,35.

Es coneix que:

$$x_1 = \cos^4 \alpha \quad \text{Eq. 7-9}$$

D'on s'obté un angle mig d'orientació de 39,72°.

D'altra banda, si s'utilitza com a IFSS el criteri de Tresca (24,92 MPa). I es realitzen les mateixes estimacions que pel mètode Von Misses, el valor de la resistència màxima del *composite*, amb el reforç totalment alineat, seria de 136,13 MPa. Que al aplicar la

Eq. 7-8 resulta en un factor d'orientació de 0,38. Aquest valor es troba molt proper al límit definit per Sanadi. <sup>27</sup>

Tot seguit es calcula l'angle mig d'orientació corresponent a un factor d'orientació de 0,38. Aplicant la Eq. 7-9 s'obté un angle mig d'orientació de 38,27°.

A la Figura 7-16 es representa una comparativa de les aportacions de la matriu, el reforç amb una longitud inferior a la crítica i el reforç amb una longitud superior a la crítica dependent del criteri utilitzat.

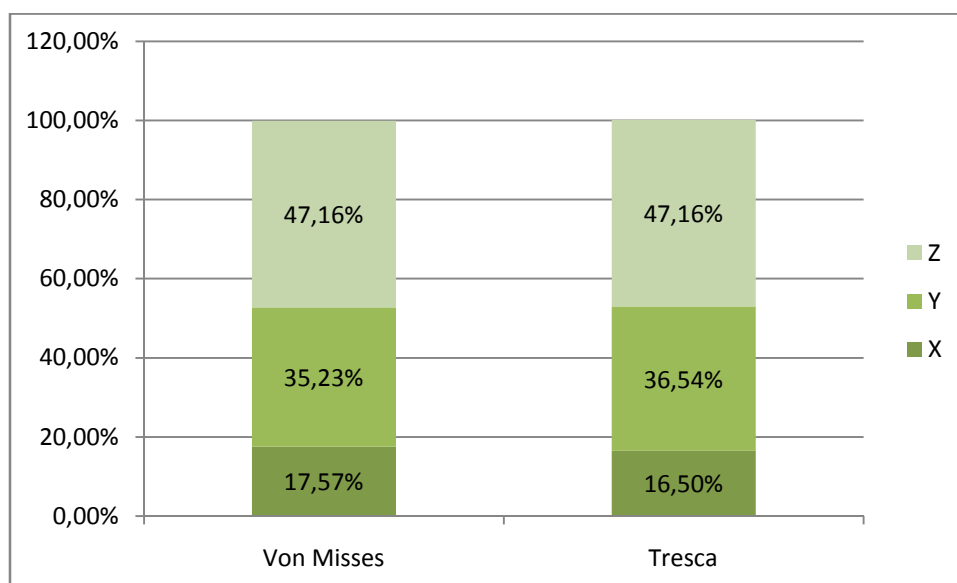


Figura 7-16 Aportació de cada component: X, Y i Z segons els dos criteris estudiats

Tal i com es veu a la Figura 7-16, l'aport de la matriu no varia segons el model que es segueixi, ja sigui Von Mises Tresca. Això és degut a que l'aport de la matriu únicament ve determinada per la deformació del material compost que s'estigui estudiant. Per tant, a l'estudiar el mateix *composite*, la deformació és la mateixa i la Z no varia.

Suposant que la resistència intrínseca de la fibra és igual per a tots els reforços i de 735,3 MPa, s'obtenen valors teòrics de  $f_c$  per cada numero kappa, aplicant la Eq. 7-4:

Taula 7-7 Resultats del factor de compatibilitat per a cada material compost de PLA i jute.

Kappa	$f_c$
40,32	0,131
20,05	0,174
14,85	0,187
7,73	0,200
2,10	0,194

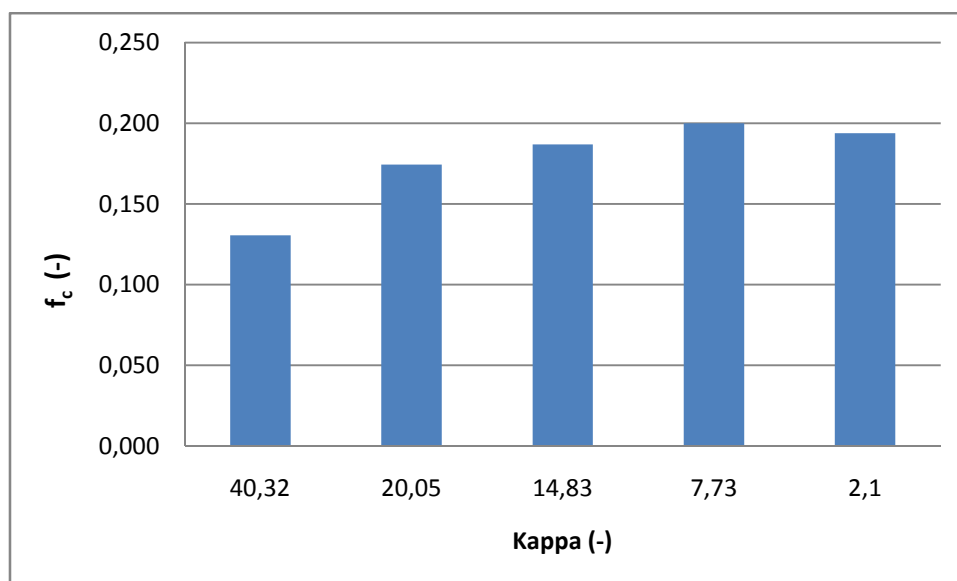


Figura 7-17 Evolució dels factors de compatibilitat per als diferents kappa

Com es pot observar el procés de deslignificació afecta al factor de compatibilitat. Es pot dir doncs que a mesura que disminueix el número kappa (s'extreu lignina), el factor de compatibilitat augmenta fins a l'ordre de 0,2.

L'expressió de Kelly-Tyson es pot simplificar i per tant calcular IFSS d'una forma més senzilla. Si  $f_c$  és 0,2 i  $x_1$  0,35, es troba que  $x_2$  és 0,57 segons la Eq. 7-5.

Per tant, si  $x_2$  és 0,57 l'IFSS, expressat a la Eq. 7-10 com a  $\tau$ , es pot expressar segons:

$$\tau = \frac{\sigma_t^f \cdot d^f}{4 \cdot l^f \cdot (1-V^F)} \quad \text{Eq. 7-10}$$

Al realitzar aquesta operació s'obté un valor de IFSS de 31,7 MPa. Valor proper a la IFSS de Von Misses que és 29,81MPa. Per tant, és constata que amb la fórmula simplificada s'obté un valor pròxim al teòric.

Dit això, es passa a calcular el factor de resistència a tracció de la fibra (FTSF).

Reordenant la Eq. 7-4 es troba la següent expressió:

$$\frac{\sigma_t^c - (1-V^F) \cdot \sigma_t^{m*}}{V^F} = f_c \cdot \sigma_t^F \quad \text{Eq. 7-11}$$

El FTSF es defineix com:

$$FTSF = f_c \cdot \sigma_t^F \quad \text{Eq. 7-12}$$

Finalment s'obté que la FTSF és:



$$FTSF = \frac{\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}}{V^F} \quad \text{Eq. 7-13}$$

A la Taula 7-8 es mostren els resultats de FTSF obtinguts per a cada número kappa.

Taula 7-8 Resultats del FTSF en funció del kappa

Kappa	FTSF (MPa)
20,05	128,26
14,85	137,46
7,73	147,07
2,10	142,49

Realitzant els pertinents càlculs i substituint les incògnites pels valors corresponents als dels materials compostos de PLA i Jute, s'ha obtingut la següent evolució.

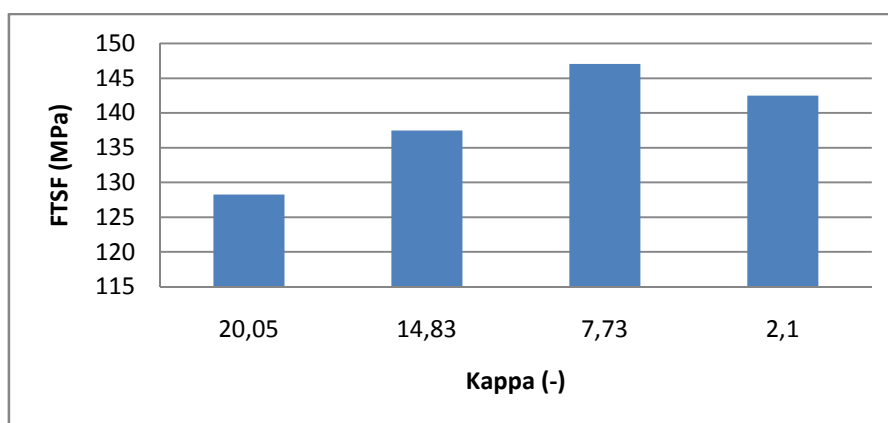


Figura 7-18 Evolució de la FTSF en funció del Kappa del material compost

A la Figura 7-18 es pot veure com la FTSF depèn de la lignina que conté el reforç. Es pot dir que a la que s'extreu lignina augmenta la FTSF, això és degut a que la lignina afecta negativament a la interfase entre matriu i fibra del *composite*. Com menys quantitat de lignina té el compost, més fàcil és per a la matriu accedir a la fibra. Repercutint en un augment de la resistència màxima a tracció, tal i com s'ha pogut veure anteriorment.

Si es compara el valor mitjà dels resultats de FTSF obtinguts amb el d'altres materials com per exemple el PLA amb pasta blanquejada de pi (BKS<sub>W</sub>), es veu com el material compost obtingut en aquest treball és relativament superior al del PLA+BKS<sub>W</sub>. S'han obtingut valors de 138,82 en front dels 125,5 MPa, de la BKS<sub>W</sub>. Això és deu a que el *composite* de PLA i Jute té una millor interfase que l'altre material compost.<sup>29</sup>

### Anàlisi macromecànic del mòdul de Young

A la Taula 7-9 es troben els resultats obtinguts de fracció volumètrica de Jute en el material compost ( $V_F$ ), el mòdul de Young ( $E_t^C$ ) i la deformació en el punt de força màxima ( $\varepsilon_t^C$ ).

**Taula 7-9 Fracció volumètrica de Jute en el material compost ( $V_F$ ), mòdul de Young ( $E_t^C$ ) i deformació en el punt de força màxima ( $\varepsilon_t^C$ ).**

Kappa	$V_F$	$E_t^C$ (GPa)	$\varepsilon_t^C$ (%)
PLA			
-	0,000	3,34 (0,06)	2,33 (0,17)
PLA+30%jute			
40,32	0,262	7,85 (0,03)	1,70 (0,05)
20,05	0,262	8,95 (0,11)	2,11 (0,06)
14,83	0,262	9,00 (0,01)	2,03 (0,08)
7,73	0,262	8,95 (0,03)	2,06 (0,10)
2,10	0,262	9,15 (0,08)	2,06 (0,11)

El mòdul pateix un augment del 135% al afegir reforços de jute a la matriu de PLA. La incorporació d'un element més rígid que la pròpia matriu rigiditza el sistema.

El mòdul de Young del material compost de PLA i jute amb un kappa corresponent a 2,10 (2 etapes de blanqueig) és tres vegades superior al de la matriu. S'afirma doncs, que l'augment degut a la incorporació de fibres de jute és superior quan aquest ha estat prèviament blanquejat. Es pot veure també com després de mitja etapa de blanqueig, en la que es passa d'un número kappa de 40,32 a 20,05, la influència de la lignina sobre el mòdul de Young és baixa, ja que a mesura que el número kappa disminueix, el mòdul es manté al voltant dels 9 GPa.

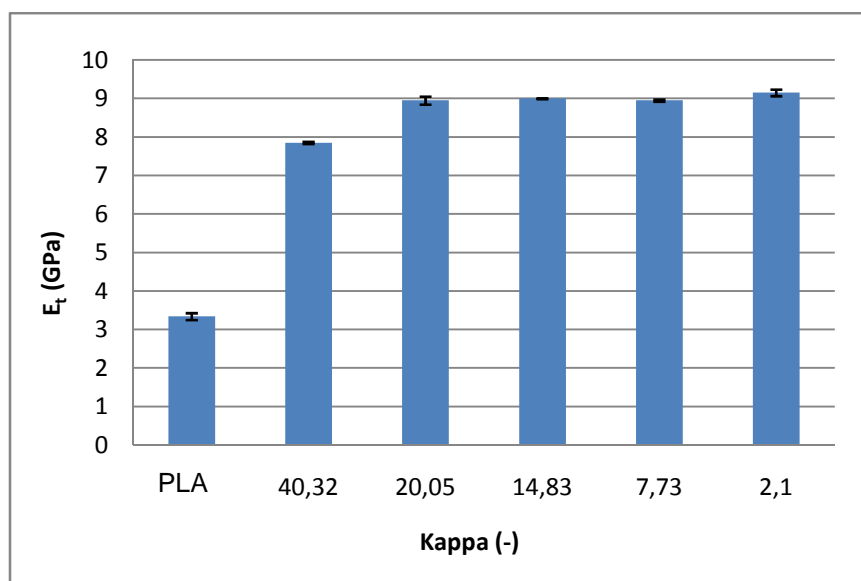


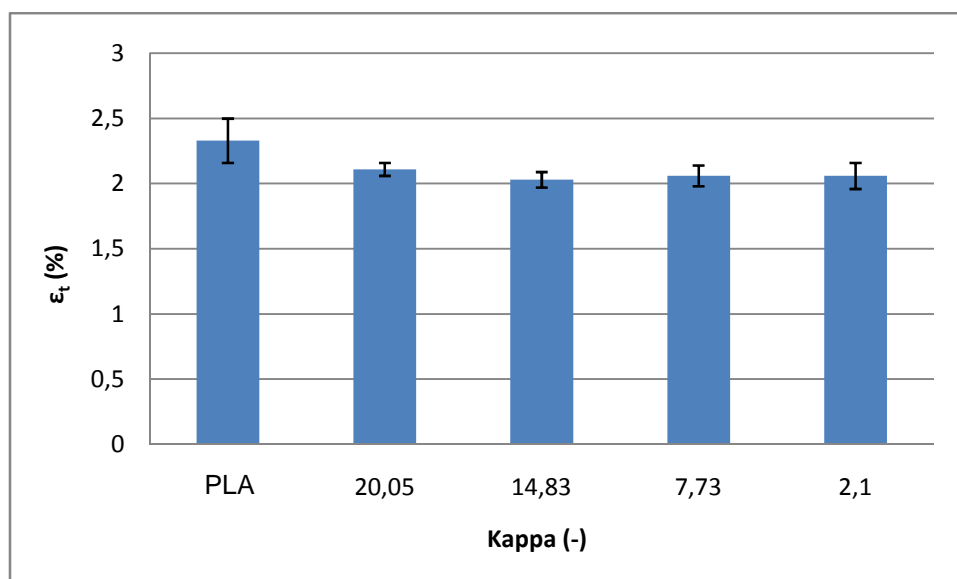
Figura 7-19 Evolució del mòdul de Young en els materials compostos de PLA i Jute

Si es compara aquests mòduls de Young dels materials estudiats amb els de materials compostos de PP reforçats amb fibra de vidre s'obté en tots els casos un increment bastant considerable. Per exemple si es compara el material compost corresponent a un kappa de 7,73, estudiat en aquest projecte, amb el de polipropilè i fibra vidre, s'obté un increment del 58,67%.

Per altra banda si es compara amb el *composite* format per polipropilè i un 30% (w/w) de pasta mecànica s'obté un augment del 158,4%.

Inclús, augmentant el percentatge de fibra en el material compost anterior, passant de 30% al 40%, es continua tenint un increment positiu del 115%.<sup>30</sup>

A la Figura 7-20 es representa la deformació del material compost en funció del número kappa dels materials compostos que s'han estudiat.



7-20 Evolució de la deformació en els materials compostos de PLA i Jute

Es pot observar com la deformació disminueix de forma general alhora d'afegir el reforç. Això es deu a la major facilitat per originar una esquerda. Perquè les zones on hi ha presència de fibres són susceptibles a que s'acumulin tensions, i faciliti la seva ruptura a deformacions més baixes. També cal dir que el procés de deslignificació augmenta la deformació del material un 24% al passar d'un reforç amb un kappa de 40,32 a un amb 20,05. Això es deu a que la millor interfase dels reforços deslignificats permet que el material compost suporti millor les tensions a les que es sotmès. No s'observa una influència clara en l'evolució de la deformació en posteriors etapes de deslignificació, tal i com s'aprecia en la Taula 7-9.

En el cas d'altres materials compostos com per exemple el PP reforçat amb GF presenta una elongació en el punt de ruptura de 3% sense agent d'acoblament i de 4,4% amb agent d'acoblament. Aquests valors són superiors als valors obtinguts, i és per això que s'hauria de buscar una solució per tal de poder ser competitiu en la comercialització.

Es pot dir que el mòdul també es veu subjecte a la regla de les mescles, la qual indica que el mòdul de Young del material compost està determinat per una relació entre les fraccions volumètriques dels materials que el componen i el seu mòdul.<sup>31</sup> També es pot utilitzar la regla de les mescles modificada anàlogament al procés que s'utilitza en l'anàlisi micromecànic de la resistència màxima.

$$\sigma_t^c = \eta \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + E_t^m \cdot (1 - V^F) \quad \text{Eq. 7-14}$$

On  $E_t^F$  i  $E_t^m$  són els mòduls de Young de la fibra i de la matriu respectivament.  $V^F$  és la fracció volumètrica de la fibra en el material compost i  $\eta$  el factor d'eficiència.

En relació a l'equació anterior es justifica el valor quasi constant del mòdul pròxim a 9, ja que en aquest treball no es varia la quantitat de fibra en el material compost sinó com afecta l'extracció de lignina de la fibra en aquest material. És evident, però, que al afegir la fibra de jute augmenta el mòdul respecte la matriu, ja que s'està afegint un material més rígid.

De la Eq. 7-14 es troba la següent:

$$\frac{E_t^c - (1-V^F) \cdot E_t^m}{V^F} = \eta_e \cdot E_t^F \quad \text{Eq. 7-15}$$

I com es coneix que la "*fiber tensile modulus factor*" (FTMF):

$$FTMF = \eta_e \cdot E_t^F \quad \text{Eq. 7-16}$$

Finalment s'obté que la FTMF és:

$$\frac{E_t^c - (1-V^F) \cdot E_t^m}{V^F} = FTMF \quad \text{Eq. 7-17}$$

A la Taula 7-10 es mostren els resultats obtinguts de FTSMF per a cada número kappa.

**Taula 7-10 Resultats del FTMF en funció del kappa**

<b>Kappa</b>	<b>FTMF (GPa)</b>
40,32	20,55
20,05	24,75
14,85	24,94
7,73	24,75
2,10	25,52

Realitzant els pertinents càlculs i substituint les incògnites per els valors corresponents als dels materials compostos de PLA i Jute, s'ha obtingut el següent efecte.

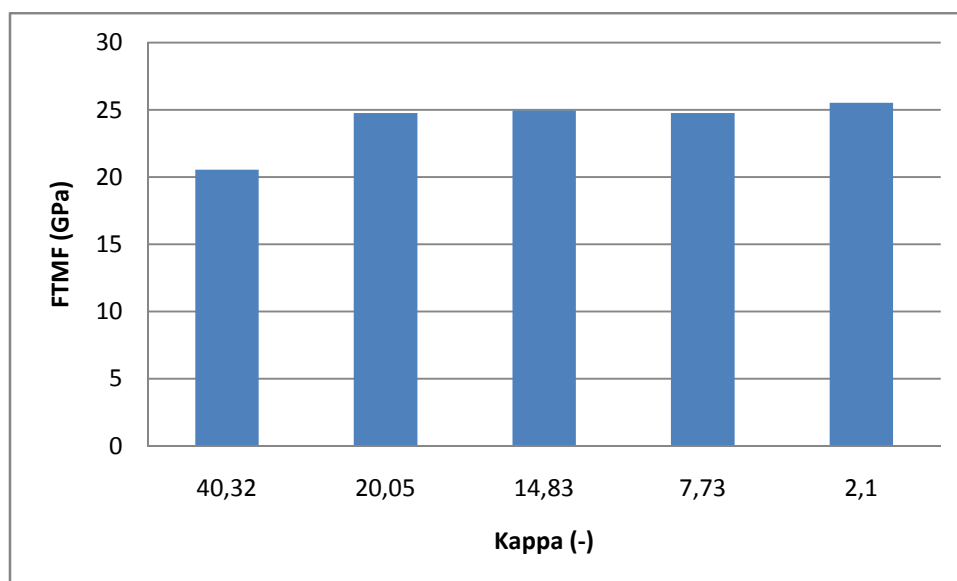


Figura 7-21 Evolució de la FTMF en funció del kappa

A la Figura 7-21 s'observa com una primera extracció de la lignina augmenta el valor de FTMF de 20 a 25 GPa. La quantitat de lignina que contenen els reforços dels posteriors materials compostos no afecta al FTMF, ja que tal i com es veu el valor del mòdul roman gairebé constant.

### Anàlisi micromecànic del mòdul de Young

A partir de la regla de les mescles anunciada a la Eq. 7-13, s'observa que presenta dues incògnites: el factor d'eficiència ( $\eta$ ) i el mòdul de rigidesa intrínseca de la fibra ( $E_t^F$ ). Per tal de conèixer aquesta última incògnita, s'utilitza el model de Hirsch.<sup>32,33</sup>

L'equació del model de Hirsch es presenta a continuació:

$$E_t^c = \beta \cdot (E_t^F \cdot V^F + E_t^m (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_t^F \cdot E_t^m}{E_t^m \cdot V^F + E_t^F (1 - V^F)} \quad \text{Eq. 7-18}$$

On  $\beta$  un paràmetre que determina l'eficiència de transmissió d'esforços entre la fibra i la matriu. Aquest paràmetre depèn de la disposició de la fibra en el material compost, de la longitud de les fibres i de l'efecte d'ampliació de l'esforç al final de les fibres.<sup>34</sup> Per la bibliografia es coneix que els valors teòrics i experimentals concorden quan  $\beta = 0,4$ .<sup>35</sup> Per tant, es fa servir aquest valor per tal de calcular el mòdul de Young intrínsec de la fibra ( $E_t^F$ ).

Taula 7-11 Càlcul del mòdul intrínsec de la fibra  $E_t^F$

Kappa	$V^F$	$E_t^F$ (GPa)
PLA		
-	0	-
PLA+30%jute		
40,32	0,262	40,5
20,05	0,262	50,9
14,83	0,262	51,4
7,73	0,262	50,9
2,10	0,262	52,8

Un cop s'ha trobat el mòdul de la fibra, es pot aïllar el factor d'eficiència ( $\eta$ ) de la Eq. 7-13.

$$\eta_e = \frac{E_t^c - E_t^m \cdot (1 - V^F)}{E_f^F \cdot V^F} \quad \text{Eq. 7-19}$$

Es coneix que  $\eta_e$  és el producte del factor d'eficiència d'orientació ( $\eta_0$ ) i el factor d'eficiència en longitud de la fibra ( $\eta_l$ ).<sup>36</sup>

$$\eta_e = \eta_0 \cdot \eta_l \quad \text{Eq. 7-20}$$

A partir del model de Cox - Krenschel es defineix  $\eta_l$  segons la Eq. 7-21.<sup>30</sup>

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta \cdot L^F}{2}\right)}{\frac{\beta \cdot L^F}{2}} \quad \text{Eq. 7-21}$$

On  $L^F$  és la longitud de la fibra i  $\beta$  el coeficient de concentració d'esforços al final de la fibra.  $\beta$  es defineix segons la següent expressió:

$$\beta = \frac{1}{r^F} \cdot \frac{E^m}{E^F \cdot (1 - \nu) \cdot \ln\left(\frac{\pi}{4 \cdot V^F}\right)} \quad \text{Eq. 7-22}$$

On  $r^F$  és el radi de la fibra i  $\nu$  la proporció de *Poison* de la matriu. S'ha agafat un valor bibliogràfic de 0,35 per a la proporció de *Poison*.

Amb les formules anteriors, juntament amb el valor del mòdul de Young intrínsec de la fibra, es pot conèixer els valors de  $\eta_e$ ,  $\eta_l$  i  $\eta_0$ . Els resultats obtinguts es troben a la següent taula.

Taula 7-12 Resultats de l'anàlisi micromecànic del mòdul de Young.

Kappa	V <sup>F</sup>	E <sup>F</sup> (GPa)	η <sub>e</sub>	η <sub>l</sub>	η <sub>o</sub>
40,32	0,262	40,5	0,420	0,846	0,497
20,05	0,262	50,9	0,506	0,827	0,604
14,83	0,262	51,4	0,510	0,826	0,617
7,73	0,262	50,9	0,506	0,827	0,604
2,10	0,262	52,8	0,521	0,824	0,631
<b>Promig</b>			0,49	0,83	0,59
<b>Desviació estàndard</b>			0,04	0,01	0,05

També s'han calculat els diferents angles d'orientació seguint el model de *SQUARE PACKING*. Aquest model es basa en un sistema iteratiu per calcular l'angle mitjà que tenen les fibres a l'interior del material compost per tal d'obtenir el factor d'orientació desitjat. Aquest mètode segueix l'equació següent:

$$\eta_o = \frac{\sin(\alpha)}{\alpha} \cdot \left( \frac{3-v}{4} \cdot \frac{\sin(\alpha)}{\alpha} + \frac{1+v}{4} \cdot \frac{\sin(3 \cdot \alpha)}{3 \cdot \alpha} \right) \quad \text{Eq. 7-23}$$

Al conèixer η<sub>o</sub> per a cada material compost estudiat, es pot trobar l'angle d'orientació de les fibres per a cada *composite*.

Taula 7-13 Resultats dels angles d'orientació per a materials compostos de PLA i jute

Kappa	Angle d'orientació (°)
40,32	56,2
20,05	47,3
14,83	46,3
7,73	47,3
2,10	44,8

Com s'observa a la Taula 7-13 el procés de deslignificació sí que afecta a l'angle d'orientació ja que per a un kappa de 40,32 (jute sense deslignificar) el valor d'aquest angle varia en deu unitats respecte del de les fibres deslignificades. Una possible explicació podria ser que la lignina aporta flexibilitat a la fibra obtenint-se una menor orientació.

El model Hirsch no té en compte els paràmetres de longitud i orientació de les fibres utilitzades com a reforç de forma explícita. D'altra banda, el model de Halpin-Tsai<sup>37</sup> inclou els factors de longitud i orientació de la fórmula. Aquest model ha esdevingut útil per predir el Mòdul de Young de les fibres en materials compostos.<sup>31</sup>

Aquest model de Halpin-Tsai ve donat segons l'equació següent:



$$E_t^c = \frac{3}{8} E^{11} + \frac{5}{8} E^{22} \quad \text{Eq. 7-24}$$

On  $E^{11}$  i  $E^{22}$  són el mòdul elàstic longitudinal i transversal, respectivament. I cada un d'ells venen donat per les següents equacions:

$$E^{11} = \frac{1 + 2\left(\frac{l^F}{d^F}\right) \cdot \eta_L V^F}{1 - \eta_L V^F} \cdot E_t^m \quad \text{Eq. 7-25}$$

$$E^{22} = \frac{1 + 2 \cdot \eta_T V^F}{1 - \eta_T V^F} \cdot E_t^m \quad \text{Eq. 7-26}$$

On  $\eta_L$  i  $\eta_T$  a la vegada s'expressen com:

$$\eta_L = \frac{\left(\frac{E_t^F}{E_t^m}\right) - 1}{\left(\frac{E_t^F}{E_t^m}\right) + 2 \cdot \left(\frac{l^F}{d^F}\right)} \quad \text{Eq. 7-27}$$

$$\eta_T = \frac{\left(\frac{E_t^F}{E_t^m}\right) - 1}{\left(\frac{E_t^F}{E_t^m}\right) + 2} \quad \text{Eq. 7-28}$$

Els resultats obtinguts seguint el model de Halpin-Tsai es reflecteixen a la següent taula:

**Taula 7-14 Resultats del mòdul intrínsec de la fibra segons Halpin-Tsai**

Kappa	V <sup>F</sup>	E <sub>t</sub> <sup>F</sup> (GPa)
PLA		
-	-	-
PLA+30%jute		
40,32	0,262	41,35
20,05	0,262	59,46
14,83	0,262	60,39
7,73	0,262	59,46
2,10	0,262	63,29

Tal i com s'aprecia a la taula anterior i comparats amb els de la Taula 7-11, els valors obtinguts del mòdul intrínsec de la fibra segons el model de Halpin-Tsai són superiors als calculats segons el mètode de Hirsch.

### 7.3.3 PROPIETATS A FLEXIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS DE PLA I JUTE

#### Anàlisi macromecànic de la resistència a flexió

De l'assaig a flexió s'ha determinat la resistència màxima a flexió ( $\sigma_f^c$ ), la deformació en el punt de resistència màxima ( $\epsilon_f^c$ ) i la resistència de la matriu en el punt de deformació en que els compostos presenten la seva màxima resistència a flexió, així mateix com la resistència de la matriu en aquest mateix punt ( $\sigma_f^{m*}$ ).

A la Taula 7-15 es mostren els resultats obtinguts dels assaigs a flexió dels materials compostos de PLA i Jute.

Taula 7-15 Resultats a flexió dels materials compostos de PLA i Jute

Kappa	$\sigma_f^c$ (MPa)	$\epsilon_f^c$ (mm)	$\sigma_f^{m*}$ (MPa)
PLA			
-	74,02 (1,02)	3,27 (0,40)	74,02
PLA+30%jute			
40,32	82,15 (3,20)	2,42 (0,20)	45,00
20,05	100,05 (2,40)	2,62 (0,04)	48,61
14,85	99,35 (2,90)	2,48 (0,04)	46,09
7,73	104,55 (1,70)	2,54 (0,04)	47,18
2,10	100,55 (2,70)	2,55 (0,05)	47,36

A la Figura 7-22 es mostra l'evolució de la resistència màxima a flexió en funció del kappa per als materials compostos de PLA i jute.

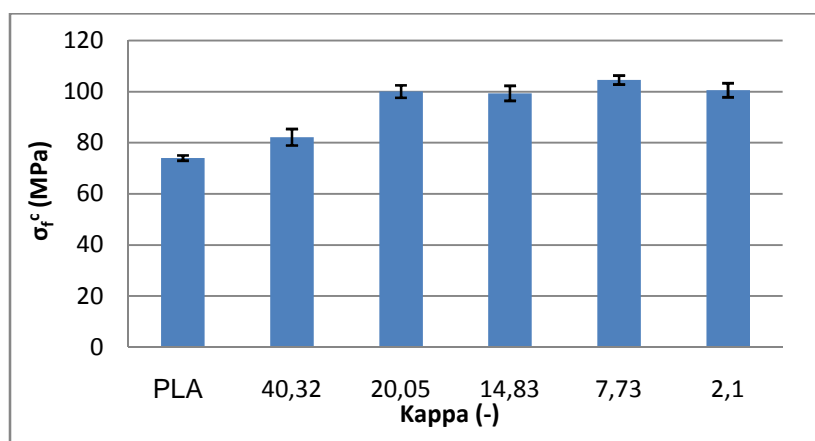


Figura 7-22 Evolució de la resistència màxima a flexió dels materials compostos de PLA i Jute

El comportament a flexió dels materials compostos de PLA reforçats amb fibra de jute, és anàleg al que presenten sota esforços a tracció. A la taula anterior s'observa un augment de la resistència màxima a flexió respecte la matriu. Com s'ha vist també en l'assaig a tracció, el valor de resistència més elevat l'ha donat el material amb un número kappa de 7,73. Es pot apreciar que la resistència màxima a flexió augmenta al afegir el reforç. Pel que fa a l'efecte de deslignificació, s'aprecia un augment en el primer procés d'extracció de lignina, però no en els següents, ja que tots tenen un valor de resistència màxima a flexió propers al 100MPa. Es podria dir doncs que l'extracció de lignina afecta notablement a la resistència del material compost al passar d'utilitzar una fibra amb un kappa de 40,32 a una amb un kappa de 20,05, al igual que passava amb l'assaig a tracció. Posteriors blanquejos no afecten significativament la resistència màxima del material compost.

El material compost reforçat amb un 30% de jute amb un número kappa de 7,73 proporciona el màxim augment respecte la matriu, amb un 75% d'increment.

A la Figura 7-23 es mostra l'evolució de la deformació en funció del kappa per als materials formats per PLA i jute.

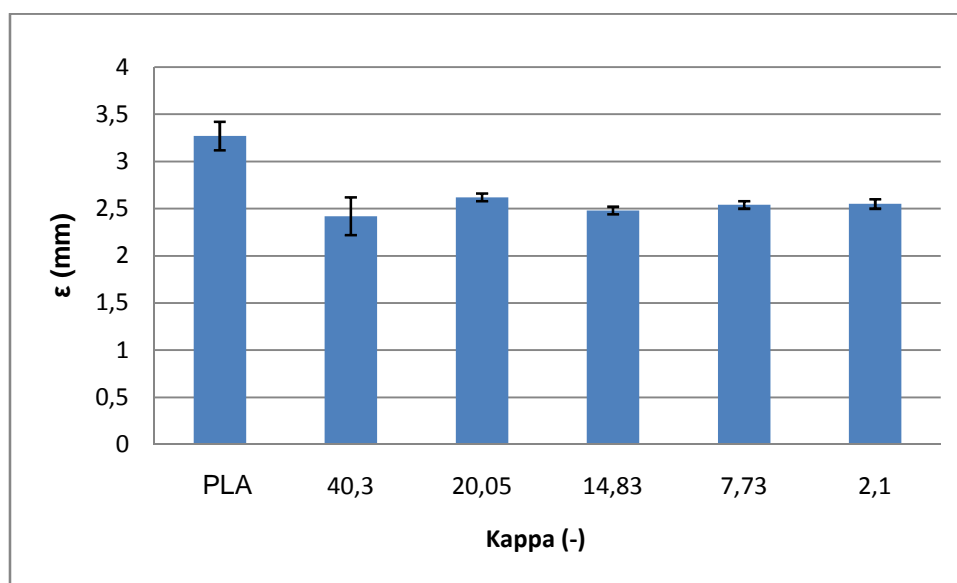


Figura 7-23 Evolució de l'allargament dels materials compostos de PLA i Jute

Al afegir la fibra a la matriu es pot observar com disminueix el seu allargament, això s'atribueix a que l'augment de la fase discontinua fragilitza el material. També cal comentar que a mesura que es disminueix la quantitat de lignina en el compost, la deformació no pateix canvis significatius, obtenint valors pròxims als 2,5 mm.

### Anàlisi micromecànic de la resistència a flexió

L'objectiu de l'anàlisi micromecànic de la resistència a flexió és la determinació de la resistència a flexió intrínseca de la fibra. Es segueix el protocol descrit per Thomason.<sup>38</sup> Per tant, es pot definir el factor de tensió de la fibra a tracció (FTSF) com es representa a la Eq. 7-13. I anàlogament es defineix el factor de tensió de la fibra a flexió (FFSF) com:

$$\text{FFSF} = f_c^f \cdot \sigma_f^F = \frac{\sigma_f^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*}}{V^F} \quad \text{Eq. 7-29}$$

On  $f_c^f$  és el factor d'eficiència a flexió, i finalment,  $\sigma_f^{m*}$  és la resistència de la matriu en el punt de màxima resistència a flexió.

Els valors de  $\sigma_f^{m*}$  expressats a la Taula 7-15 es calculen a partir de la modelització de la corba esforç-deformació de l'assaig a flexió de la matriu de PLA. Es representa la gràfica en la Figura 7-24 i es mostra la seva regressió a la Eq. 7-30.

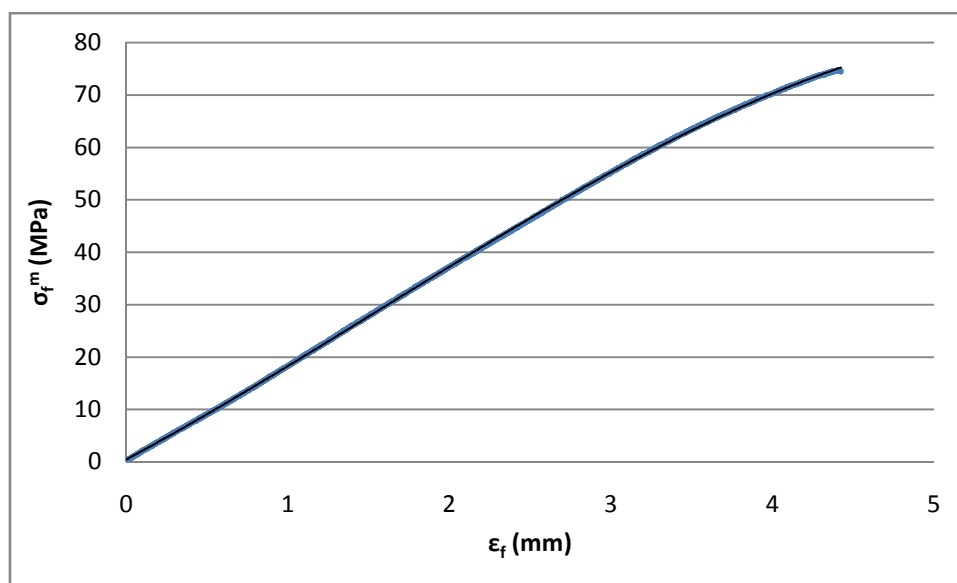


Figura 7-24 Corba esforç en funció de la deformació de la resistència a flexió del PLA

$$\sigma_f^{m*} = -0,343 \cdot \epsilon^3 + 1,596 \cdot \epsilon^2 + 16,54 \cdot \epsilon + 0,488 \quad \text{Eq. 7-30}$$

El càlcul de FFSF es realitza a partir de la Eq. 7-29. Els seus resultats es mostren a la Taula 7-16.

Taula 7-16 Valors de FFSF per a cada número Kappa corresponent

Kappa	FFSF (MPa)
40,32	186,79
20,05	244,95
14,85	249,37
7,73	266,15
2,10	250,37

A la Figura 7-25 es representa l'evolució de FFSF en funció del kappa.

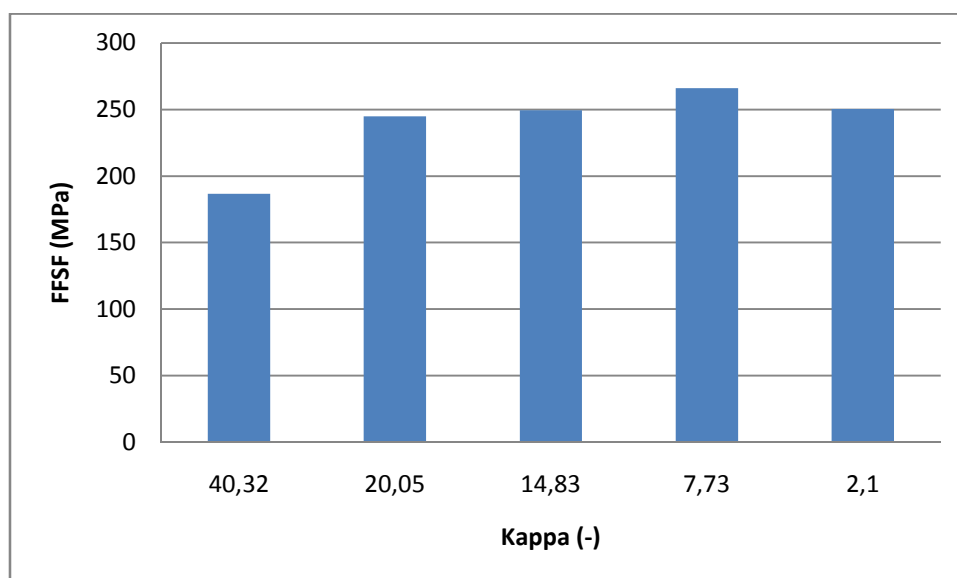


Figura 7-25 Evolució de la FFSF en funció del kappa per als materials compostos de PLA i jute

Es coneix que la relació entre el factor FFSF calculat anteriorment i el FTSF (calculat a partir de les dades de resistència a tracció) permet calcular la resistència intrínseca de la fibra.<sup>39</sup>

$$\sigma_f^F = \sigma_t^F \cdot \frac{FFSF}{FTSF} \quad \text{Eq. 7-31}$$

Substituint els valors de FFSF, FTSF i  $\sigma_t^F$ , prèviament calculats i anomenats, es pot determinar el valor de la resistència intrínseca a flexió de les fibres de jute.

Realitzant els càlculs esmentats anteriorment, s'obté una resistència intrínseca de 1331,2 MPa.

Una vegada determinat el valor de  $\sigma_f^F$  i reordenant la Eq. 7-29, la qual relaciona el factor FFSF i la resistència intrínseca de la fibra anteriorment calculada amb el factor d'eficiència a tracció, es determina el factor d'eficiència a flexió.

$$f_c^f = \frac{FFSF}{\sigma_f^F} \quad \text{Eq. 7-32}$$

Aquest factor d'eficiència a flexió presenta un valor de 0,199. És pràcticament igual que el factor d'eficiència a tracció que es va suposar anteriorment per tal de calcular la FTSF.

### Anàlisi macromecànic del mòdul de Young

Els resultats del mòdul de flexió obtinguts s'exposen a la Taula 7-17, juntament amb els resultats de deformació a força màxima.

Taula 7-17 Resultats del mòdul a flexió ( $E_f^c$ ) i l'elongació en el punt de força màxima ( $\epsilon_f^c$ )

Kappa	V <sub>F</sub>	E <sub>f</sub> <sup>c</sup> (GPa)	ε <sub>f</sub> <sup>c</sup> (%)
PLA			
-	-	2,56 (0,07)	3,27 (0,4)
PLA+30%jute			
40,32	0,262	5,10 (0,15)	2,42 (0,2)
20,05	0,262	5,60 (0,27)	2,62 (0,04)
14,85	0,262	5,85 (0,17)	2,48 (0,04)
7,73	0,262	5,75 (0,26)	2,54 (0,04)
2,10	0,262	5,45 (0,07)	2,55 (0,05)

A la Figura 7-26 es mostra l'evolució del mòdul a flexió en funció del kappa per als materials compostos de PLA i jute.

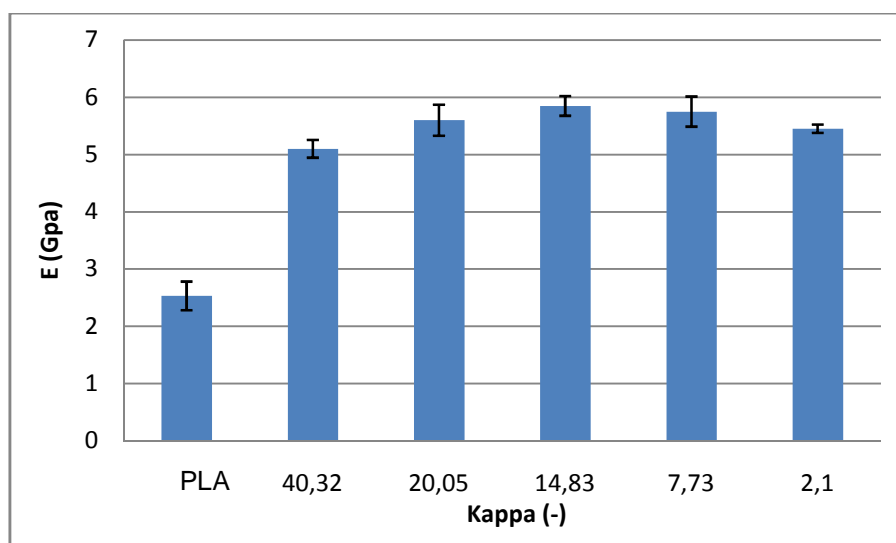


Figura 7-26 Evolució del mòdul de Young a flexió en funció del kappa per als materials compostos de PLA i jute

Tal i com s'observa a la figura anterior, el mòdul a flexió augmenta al addicionar la fibra de jute. Al afegir el reforç sense deslignificar el mòdul pateix un increment del 99% respecte la matriu. Cal dir que el procés d'extracció de lignina influeix lleugerament en el mòdul a flexió, arribant a valors de 5,85GPa pel reforç amb un kappa de 14,83. No obstant, no s'observa influencia de la deslignificació en la rigidesa dels compostos pels posteriors blanquejos.

### Anàlisi micromecànic del mòdul de Young

L'anàlisi micromecànic del mòdul de Young a flexió segueix el mateix procediment que el micromecànic a tracció. Es per això que no es torna a exposar el model de Hirsch i es mostren directament els càlculs obtinguts.

Taula 7-18 Resultats de l'anàlisi micromecànic del mòdul de flexió.

	$V^F$	$E_f^F$	$\eta$	$\eta_l$	$\eta_o$
40,32	0,262	22,5	0,54	0,87	0,62
20,05	0,262	27,1	0,52	0,86	0,60
14,85	0,262	29,5	0,51	0,85	0,60
7,73	0,262	28,5	0,52	0,85	0,61
2,10	0,262	25,7	0,53	0,86	0,62

A la taula anterior es mostra la fracció en volum del material ( $V^F$ ), el mòdul de flexió de la fibra ( $E_f^F$ ), el factor d'eficiència ( $\eta$ ), el factor d'eficiència longitudinal de la fibra ( $\eta_l$ ) i el factor d'eficiència d'orientació ( $\eta_o$ ).

El valor promig del mòdul de la fibra que es mostra a la taula anterior és de 26,66GPa. D'altra banda, el mòdul de Young obtingut a tracció mostra un valor promig de 49,3GPa. Existeix una diferència de 45,9% entre els dos valors obtinguts. Això demostra que no es possible definir el mòdul de flexió com equivalent al mòdul de tracció de les fibres.

El valor promig del factor d'eficiència obtingut és de 0,52. Aquest valor és similar al 0,49 que s'obté amb els resultats a tracció que s'exposen a la Taula 7-12 ja que només existeix una diferència del 5,7% entre els dos.

Pel que fa al factor d'eficiència longitudinal de la fibra a flexió, a la Taula 7-12 es pot veure que per a tracció s'obté un valor de 0,83. El que representa un valor pròxim al 0,86 obtingut a flexió. Això representa un 3,48% de diferència entre ells. Per tant, es pot dir que els dos coeficients es troben relacionats l'un amb l'altre.

Per finalitzar, els factors d'eficiència d'orientació són similars, ja que el promig a flexió és de 0,61, mentre que a tracció és de 0,59. Això representa únicament una diferència del 3,27%.

#### 7.4 PROPIETATS A IMPACTE

S'ha mesurat la energia necessària per trencar una proveta per impacte mitjançant la metodologia *Charpy*. Per a aquesta metodologia s'han assajat tant provetes entallades, com sense entallar. Tots els assaigs varen ser duts a terme a temperatura ambient.

A la Taula 7-19 es mostren els resultats de resiliència dels materials compostos de PLA i jute. Entre parèntesis apareixen les corresponents desviacions estàndards.

**Taula 7-19 Resultats a impacte dels materials compostos de PLA i jute**

<b>Kappa</b>	<b>CE (KJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>C (KJ/m<sup>2</sup>)</b>
PLA+30% Jute		
40,32	3,10 (0,02)	15,21 (1,79)
20,05	3,09 (0,01)	16,56 (0,36)
14,85	3,32 (0,34)	16,92 (0,29)
7,73	3,31 (0,42)	16,47 (0,62)
2,10	3,39 (0,40)	16,36 (0,53)
PLA		
-	2,82 (0,02)	22,36 (2,10)

Tal i com s'aprecia en la taula anterior l'energia absorbida pels compostos és superior que la matriu quan les provetes han estat entallades. Per contra, l'addició de reforços tals com el jute disminueix la resiliència del material quan les provetes no presenten entalles.

A la Figura 7-27 es presenta la evolució de l'energia absorbida en els assaigs d'impacte mitjançant la metodologia *Charpy* sense entalla.



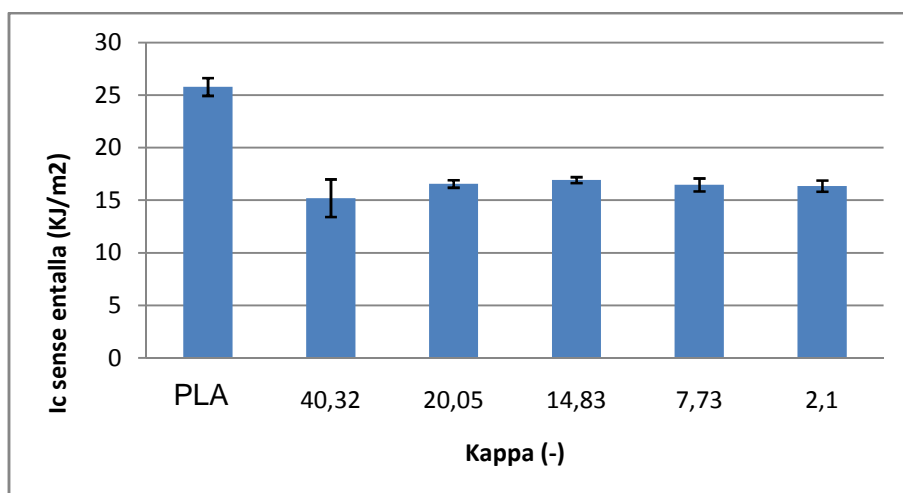


Figura 7-27 Evolució de l'energia d'Impacte *Charpy* sense entalla dels materials compostos de PLA i jute

La disminució de la resiliència al afegir jute es deu a que l'addició de reforços lignocel·lulòsics provoca una reducció en la capacitat de deformació del material, repercutint en la capacitat per absorbir energia quan s'assaja a impacte. També cal dir que l'extracció de lignina a la fibra de jute no afecta significativament en la resiliència del material.

A la Figura 7-28 es presenta la evolució de l'energia absorbida en els assaigs d'impacte mitjançant la metodologia *Charpy* amb entalla.

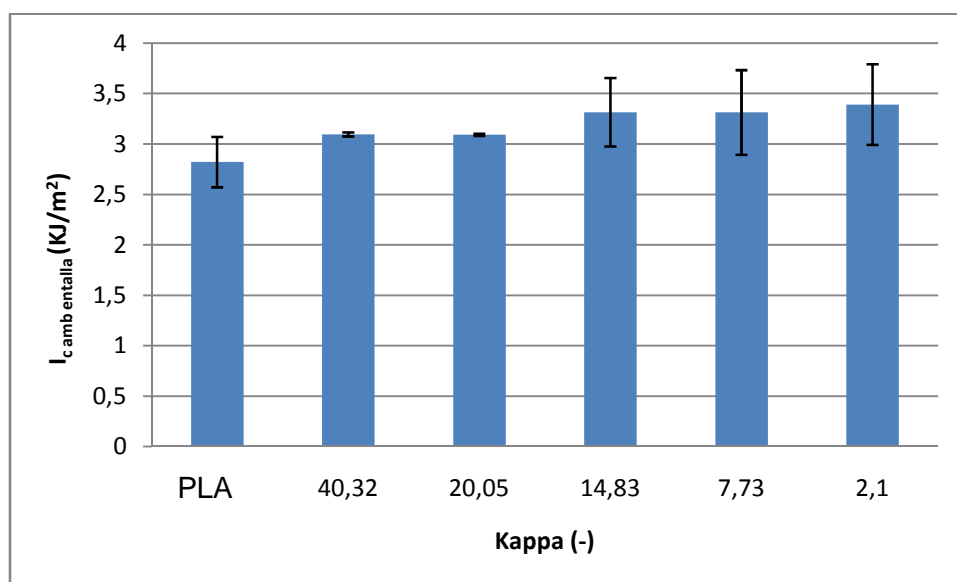


Figura 7-28 Evolució de l'energia d'Impacte *Charpy* amb entalla dels materials compostos de PLA i jute

Es pot veure com l'addició de reforç a la matriu fa augmentar l'energia absorbida en aquest cas. Les fractures tendeixen a propagar-se a través del domini menys resistent,

ja sigui la matriu, el reforç o la interfase.<sup>40</sup> Això repercuteix en un augment de la rugositat de la fractura al afegir fibra com la de jute a la matriu. Per tant, la superfície de la fractura serà més gran i consegüentment també augmentarà l'energia absorbida.

El treball necessari per crear una fractura en una proveta sotmesa a un assaig d'Impacte *Charpy* es pot expressar mitjançant la següent equació:

$$w = w_i + w_f + w_m + \sum w_{fm} \quad \text{Eq. 7-33}$$

On  $w_f$  i  $w_m$  representen el treball per fracturar les fibres i la matriu respectivament i  $w_i$  és el treball necessari per iniciar la fractura. En els casos de provetes entallades el treball necessari per crear la fractura és aproximable a 0, ja que les tensions acumulades a l'entalla redueixen dràsticament la energia necessària per originar una fractura. El seu valor es pot determinar a través de la diferència entre els valors dels assaigs d'impacte amb i sense entalla. El terme  $\sum w_{fm}$  és l'energia dissipada degut a les interaccions entre fibra i matriu.<sup>39</sup>

$$w_i = W_c \text{ sense entalla} - W_c \text{ amb entalla} \quad \text{Eq. 7-34}$$

On  $w_c$  els treballs necessaris per trencar la proveta en els assaigs de Charpy sense entalla i amb entalla respectivament.

A la Taula 7-20 es mostren els resultats obtinguts del treball necessari per iniciar la fractura en el material compost calculats a partir de la Eq. 7-34.

**Taula 7-20 Treball necessari per l'inici de la fractura dels materials compostos de PLA i jute**

<b>Kappa</b>	<b>Treball inici fractura <math>w_i</math> (KJ/m<sup>2</sup>)</b>
PLA	
-	19,54
PLA+30%Jute	
40,32	12,11
20,05	13,47
14,83	13,60
7,73	13,16
2,10	12,97

Com es pot observar en la taula anterior el treball necessari per iniciar la fractura en el material compost decreix al afegir un 30% de fibra de jute. També cal dir que el procés de deslignificació no afecta al treball per tal d'iniciar la fractura.

## 7.5 PROPIETATS TÈRMiques

### 7.5.1 Anàlisi termogravimètric (TGA)

A la Figura 7-29 es representa la pèrdua de pes en funció de la temperatura que pateixen els materials estudiats. Els assaigs ha estat realitzat amb una rampa d'escalfament de 10°C/min en atmosfera inert.

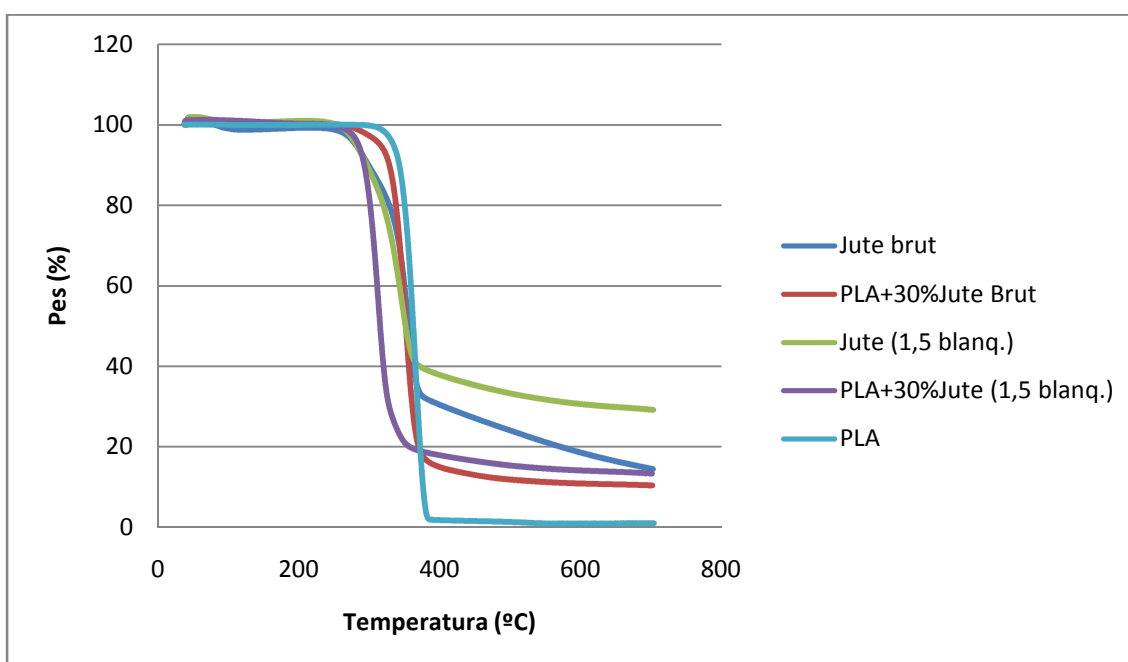


Figura 7-29 Evolució de la pèrdua de pes en augmentar la temperatura en un assaig termogravimètric dels materials compostos de PLA i jute

A partir de la figura es distingeix dues zones de degradació del material per a les fibres soles. La primera zona correspon a la degradació de la lignina.<sup>41</sup> Aquesta primera zona s'inicia al voltant dels 260°C. La segona zona de degradació s'inicia per sobre dels 290-300°C, aquesta correspon a la degradació de les hemicel·luloses i cel·luloses.

L'existència de dues fases degradatives es pot comprovar novament a partir de la derivada de la Figura 7-29 representada en la Figura 7-30.

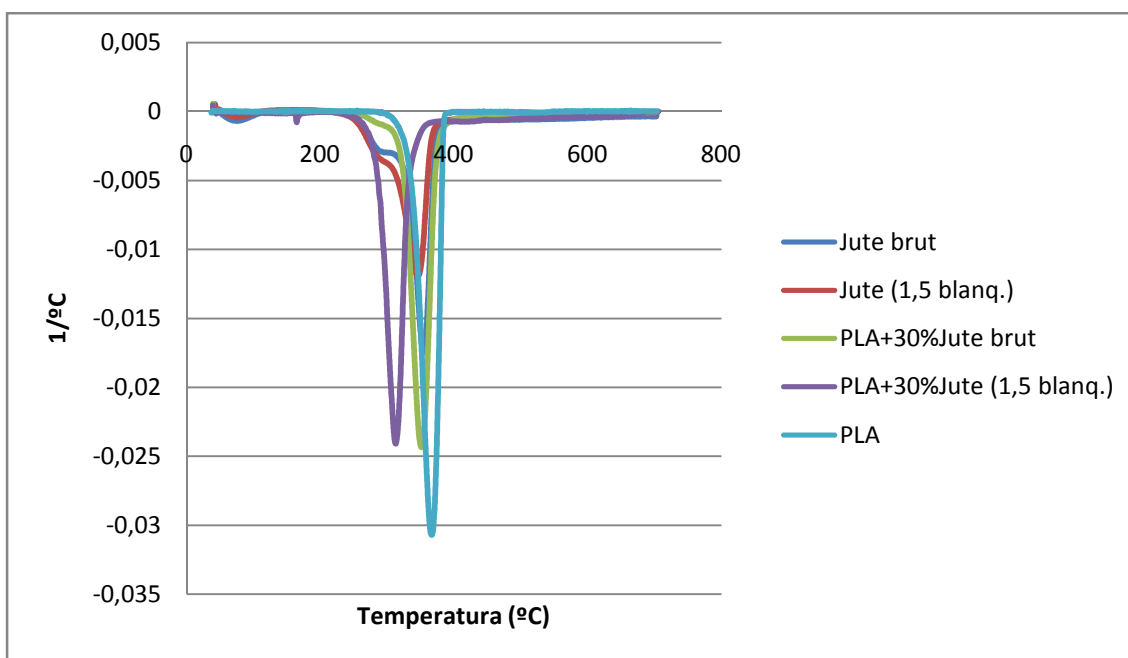


Figura 7-30 Derivada de l'evolució de la pèrdua de pes en funció de la temperatura

En la figura anterior es pot observar clarament com les fibres presenten una degradació deguda a la lignina abans del pic principal de degradació, que es correspon amb el de la cel·lulosa.<sup>42</sup>

Taula 7-21 Propietats extrems dels termogrames de la Figura 7-29.

	$T_{onset 1}$ (°C)	Pèrdua de pes (%)	$T_{onset 2}$ (°C)	Pèrdua de pes (%)	Residu (%)
PLA	342,25	98,05	-	-	1,14
Jute brut	268,44	19,47	336,73	48,02	22,74
Jute (1,5 blanq.)	262,04	18,43	322,73	43,50	32,22
PLA+30%jute brut	324,70	82,63	-	-	11,43
PLA+30%jute (1,5 blanq.)	289,94	81,08	-	-	14,90

Al identificar-se dos velocitats de degradació en el reforç es separen les degradacions de cadascuna d'elles. La primera temperatura d'inici de degradació es troba entre 260 i els 268°C segons el tractament realitzat. Aquesta disminueix al extreure lignina de la fibra. Pel que fa a les segones temperatures de degradació, es troben entre 320 i 337°C, també s'observa una disminució al disminuir el contingut de lignina. Podria ser que el tractament deslignificant promogui l'oxidació de la cel·lulosa i d'aquesta manera es disminueix la seva temperatura de degradació.

Pel que fa als materials compostos de PLA i fibra de jute, només tenen un salt degradatiu, situat a 289 i a 325°C pels compostos reforçats amb jute blanquejat i

sense blanquejar, respectivament. La incorporació d'un reforç amb una temperatura de degradació inferior, però molt pròxima a la del polímer, fa que s'aprecii una disminució de temperatures, per l'acoblament de les degradacions. Aquest fet s'observa amb el compost reforçat amb jute brut. No obstant, la incorporació del reforç blanquejat sí que afecta significativament a la degradació de la fase contínua. A la Figura 7-31 s'observen les transicions tèrmiques que es donen durant l'escalfament en el TGA. Es pot apreciar que el PLA té un pic de degradació endotèrmic a 361,86°C. En canvi, la degradació del PLA del compost amb reforç blanquejat es veu clarament reduïda, succeint a una temperatura de 313,18°C. Aquest fenomen podria explicar-se per una possible major oxidació del reforç que, al ser escalfat a temperatures elevades, promoués la hidròlisi del PLA.

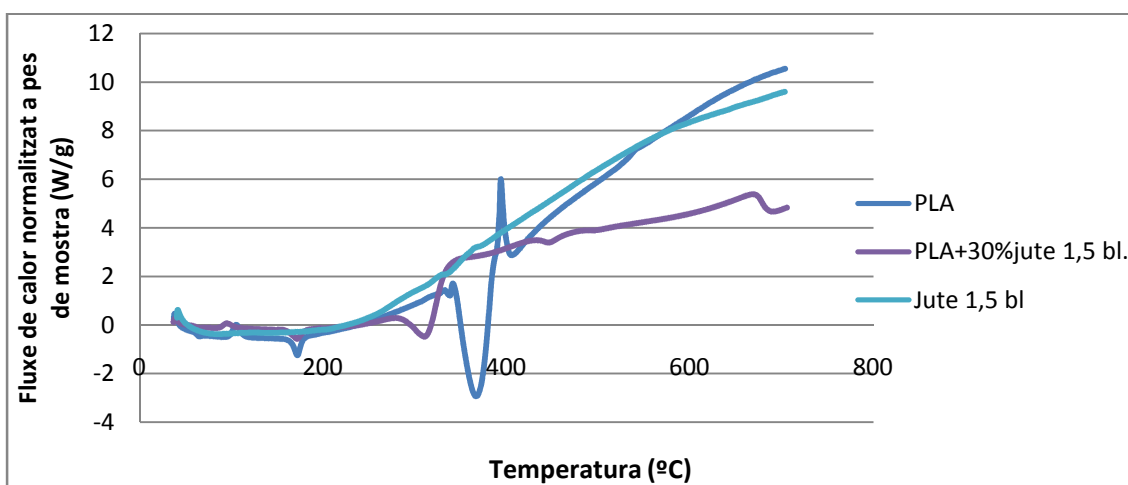


Figura 7-31 Calorimetria de rastreig proporcionada per l'aparell de TGA

El PLA pràcticament no genera cap residu a 700°C (1%). Per altra banda les fibres de jute presenten un residu del 32 i 22% segons si la fibra ha estat tractada o no, respectivament. Aquest residu es deu essencialment al contingut d'extractius inorgànics. L'addició de fibres cel·lulòsiques a la matriu augmenta, consegüentment, el contingut de residus a 700°C, tal i com s'observa a la Taula 7-21.

### 7.5.2 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

Aquesta tècnica s'ha utilitzat per observar variacions en la temperatura de fusió i cristal·lització de la matriu al reforçar-los amb fibres de jute, així com diferències en la cristal·linitat de la matriu, o afectacions en la temperatura de transició vítria.

Primer s'ha efectuat un rastreig per eliminar la història tèrmica dels materials. Tot seguit es refreda i s'escalfa per segon cop. Les velocitats d'escalfament i refredament són constants per als tres processos.

Tot seguit es mostra el termograma de refredament en el qual es pot observar la relació de l'entalpia en front la temperatura per als materials compostos de PLA i Jute.

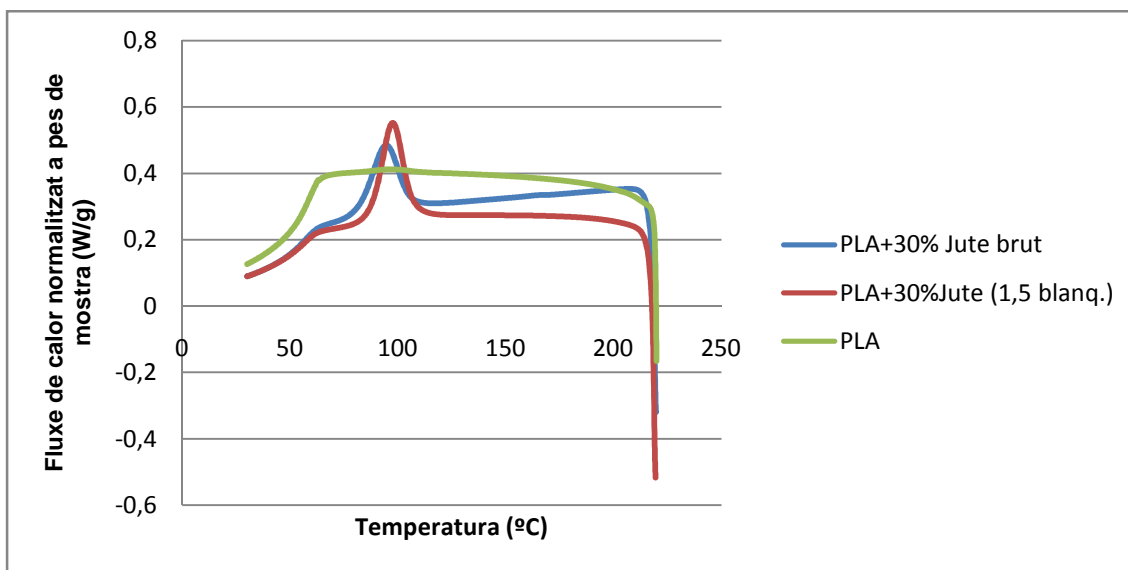


Figura 7-32 Termograma de DSC corresponent al refredament per als materials compostos de PLA i Jute

A continuació es recullen les entalpies i les temperatures del procés anterior.

Taula 7-22 Propietats tèrmiques obtingudes a partir de l'estudi calorimètric dels materials compostos de PLA i Jute

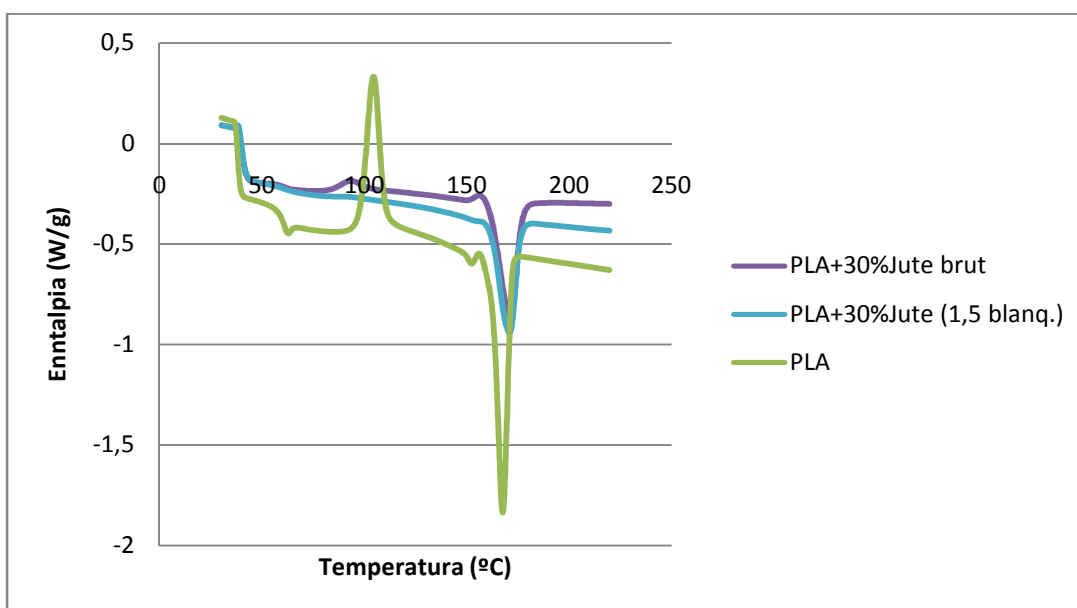
MATERIAL	$\Delta H$ . cristal·lització (J/g)	$\Delta H$ . c normalitzat (J/g PLA)	$T_c$ (°C)
PLA	-	-	-
PLA+30%Jute brut	18,69	26,70	94,44
PLA+30% Jute (1,5 blanq.)	26,51	37,87	97,48

Primer de tot cal dir que el PLA no presenta cap exoterma de cristal·lització durant el refredament. En canvi, al afegir fibres de jute, s'observa un procés exotèrmic identificat com la cristal·lització de la matriu. Per tant, tal i com s'ha observat en materials compostos amb altres matrius, l'addició de reforços lignocel·lulòsics augmenta la cristal·linitat d'aquestes.<sup>43</sup>

Com s'observa a la Taula 7-22 l'ús de reforços amb un menor contingut de la lignina en els materials compostos de PLA augmenta l'entalpia de cristal·lització. Per altra banda, això també afecta a la temperatura de cristal·lització ( $T_c$ ), observant-se un augment de tres graus.

Per tant l'addició de un reforç lignocel·lulòsic incrementa la velocitat de cristal·lització de la matriu, essent els reforços amb menys contingut de lignina els que ofereixen un major augment d'aquesta. Les estructures cristal·lines com la cel·lulosa poden provocar un efecte de transcristal·lització a les matrius que reforcen.<sup>44</sup> Per tant, la eliminació d'una substància amorfa present en el reforç, com la lignina, provoca també un augment de la velocitat de cristal·lització.

A continuació es mostra el termograma d'escalfament en el qual es pot observar el flux de calor en front la temperatura per als materials compostos de PLA i Jute.



**Figura 7-33** Termograma de DSC corresponent al segon escalfament per als materials compostos de PLA i Jute

A la Figura 7-33 es poden veure tres processos diferents: la transició vítria, la cristal·lització i la fusió.

A continuació es recullen en una taula les temperatures de transició vítria, la de cristal·lització i la de fusió. D'igual manera que per al procés de refredament, els valors de les temperatures de fusió i cristal·lització s'han agafat en el valor mínim i màxim de les corbes endoterma i exoterma del termograma, respectivament.

Taula 7-23 Temperatures de transició vítria (Tg), de cristal·lització (Tc) i de fusió (Tm)

	Tg (°C)		Tc (°C)	Tm (°C)
	Onset	Endset	Tc	
<b>PLA</b>	57,65	60,82	104,30	167,50
<b>PLA+30% Jute brut</b>	57,52	63,68	93,39	171,22
<b>PLA+30% Jute (1,5 blanq.)</b>	57,06	62,21	-	170,83

A la Taula 7-24 es mostren les entalpies de cristal·lització i fusió obtingudes durant l'escalfament.

Taula 7-24 Entalpies de cristal·lització i fusió durant l'escalfament

MATERIAL	$\Delta H$ cristal·lització (W/g)	$\Delta H$ c. normalitzat (W/g PLA)	$\Delta H$ Fusió (W/g)	$\Delta H$ Fusió normalitzada(W/g PLA)
<b>PLA</b>	38,70	38,70	-50,19	-50,19
<b>PLA+30%Jute brut</b>	1,16 / 3,78	1,66 / 5,40	-33,43	-47,76
<b>PLA+30% Jute (1,5 blanq.)</b>	-	-	-32,13	-45,90

En el segon escalfament, el PLA mostra un pic exotèrmic important atribuït a la cristal·lització freda. Tal i com es veu a la Taula 7-24, aquesta entalpia és superior a la dels materials compostos. Això es deu a que la matriu presenta una major quantitat de fase amorfa, susceptible a cristal·litzar. Així mateix, el material compost que més ha cristal·litzat durant el refredament mostra una entalpia de cristal·lització negligible.

La major cristal·linitat del PLA reforçat amb jute blanquejat també és apreciable a la transició vítria, essent menys perceptible degut a la menor quantitat de fase amorfa al inici del segon escalfament. No obstant no s'aprecia cap canvi en el rang de temperatures a la que succeeix la transició vítria.

En aquest procés d'escalfament, la temperatura de cristal·lització del material compost reforçat amb jute sense blanquejar presenta una temperatura de cristal·lització significativament més baixa que el PLA, atribuït a que els cristalls ja estan formats. Pel que fa a la temperatura de fusió (Tm), no s'observa cap canvi significatiu en aquesta.

A la Taula 7-24 es pot apreciar una falta de coincidència entre els calors de la cristal·lització amb els de fusió. En l'inici de les corbes de fusió s'observa una inestabilitat que podria indicar que hi ha un procés de cristal·lització anomenat "*crystal perfection*". Aquest fenomen s'ha observat anteriorment en PLA<sup>42</sup>, així com en altres



polièsters com el PET<sup>45</sup> i podria ser el causant de que la suma de les entalpies de cristal·lització no coincideixi amb la de fusió.

### 7.5.3 Anàlisi dinamomecànic (DMA)

Aquest anàlisi s'ha dut a terme per tal de poder identificar les diferències en el comportament viscoelàstic dels materials compostos de PLA i Jute.

En aquest assaig es duu a terme una deformació oscil·lant. Es mesura la fase entre la tensió aplicada per provocar la deformació indicada i la resposta que ofereix la proveta. El desfasament que s'aprecia correspon al temps que necessiten les provetes per tornar a la posició de repòs. Aquest estudi proporciona informació tant de la rigidesa del material al ser escalfat, com de processos de relaxament del material.

Dins d'aquest anàlisi dinamomecànic s'han recollit resultats del mòdul d'emmagatzematge i del de pèrdues.

Primer s'analitzarà el mòdul d'emmagatzematge (E'), el qual representa l'energia que el material emmagatzema com a conseqüència de la deformació, per tornar a la posició de repòs.

A la Figura 7-34 es mostra el mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura.

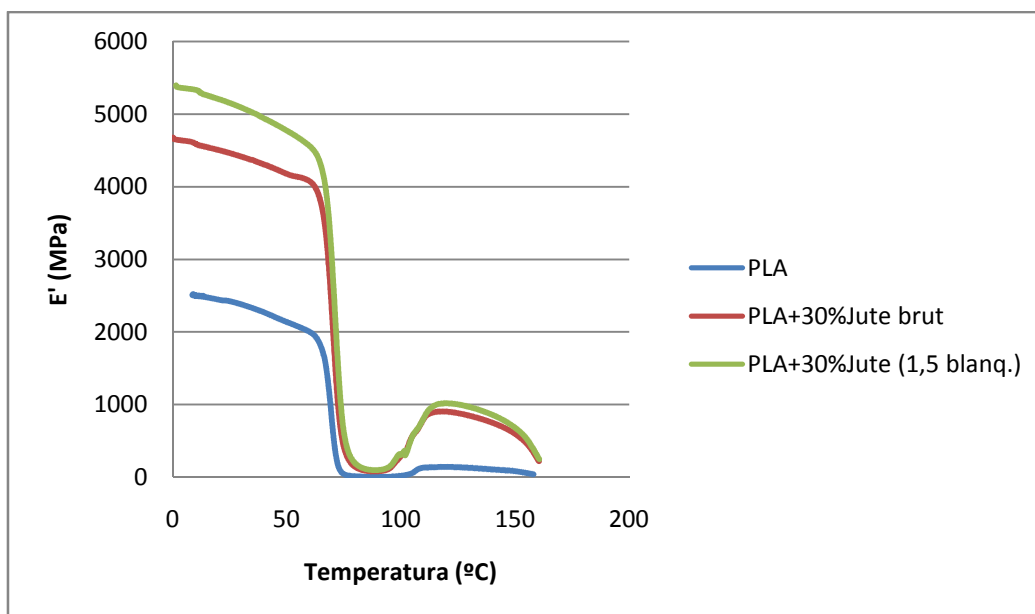


Figura 7-34 Comparació dels termogrames dels mòduls d'emmagatzematge dels materials compostos de PLA i Jute

Tal i com s'observa a la figura anterior, al adicionar fibra a la matriu, el mòdul d'emmagatzematge augmenta. Aquest es pot relacionar amb la rigidesa. Per tant, és

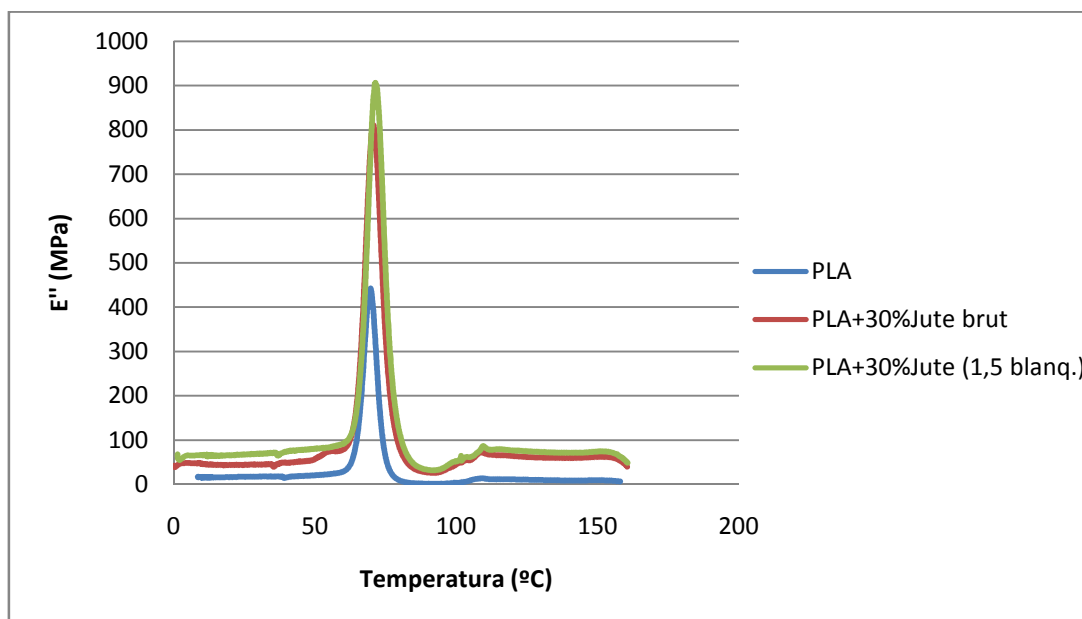
lògic que al addicionar un material més rígid que la pròpia matriu, aquest augmenti. Això corroboraria els resultats obtinguts en els assaigs a tracció i flexió.

També s'observa que l'ús de reforços amb un contingut de lignina inferior, proporciona un mòdul d'emmagatzematge més elevat. Això es podria relacionar amb que el percentatge de cel·lulosa en el compost blanquejat és superior, al haver extret lignina.

Com es veu, el mòdul d'emmagatzematge disminueix a mesura que s'augmenta la temperatura. Això es degut al guany de mobilitat de les molècules al ser escalfades. Entre els 70-80°C el material presenta una davallada dràstica del mòdul d'emmagatzematge, la qual es relaciona amb la transició vítria. Al voltant dels 110-120°C s'aprecia un lleuger augment del mòdul d'emmagatzematge en forma de pic, atribuït a un procés de cristal·lització.

Tot seguit s'analitza el mòdul de pèrdues ( $E''$ ), el qual és l'energia dissipada en altres processos.

A la Figura 7-35 es representen els resultats obtinguts del mòdul de pèrdues per als materials compostos de PLA i jute.



**Figura 7-35 Comparació dels termogrames dels mòduls de pèrdues dels materials compostos de PLA i Jute**

Tal i com es veu a la figura mostrada anteriorment el mòdul de pèrdues augmenta amb l'addició de fibra per a tot el rang de temperatures estudiats. Això és degut a l'addició d'un material més rígid que la pròpia matriu.

Al voltant dels 60-80°C s'aprecia un procés de relaxació, el qual correspon a la transició vítria. Un cop assolit el valor mínim del mòdul de pèrdues, s'aprecia un segon pic menys pronunciat, que s'atribueix a una cristal·lització.

A la taula següent es recullen els resultats de la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) i la temperatura de cristal·lització ( $T_c$ ).

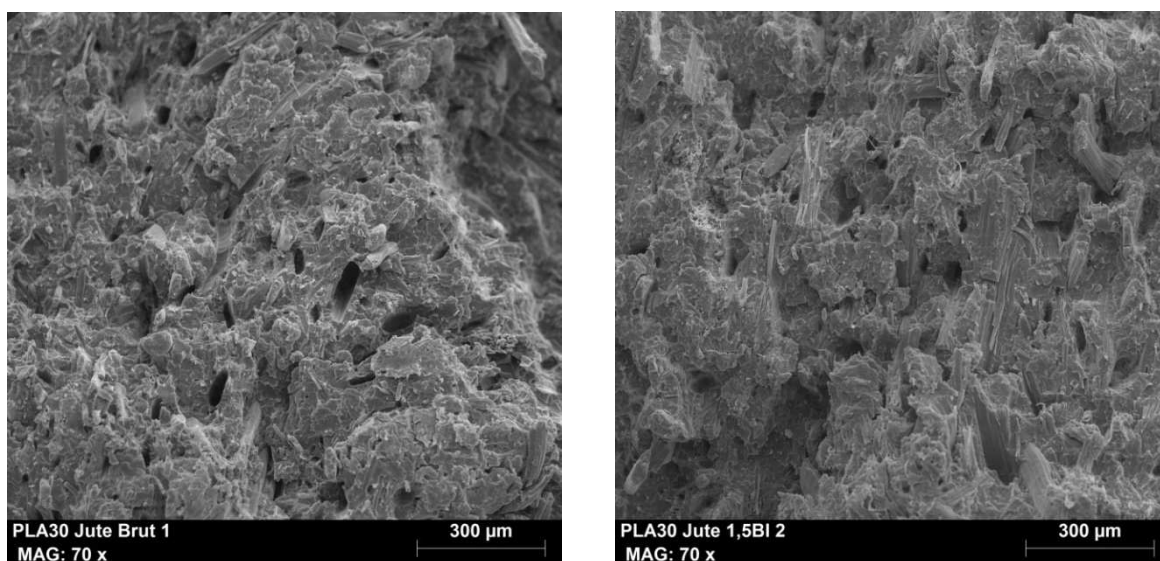
**Taula 7-25** Temperatures de transició vítria ( $T_g$ ) i de cristal·lització ( $T_c$ ) per als materials compostos de PLA i jute

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)
<b>PLA</b>	67,85	108,87
<b>PLA+30%Jute brut</b>	70,35	106,93
<b>PLA+30% Jute (1,5 blanq.)</b>	71,08	108,08

A la Taula 7-25 es constata que el reforç no influencia significativament el valor de  $T_g$  del polímer. Així mateix, no sembla observar-se modificacions en la temperatura a la  $T_c$ .

## 7.6 SEM

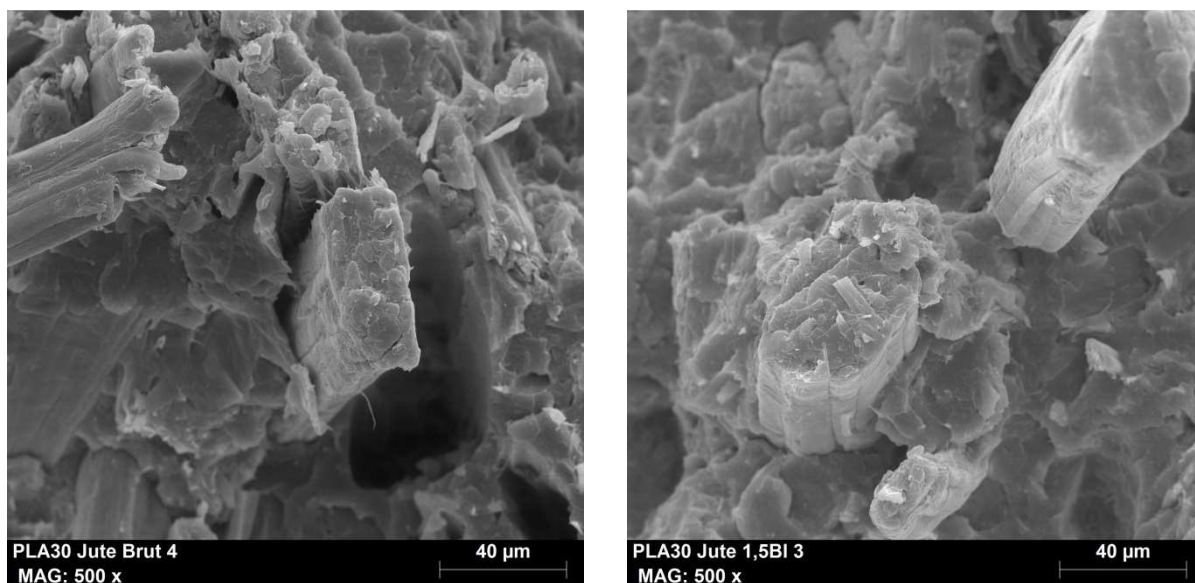
S'ha realitzat una observació microscòpica de rastreig (SEM) sobre la superfície d'una proveta prèviament assajada a tracció per tal d'analitzar la morfologia de la fractura i observar qualitativament la unió entre fibra i matriu. S'ha comprovat si s'ha obtingut o no una bona interfase. A continuació s'exposen imatges agafades a 70 augments i a 500 augments.



**Figura 7-36** Imatges de la fractura de provetes de PLA amb un 30% de reforç de fibra de jute, brut i amb una etapa i mitja de blanqueig respectivament.

Com es pot constatar a les imatges, l'augment de la resistència dels materials queda plasmat en la diferència de espais buits, producte de fibres que han lliscat de la matriu. En el cas del compost reforçat amb jute sense blanquejar, s'observen una major densitat d'espais buits que en el jute blanquejat.

Les següents imatges mostren detalls de la fractura. Per valorar la bona interacció entre les diferents fases s'haurà d'observar si existeixen espais buits al voltant de la fibra o forats que revelin la posició d'una fibra que hagi lliscat de la matriu per els grans esforços de tracció.



**Figura 7-37** Imatges de la fractura de provetes de PLA amb un 30% de reforç de fibra de jute, brut i amb una etapa i mitja de blanqueig respectivament.

A les microfotografies anteriors s'observen fibres trencades. El reforç ha suportat notòriament els esforços que se li han exigint a l'assaig a tracció fins al punt que a provocat la fractura del reforç. També cal dir que amb el procés de deslignificació la interfase millora ja que a la foto de l'esquerra s'aprecia un forat associat al lliscament d'alguna fibra que no ha suportat l'esforç a tracció. En canvi a la foto de la dreta no s'observa cap forat i s'aprecia una unió íntima de la fibra amb el PLA.

### 8 CONCLUSIONS

En aquest treball se ha realitzat l'estudi de la influència del procés de deslignificació de la fibra de jute per ser utilitzada com a reforç en una matriu polimèrica tal com el PLA. Amb aquest objectiu s'han preparat cinc formulacions diferents, totes elles amb un trenta per cent de fibra de jute amb diferents intensitats de blanqueig: des de la fibra bruta, a fibres sotmeses a dues etapes de blanqueig.

S'han avaluat les propietats mecàniques: tracció, flexió i impacte; tèrmiques: anàlisi termogravimètric (TGA), calorimetria diferencial de rastreig (DSC) i anàlisi dinamomecànic (DMA); i morfològiques mitjançant la observació de la fractura de provetes assajades a tracció d'aquests materials.

Les propietats a tracció i flexió presenten grans similituds entre elles:

- L'addició de fibres provoca un augment del mòdul de Young en el material, ja que s'està afegint un element més rígid que la pròpia matriu en el sistema.
- Aquests materials suporten resistències màximes més grans si es sotmet la fibra a processos previs de deslignificació. S'ha trobat que una etapa i mitja de blanqueig ( $kappa$  de 7,75) és la que permet una millor interfase dels materials estudiats, fet que facilita la transmissió d'esforços a la fibra.
- La deformació màxima disminueix al addicionar el reforç a la matriu.

L'estudi micromecànic de la resistència a tracció i a flexió:

- Confirma numèricament que la qualitat de la interfase és bona. Això es realitza a partir del valor del IFSS.
- També cal comentar que al deslignificar el reforç la deformabilitat augmenta i consegüentment, l'aportació de la matriu.
- Dels resultats obtinguts de l'anàlisi micromecànic de la resistència a tracció i flexió, s'extreu que la fibra presenta una resistència intrínseca a flexió superior a la que presenta a tracció.

Els estudis micromecànics del mòdul de rigidesa a tracció i flexió de les fibres conclouen:

## CONCLUSIONS

---

- La diferència de 45,9% entre els dos valors obtinguts demostra que no es possible definir el mòdul de flexió com equivalent al mòdul de tracció de les fibres.
- Per contra, el coeficient d'eficiència, el coeficient d'orientació i el coeficient longitudinal no presenten grans diferències entre tracció i flexió, donant diferències entre 3-5%.

La resposta que s'observa de l'assaig a impacte és diferent segons s'hagi assajat amb provetes entallades o sense entallar.

- La entalla genera un punt d'acumulació de tensions en el que no es requereix molta energia per produir una fractura a la proveta. Per tant, en els assaigs amb provetes entallades s'avalua l'energia que absorbeix el material en propagar la fractura. L'assaig de provetes entallades ha seguit la metodologia *Charpy*. Aquest mètode mostra que la energia necessària per propagar una fractura augmenta al afegir el reforç, i encara més, al deslignificar aquest reforç. Això es degut a que la fractura es troba amb més dificultats per propagar-se a causa de la bona adhesió entre matriu i reforç.
- Per altra banda, si la proveta no està entallada, l'energia absorbida serà la necessària per provocar tant l'esquerda com la propagació. Al afegir el reforç, la capacitat de deformació del material disminueix. Això fragilitza el material, provocant que l'energia necessària per trencar la proveta sigui inferior a la d'un material sense reforçar.

En l'anàlisi termogravimètric s'ha observat:

- Que els materials compostos estudiats presenten una única temperatura de degradació. Tot i que la temperatura de degradació dels reforços i de la matriu és diferent, degut a la proximitat d'aquestes, no s'aprecien per separat, ja que el jute encara degrada a velocitats elevades quan la fase polimèrica comença el seu procés degradatiu. En el reforç s'aprecia dos velocitats de degradació, corresponent a dos processos degradatius. El procés a temperatura més baixa correspondria a la temperatura de degradació de la lignina, i la segona a la de la cel·lulosa.

## CONCLUSIONS

---

- Es pot observar com els materials compostos generen un residu per sobre dels 390°C. Aquest residu és pràcticament nul en la matriu sense reforçar. Per tant, es probable que sigui degut a cargues presents en la fibra de jute.
- S'observa que el PLA reforçat amb reforç blanquejat té una temperatura de degradació inferior a la del compost amb jute brut o a la matriu sense reforçar. Això podria deure's a una major oxidació de la fibra blanquejada.

De la calorimetria diferencial de rastreig s'han extret les següents conclusions:

- La presència de fibres cel·lulòsiques no provoca alteracions en les temperatures de dos de les tres transicions que s'han observat en DSC: fusió i transició vítria.
- L'addició d'un reforç lignocel·lulòsic promou la cristal·lització de la matriu durant el refredament, la qual no s'observa amb el PLA sense reforçar. També s'observa un lleuger augment de la temperatura de cristal·lització quan el reforç ha esta deslignificat. Fet que es relaciona amb l'efecte nucleant en el PLA.

A l'assaig dinàmic mecànic s'ha posat interès en els mòduls d'emmagatzematge i en el de pèrdues.

Del mòdul d'emmagatzematge es pot dir:

- Que disminueix al augmentar la temperatura de les provetes. Això succeeix per a tots els materials estudiats.
- El mòdul d'emmagatzematge augmenta al afegir fibres lignocel·lulòsiques així com al augmentar la intensitat del procés de deslignificació. Això es degut a que el material compost, al ser més rígid, té més capacitat per retornar l'energia amb la que s'ha deformat.
- S'observa una caiguda dràstica d'aquest al voltant dels 60°C, degut al guany de mobilitat que tenen les molècules de PLA al superar la seva temperatura de transició vítria del PLA.
- També s'aprecia un augment del mòdul d'emmagatzematge per sobre de la transició vítria deguda a la cristal·lització del PLA. Aquest efecte era més notori

## CONCLUSIONS

---

en els compostos amb fibres blanquejades degut a la seva major capacitat nucleant.

Del mòdul de pèrdues s'han tret les següents conclusions:

- El mòdul de pèrdues augmenta amb l'addició de fibra per a tot el rang de temperatures estudiats. Això és degut a l'addició d'un material més rígid que la pròpia matriu.
- Al voltant dels 60-70°C s'aprecia un procés de relaxació, el qual correspon a la transició vítria. Un cop assolit el valor mínim del mòdul de pèrdues, s'aprecia un segon pic menys pronunciat, que s'atribueix a la cristal·lització.

Com a conclusió final, cal dir que el procés de deslignificació mitjançant hipoclorit sòdic elimina la lignina (de caràcter més aviat hidrofòbic) de la superfície de la fibra i fa aflorar, també a la superfície, més components hidrofílics (cel·lulosa i hemicel·lulosa) que en principi tindrien més afinitat amb el PLA.



## 9 PRESSUPOST

Primer de tot cal dir que per a realitzar el pressupost del present projecte no s'ha tingut en compte el lloguer ni la compra del local, el cost d'aigua i electricitat utilitzada. El que si s'ha comptat ha estat totes les despeses de material gastat i el cost que suposaria contractar una persona per a realitzar la feina. S'ha afegit una despesa anomenada subcontractació dels STR. Aquests costos s'associen als Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona. Aquesta subcontractació ha estat necessària per tal de poder portar a terme els assajos tèrmics.

A la Taula 9-1 es presenta els costos dels materials necessaris per a la realització del projecte. Cal dir que el cost del material descrit correspon exclusivament al material emprat en el present projecte per a la realització de la part experimental. El consum de reactius del grup de recerca s'ha considerat despreciable.

**Taula 9-1 Cost del material associat a la realització del projecte**

Material	Cost unitari (€/Kg)	Kg	Import (€)
<b>PLA</b>	3,00	11,50	34,50
<b>Jute</b>	0,60	4,50	2,70
<b>Import net</b>			37,20
<b>IVA (21%)</b>			7,81
<b>TOTAL</b>			45,01

A la Taula 9-2 es mostra el cost associat a la mà d'obra per dur a terme el projecte.

**Taula 9-2 Cost mà d'obra del projecte**

Mà d'obra	Salari (€/h)	Temps invertit (h)	Cost (€)
<b>Planificació projecte</b>	18,00	23,00	414,00
<b>Fase experimental</b>	22,00	440,00	9.680,00
<b>Fase redacció</b>	24,00	248,00	5.952,00
<b>Import net</b>			16.046,00
<b>IVA (21%)</b>			3.369,66
<b>TOTAL</b>			19.415,66

A la Taula 9-3 es presenta el cost associat a la maquinària necessària per poder dur a terme el projecte.

**Taula 9-3 Cost dels equips necessaris per a realitzar el projecte**

<b>Equips</b>	<b>Cost (€/h)</b>	<b>Temps invertit (h)</b>	<b>Cost (€)</b>
Gelimat + Trituració	99,00	4	396,00
Injecció	55,00	9	495,00
Assaig tracció	20,90	12	250,80
Assaig flexió	20,90	8	167,20
Assaig impacte	20,90	4	83,60
Densitat	23,10	1	23,10
MFI	30,00	2	60,00
<b>Import net</b>			<b>1.475,70</b>
<b>IVA (21%)</b>			<b>309,89</b>
<b>Total</b>			<b>1.785,60</b>

A la taula següent es pot veure el cost necessari per tal de poder fer servir un equip extern al grup de recerca LEPAMAP.

**Taula 9-4 Cost dels equips utilitzats externs al grup de recerca LEPAMAP**

<b>Serveis</b>	<b>Cost (€)</b>
STR	375,24
<b>Import net</b>	<b>375,24</b>
<b>IVA (21%)</b>	<b>78,80</b>
<b>Total</b>	<b>454,04</b>

A la Taula 9-5 es presenta el cost total del projecte que s'ha dut a terme.

**Taula 9-5 Cost total del projecte**

	<b>Cost (€)</b>
<b>Materials</b>	<b>45,01</b>
<b>Mà d'obra</b>	<b>19.415,66</b>
<b>Equips</b>	<b>1.785,60</b>
<b>Serveis</b>	<b>454,04</b>
<b>TOTAL</b>	<b>21.700,31</b>

## 10 PLANIFICACIÓ DEL PROJECTE

A continuació es mostra el diagrama de Gantt de les tasques que han tingut lloc per tal de poder realitzar el projecte.

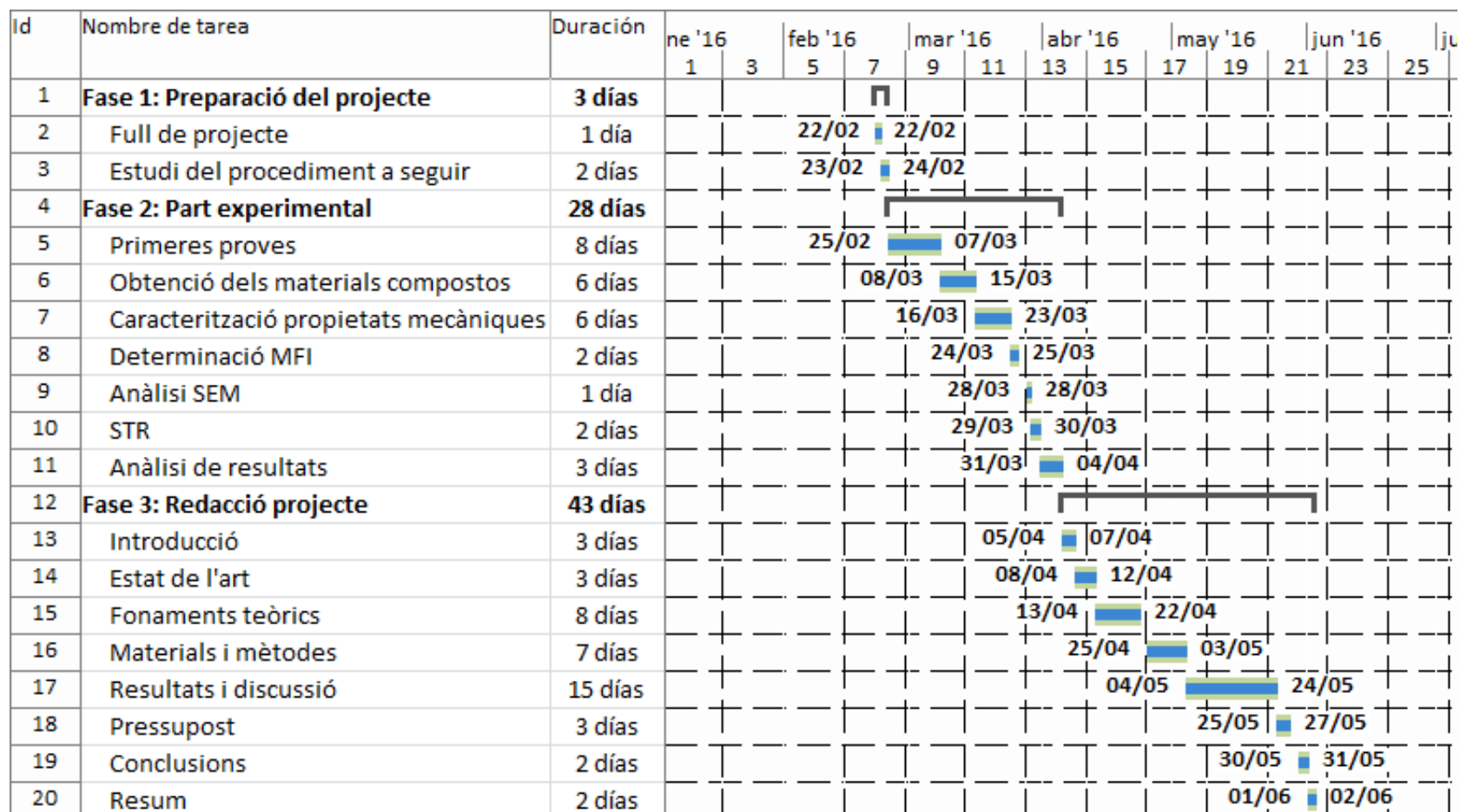


Figura 10-1 Diagrama de gantt de la planificació del projecte.

## 11 BIBLIOGRAFIA

1. Hull D. *Materiales Compuestos*. Editorial Reverté, S.A. Barcelona; 1987.
2. Rösler, J., Harders, H., & Bäker M. *Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*. Springer. India; 2007.
3. Kelly, A., & Tyson WR. Tensile properties of fibre reinforced metals .2. creep of silver-tungsten. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1966; 14(2): 177-186 .
4. Donaldson & Tran. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2004; 553(1-2):5-9.
5. Greenberg MI, Waksman J, Curtis J. Silicosis: A review. *Dm Dis*. 2007;53(8):394-416. doi:10.1016/j.disamonth.2007.09.020.
6. Carus M, Eder A, Dammer L, et al. Wood-Plastic Composites ( WPC ) and Natural Fibre Composites ( NFC ): European and Global Markets 2012 and Future Trends. 2015.
7. Ahmad SH, Rasid R, Bonnia NN, et al. Polyester-Kenaf Composites: Effects of Alkali Fiber Treatment and Toughening of Matrix Using Liquid Natural Rubber. *J Compos Mater*. 2011;45(2):203-217. doi:10.1177/0021998310373514.
8. Beg MDH, Pickering KL. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2008;39(7):1091-1100. doi:10.1016/j.compositesa.2008.04.013.
9. Vilaseca F, López A, Llauro X, Pèlach MA, Mutjé P. Hemp Strands as Reinforcement of Polystyrene Composites. *Chem Eng Res Des*. 2004;82(11):1425-1431. doi:10.1205/cerd.82.11.1425.52038.
10. Franco-Marques E, Mendez JA, Pelach MA, Vilaseca F, Bayer J, Mutje P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chem Eng J*. 2011;166(3):1170-1178. doi:10.1016/j.cej.2010.12.031.
11. Stewart R. Going green. Eco-Friendly Materials and Recycling on Growth Paths. *Plast Eng (Society Plast Eng)*. 2008;64.
12. Bledzki AK, Jazskiewicz A, Murr M, Sperber VE LR, T. R. Processing techniques for natural and wood-fibre composites. Properties and performance of natural-fiber composites. 2008;163-92.
13. Kuciel, S., & Liber-Kneć A. Biocomposites based on PHB filled with wood or kenaf fibers. *Polimery/Polymers*. 2011;56(3):218-233
14. Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., & Peijs T. Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*. 2008;16(2):101-113.

15. Kiziltas, A., Kiziltas, E. E., Boran, S., & Gardner DJ. Micro- and nanocellulose composites for automotive applications. 13th annual SPE Automotive Composites Conference and Exhibition. 2013;1-13
16. Faruk O, Bledzki AK, Fink H, Sain M. Progress in Polymer Science Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000 – 2010. *Prog Polym Sci.* 2012;37(11):1552-1596. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
17. Huda MS, Drzal LT, Mohanty AK MM. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: a comparative study. *Composites: Part B.* 2006; 38:367-379.
18. Huda MS, Drzal LT, Mohanty AK MM. The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physicomechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. *Composites Science and Technology.* 2007(66):1813-1824.
19. Haque M, Hasan M, Islam M AM. Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites.* 2009; 29(11):1734-1742.
20. K. P. Properties and performance of natural-fibre composites. Elsevier, 2008. 3-66. ISBN: 9781845692674DOI: 10.1533/9781845694593.1.3
21. Nishino T, Hirao K, Kotera M, Nakamae K IH. Kenaf reinforced biodegradable composite. *Composites Science and Technology.* 2003; 63(9):1281-1286.
22. Yu HN, Kim SS, Hwang IU LD. Application of natural fiber reinforced composites to trenchless rehabilitation of underground pipes. *Composite Structures.* 2008; 86(1-3):285-290.
23. Huang X NA. Biodegradable green composites made using bamboo micro/nano-fibrils and chemically modified soy protein resin. *Composites Science and Technology.* 2009; 69(7-8):1009-1015.
24. K. Oksman, M. Skrifvars J-FS. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology.* 2003; 63:1317-1324.
25. Andrzej K. Bledzki, Adam Jaszkievicz DS. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2009; 40(4):404-412.
26. López, J. P., Méndez, J. A., Mansouri, N. E. El, Mutjé, P., & Vilaseca F. Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources.* 2011; 6(4):5037-5049; ISSN: 19302126, ISBN: 1930-2126.
27. Sanadi, A. R.; Young, R. A.; Clemons, C.; Rowell RM. Recycled newspaper fibers as reinforcing fillers in thermoplastics. Part I, Analysis of tensile and impact properties in polypropylene. *J Reinf Plast Compos.* 1994;13.
28. Templeton. Strength predictions of injection moulding compounds. 1990.
29. Granda L, Espinach, F X, Tarrés, Q., Méndez J.A., Delgado-Aguilar, M. and Mutjé, P. Towards a good interphase between bleached kraft softwoods fibers and poly(lactic) acid. 2016. doi:10.1016/j.compositesb.2016.05.008.

30. Lopez, J. P. & et al. Analysis of the Tensile Modulus of Polypropylene. *BioResources*. 2012; 7:1310-1323.
31. López JP, Mutjé P, Angels Pèlach M, El Mansouri NE, Boufi S, Vilaseca F. Analysis of the tensile modulus of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers. *BioResources*. 2012;7(1):1310-1323.
32. Serrano, a., Espinach, F. X., Julian, F., Del Rey, R., Mendez, J. a., & Mutje P. Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*. 2013; 50:232-238.
33. Hirsch TJ. Modulus of Elasticity of Concrete Affected by Elastic Moduli of Cement Paste Matrix and Aggregate. *ACI Journal Proceedings*.1962; 59(12):427-452. ISSN:0002-8061, DOI: 10.14359/7924.
34. Li, Y., Mai, Y.-W., & Ye L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*. 2000;60(11):2037-2055. ISSN: 02663538, ISBN: 0266-3538, DOI: 10.1016/S0266-3538(00)00101-9.
35. Kalaprasad, G., Joseph, K., Thomas, S., & Pavithran G. Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites. *Journal of Materials Science*.1997;32(16):4261-4267. ISSN: 00222461, ISBN:0022-2461, DOI: 10.1023/a:1018651218515.
36. Vilaseca, F., Valadez-Gonzalez, A., Herrera-Franco, P. J., Pèlach, M. À., López, J. P. & Mutjé P. Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties. *Bioresource Technology*. 2010; 101(1):387-395. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.07.066.
37. Espinach FX, Julian F, Verdaguer N, et al. Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites. *Compos Part B Eng*. 2013;47:339-343. doi:10.1016/j.compositesb.2012.11.021.
38. Thomason JL. Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2002;33(10):1283-1288. doi:10.1016/s1359-835x(02)00150-1.
39. Gironès, J., Lopez, J. P., Vilaseca, F., Bayer, R., Herrera-Franco, P. J., & Mutjé P. Biocomposites from *Musa textilis* and polypropylene: Evaluation of flexural properties and impact strength. *Composites Science and Technology*. 2011; 71(2):122-128. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.10.012
40. Guettler, B. E., Moresoli, C., & Simon LC. Mechanical properties and crack propagation of soy-polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013; 130(1):175-185. DOI: 10.1002/app.39151.
41. Granda LA, Méndez JA, Espinach FX, Puig J, Delgado-Aguilar M, Mutjé P. Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties. *Compos Part B Eng*. 2016;94:75-81. doi:10.1016/j.compositesb.2016.03.017.
42. *Thermal Analysis Investigation of a Poly ( Lactic Acid ) Biodegradable Plastic*.; 2007.

43. Khoo RZ, Ismail H, Chow WS. Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites. *Procedia Chem.* 2016;19:788-794. doi:10.1016/j.proche.2016.03.086.
44. Ouchiar S, Stoclet G, Cabaret C, Gloaguen V. Influence of the Filler Nature on the Crystalline Structure of Polylactide-Based Nanocomposites: New Insights into the Nucleating Effect. *Macromolecules.* 2016:acs.macromol.5b02746. doi:10.1021/acs.macromol.5b02746.
45. Thomas LC. Use of multiple heating rate DSC and modulated temperature DSC to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials. *Am Lab.* 2001;33(1).