

## **Treball final de grau**

**Estudi:** Grau en Enginyeria Química

**Títol:** Desenvolupament de materials compostos reforçats amb fibres naturals totalment biodegradables per impressió 3D

**Document:** Memòria

**Alumne:** Ferran Serra Parareda

**Tutor:** Marc Delgado Aguilar

**Departament:** EQATA

**Àrea:** Enginyeria Química

**Convocatòria (mes/any):** Juny 2018

## AGRAÏMENTS

---

En primera instància m'agradaria expressar el meu sentit agraïment al Dr. Marc Delgado Aguilar per assessorar-me durant el transcurs del projecte i per la seva total disponibilitat durant aquest. En segon lloc també voldria mencionar especialment en Ramon Serrat per instruir-me i donar-me ajuda en qualsevol moment que ho he necessitat, i per la paciència tinguda.

Finalment, voldria anomenar aquelles persones que sempre han estat al meu costat per escoltar-me i donar-me consell en qualsevol moment, la meva família, amb especial menció a la meva mare, la meva noia i els meus amics.

## ABREVIATURES

---

**PLA:** Àcid polilàctic

**PCL:** Policaprolactona

**LEPAMAP:** Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers

**FE-SEM:** Microscòpia electrònica d'escombrat d'emissió de camp

**TGA:** Anàlisi termo-gravimètric

**DSC:** Escombrat de calorimetria diferencial

**DMTA:** Anàlisi mecànic diferencial

**PS:** Poliestirè

**PTFE:** Tefló

**PA:** Poliamida

**PE:** Polietilè

**PVC:** Policlorur de vinil

**POM:** Polioximetilè

**LCP:** Polímer de cristall líquid

**PP:** Polipropilè

**PE-LD, PE-LLD, PE-MD, PE-HD:** Polietilens de baixa, molt baixa, mitjana i alta densitat

**PUR:** Poliuretà

**PET:** Polietilè tereftalat

**PMMA:** Polimetacrilat de metil

**ABS:** Acrilonitril butadiè estirè

**Tg:** Temperatura de transició vítria

**ROP:** Mètode d'obertura d'anell

**FDA:** Agència d'Aliments i medicaments d'Estats Units

**BKHP:** Bleached *Kraft* Hardwood Pulp (Fibra blanqueja *Kraft* d'eucaliptus)

**SGW:** Pasta mecànica

**TMP:** Pasta termomecànica

**CTMP:** pasta química-termomecànica

**PBAT:** Tereftalat de polibutadiè

**3D:** 3 dimensions

## PARAULES CLAU

---

Impressió 3D, fabricació additiva, compòsits polimèrics, polímer, polímer biodegradables, biopolímer, bioplàstic, font de recursos naturals, àcid polilàctic, policaprolactona, prototip, disseny, matriu, híbrid PLA/PCL, reforç, Joncryn, fibres vegetals, fibra blanquejada d'eucaliptus, BKHP, *Kraft*, interfase polímer-polímer, interfase matriu-reforç.

# ÍNDEX

---

Agraïments.....	i
Abreviatures .....	ii
Paraules clau.....	iii
Índex de taules .....	viii
Índex de figures .....	x
1 Antecedents .....	1
2 Objectiu .....	3
3 Abast.....	4
4 Fonaments teòrics.....	5
4.1 Situació actual dels polímers .....	5
4.1.1 Rellevància dels polímers .....	5
4.1.2 Demanda i situació actual dels polímers.....	5
4.1.3 Prospectiva dels polímers.....	8
4.2 Els polímers.....	10
4.2.1 Definició i estructura d'un polímer.....	10
4.2.2 Classificació dels polímers .....	11
4.2.3 Propietats dels polímers.....	14
4.2.4 Problemàtica dels polímers: Impacte mediambiental .....	15
4.2.5 Solucions envers la problemàtica.....	16
4.3 Introducció als "biopolímers" .....	17
4.3.1 Què és un biopolímer? .....	17
4.4 PLA .....	18
4.4.1 Introducció al PLA.....	18
4.4.2 Obtenció del PLA .....	19
4.4.3 Estructura i composició del PLA .....	20
4.4.4 Propietats i característiques del PLA.....	21
4.4.5 Reciclatge i biodegradació del PLA.....	22
4.4.6 Aplicacions del PLA .....	22
4.5 PCL.....	23
4.5.1 Introducció a la PCL .....	23

4.5.2	Síntesi i estructura química .....	23
4.5.3	Biodegradació de la PCL .....	23
4.5.4	Propietats de la PCL .....	24
4.5.5	Aplicacions de la PCL .....	25
4.6	Compòsits .....	25
4.6.1	Estructura d'un compòsit polimèric .....	27
4.6.2	Avantatges dels compòsits polimèrics respecte els materials i polímers convencionals.....	30
4.7	Fibres vegetals .....	31
4.7.1	Estructura de les fibres vegetals.....	31
4.7.2	Obtenció de fibres vegetals .....	32
4.8	Bleached <i>Kraft</i> Hardwood Pulp “BKHP” .....	34
4.8.1	Procés d'obtenció de fibres BKHP .....	35
4.9	Joncryn ADR: <i>Chain extender</i> .....	36
4.10	Impressió 3D .....	37
4.10.1	Què és la impressió 3D? .....	37
4.10.2	Fused Deposition Modeling “FDM” .....	37
4.10.3	Avantatges de la impressió 3D respecte el modelatge actual. ....	38
5	Materials, equips i mètodes.....	40
5.1	Localització d'on s'ha dut a terme el projecte.....	40
5.2	Materials .....	40
5.2.1	PLA 4043D.....	40
5.2.2	PCL .....	40
5.2.3	Bleached <i>Kraft</i> Hardwood Pulp “BKHP” .....	41
5.2.4	Joncryn ADR .....	41
5.3	Equips.....	41
5.3.1	Equips de preparació de mescla per la producció de compòsit.....	41
5.3.2	Equips de producció de compòsit polimèric .....	43
5.3.3	Equips de condicionament de provetes per posterior caracterització ....	45
5.3.4	Equips de caracterització del material .....	46
5.3.5	Equips d'extrusió i impressió 3D del material .....	49
5.4	Mètodes.....	50

5.4.1	Metodologia de producció de matriu i compòsit polimèric.....	52
5.4.2	Procediment per la caracterització completa del material.....	56
5.4.3	Procediment d'extrusió i impressió 3D .....	58
5.4.4	Metodologia de càlcul .....	60
6	Resultats i discussió.....	61
6.1	Introducció als resultats.....	61
6.2	Estudi de les propietats mecàniques de l'híbrid PLA+PCL.....	62
6.2.1	Assajos mecànics de tracció de l'híbrid PLA+PCL.....	62
6.2.2	Assajos mecànics de flexió de l'híbrid PLA+PCL .....	64
6.2.3	Assajos mecànics d'impacte de l'híbrid PLA+PCL.....	66
6.2.4	Corbes esforç-deformació de l'híbrid PLA+PCL.....	68
6.2.5	Conclusions extretes de l'híbrid PLA+PCL .....	70
6.3	Estudi de la influència del Joncryl ADR sobre les propietats mecàniques de l'híbrid PLA+PCL .....	70
6.3.1	Assajos de tracció de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl.....	71
6.3.2	Assajos de flexió de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl .....	73
6.3.3	Assajos d'impacte de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl.....	76
6.3.4	Corbes esforç-deformació per l'híbrid PLA+PCL amb Joncryl ADR .....	77
6.3.5	Conclusions extretes de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl .....	79
6.4	Estudi del material compòsit reforçat amb fibres BKHP .....	80
6.4.1	Assajos a tracció del compòsit.....	80
6.4.2	Assajos a flexió del compòsit.....	84
6.4.3	Assajos a impacte del compòsit .....	87
6.4.4	Corbes esforç-deformació del compòsit .....	88
6.4.5	Conclusions extretes del compòsit.....	91
6.5	Selecció de la composició del compòsit objectiu .....	91
6.6	Caracterització morfològica de les fibres .....	92
6.7	Caracterització micromecànica.....	93
6.7.1	Micromecànica del mòdul .....	94
6.7.2	Micromecànica a tracció .....	96
6.8	Caracterització tèrmica .....	99
6.8.1	Assajos de TGA .....	99

6.8.2	Assajos de DSC.....	106
6.9	Extrusió del material escollit i impressió 3D.....	114
6.9.1	Extrusió del material.....	114
6.9.2	Impressió 3D.....	117
7	Conclusions.....	121
8	Resum del pressupost .....	123
8.1	Inversió inicial .....	123
8.2	Càlculs necessaris per la realització del pressupost .....	123
8.3	Material.....	125
8.4	Mà d'obra.....	125
8.5	Cost total del projecte .....	126
9	Planificació del projecte .....	127
10	Bibliografia.....	131
11	Annexos .....	137
11.1	Annexos A: Taula de mostres.....	137
11.1.1	Nomenclatura de les composicions de les mostres expressades .....	137
11.1.2	Taula de mostres .....	138
11.2	Annexos B: Condicions operacionals dels equips .....	139
11.2.1	Condicions operacionals de la injectora.....	139
11.2.2	Condicions operacionals de l'extrusora .....	141
11.2.3	Condicions operacionals de la Impressora 3D.....	142
11.3	Annexos C: Assajos mecànics.....	143



## ÍNDIX DE TAULES

Taula 1: Evolució de la producció de polímers entre els anys 2015 i 2016 (Font: Plastics Europe) .....	6
Taula 2: Propietats físiques del PLA 4043D (Font: Techincal Data Sheet) .....	21
Taula 3: Propietats físiques de la PCL (Font: Technical DataSheet ) .....	24
Taula 4: Propietats del Joncryl ADR (Font: BASF) .....	36
Taula 5: Condicions d'assecat dels materials. ....	52
Taula 6: Condicions d'operació de la Brabender.....	52
Taula 7: Condicions de trituració del material segons la seva composició en PCL .....	54
Taula 8: Mesures establertes per les provetes d'assaig a tracció, flexió i impacte .....	56
Taula 9: Condicions operacionals per la realització dels assajos de MFI. ....	57
Taula 10: Influència del Joncryl en el mòdul en un híbrid de PLA/PBAT (Liliane Cardoso Arruda et al., 2015)” .....	72
Taula 11: Taula d'assajos a realitzar amb l'addició de fibres BKHP .....	80
Taula 12: Mitjana de les característiques morfològiques de les fibres BKHP en el material compòsit amb matriu PLA+PCL. ....	93
Taula 13: Valors obtinguts de micromecànica del mòdul pel mètode Halpin-Tsai.....	96
Taula 14: Resultats de la micromecànica a tracció. ....	98
Taula 15: Temperatures de descomposició dels materials emprats en el projecte. ...	106
Taula 16: Informació extreta dels assajos DSC de les mostres estudiades. ....	112
Taula 17: Resultats dels MFI.....	114
Taula 18: Error produït en la impressió 3D del cub amb el material PLA4043D.....	118
Taula 19: Error produït en la impressió 3D del cub amb el material 60%PLA+40%PCL (1) i 40%PLA+60%PCL (2) .....	118
Taula 20: : Error produït en la impressió 3D del cub amb el material compòsit. ....	120
Taula 21: Inversió inicial en equips i amortització anual d'aquests .....	123
Taula 22: Costos corresponents a AH, CD, CM i CO .....	124
Taula 23: Quantitat, preu unitari i cost total del material utilitzat .....	125
Taula 24: Cost de mà d'obra .....	125
Taula 25: Costos provinent de totes les partides del projecte.....	126
Taula 26: Exemple demostratiu de la expressió de % en les taules.....	137
Taula 27: Taula de mostres analitzades amb les respectives composicions.....	138
Taula 28: Condicions operacionals de la injectora per la matriu .....	139
Taula 29: Condicions operacionals de la injectora per la matriu més Joncryl .....	140
Taula 30: Condicions operacional de la injectora pel material compòsit .....	140
Taula 31: Condicions operacionals de l'extrusora .....	141
Taula 32: Condicions operacionals de la impressora 3D.....	142
Taula 33: Resultats dels assajos a tracció de la matriu .....	143
Taula 34: Resultats dels assajos a flexió de la matriu .....	144
Taula 35: Resultats dels assajos d'impacte de la matriu .....	145
Taula 36: Resultats dels assajos a tracció de la matriu +Joncryl ADR .....	146
Taula 37: Resultats dels assajos a flexió de la matriu +Joncryl ADR .....	146
Taula 38: Resultats dels assajos a impacte de de la matriu + Joncryl ADR .....	147
Taula 39: Resultats dels assajos a tracció del material compòsit .....	148
Taula 40: Resultats dels assajos a flexió del material compòsit.....	149

Taula 41: Resultats dels assajos a impacte del material compòsit ..... 150

## ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1: Distribució de la demanda de materials polimèrics arreu del món (Font: Plastics Europe) .....	6
Figura 2: Generació de residus polimèrics arreu del món (Font: World Facts) .....	7
Figura 3: Demanda dels polímers segons el tipus (Font: Plastics Europe) .....	7
Figura 4: Cicle de vida tancat del biopolímer PLA (Font: ScienceDirect) .....	9
Figura 5: Estructura molecular del midó, un polímer d'origen natural format per enllaços d'anells de glucosa (Font: SciELO) .....	10
Figura 6: Estructura molecular del PVC, un polímer sintètic (Font: SciELO) .....	11
Figura 7: Homopolímer (Font: WordPress) .....	11
Figura 8: Heteropolímer (Font: WordPress) .....	11
Figura 9: Polímer d'estructura lineal (Font: WordPress) .....	12
Figura 10: Polímer d'estructura ramificada (Font: Wordpress) .....	12
Figura 11: Polímer d'estructura entrecreuada (Font: WordPress) .....	12
Figura 12: Polímer d'estructura reticulada (Font: WordPress) .....	12
Figura 13: Formació del tefló (Font: ScienceDirect) .....	13
Figura 14: Formació de polièsters (Font: ScienceDirect) .....	14
Figura 15: Guia de reciclatge de plàstics (Font: Recytrans) .....	16
Figura 16: Concepte del bioplàstic/biopolímer (Font: Interempresas) .....	18
Figura 17: Síntesi d'àcid làctic utilitzant com a matèria prima glucosa provinent de canya de sucre (Font: Tecnología de los plásticos) .....	19
Figura 18: Polimerització del PLA a partir de l'àcid làctic (Font: Vink) .....	20
Figura 19: Estructura química dels isòmers de l'àcid làctic (Font: Sin) .....	20
Figura 20: Estructura molecular del PLA (Font: Sin) .....	21
Figura 21: Reacció de polimerització de la policaprolactona (Font: Orgància1) .....	23
Figura 22: Hidròlisi d'un èster (Font: Orgànica1) .....	24
Figura 23: Esquema dels compòsits polimèrics (Font: Materiales i materias primas) ...	26
Figura 24: Diagrama esforç deformació per els components del compòsit i el compòsit (Font:Tecnología de los plásticos) .....	27
Figura 25: La cel·lulosa és una cadena polimèrica constituïda per anells de glucosa (Font: Bio) .....	29
Figura 26: Composició química de les fibres vegetals (Font: Curso UdeC, escuela de Verano) .....	32
Figura 27: Separació de fibres en tractaments mecànics (Font: LEPAMAP) .....	32
Figura 28: Separació de fibres en tractaments termomecànics (Font: LEPAMAP) .....	33
Figura 29: Separació de fibres en tractaments químics-termomecànics (Font: LEPAMAP) .....	33
Figura 30: Les tres etapes de delignificació en el procés Kraft (Font: LEPAMAP) .....	34
Figura 31: Procés de recuperació dels licors negres en el procés Kraft (Font: LEPAMAP) .....	35
Figura 32: Fases de la impressió 3D (Font: Materialización 3D) .....	37
Figura 33: Tècnica d'impressió "Fused Deposition Modeling" (Font: Plabs 3D) .....	37
Figura 34: Àcid polilàctic 4043D (PLA 4043D) .....	40
Figura 35: Policaprolactona (PCL) .....	40

Figura 36: Fibres Bleached Kraft Hardwood Pulp (BKHP) en forma de placa (1) i post-triturades en forma d'estelles (2).....	41
Figura 37: Pellets de Joncryn ADR .....	41
Figura 38: Estufa de l'EPS a 50°C (1), i estufa del Parc Científic i Tecnològic de l'UDG a 80°C (2) .....	42
Figura 39: Balança analítica amb quatre decimals de precisió (1) i balança analítica amb un decimal de precisió (2) .....	42
Figura 40: Trituradora de fibra Followes .....	43
Figura 41: Brabender mixer 30/50 EHT .....	43
Figura 42: Molí de ganivetes .....	44
Figura 43: Injectora.....	44
Figura 44: Cambra climàtica de l'EPS.....	45
Figura 45: Peu de rei electrònic.....	45
Figura 46: Equips d'assajos universals a tracció (1) i a flexió (2) .....	46
Figura 47: Equip d'assaig d'impacte per el mètode Charpy .....	46
Figura 48: Equip de Melt Flow Index .....	47
Figura 49: Equip DSC822.....	47
Figura 50: Equip de TGA .....	48
Figura 51: Equip Soxhlet (1) i equip Morfi (2). .....	48
Figura 52: Extrusora de filament de l'EPS (visió frontal(1) i de perfil(2)).....	49
Figura 53: Impressora 3D.....	49
Figura 54: Full de ruta i desenvolupament del treball final de grau .....	50
Figura 55: Caracterització completa del materials elaborats.....	51
Figura 56: Proveta amb "sink marks" .....	55
Figura 57: Proveta d'assaig a tracció .....	56
Figura 58: Proveta d'assaig a flexió i impacte .....	56
Figura 59: Proveta d'assaig d'impacte amb entalla .....	57
Figura 60: Evolució del mòdul de Young i la resistència a tracció de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de la Taula 33 dels Annexes. ....	62
Figura 61: Evolució de la deformació a esforços màxims i a ruptura de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de la Taula 33 dels Annexes. ....	63
Figura 62: Evolució del mòdul de Flexió i la resistència a flexió de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de Taula 34 dels annexes. ....	65
Figura 63: Mòduls i resistència a flexió exposats a l'article (Jose M.Ferri et al, 2016) ..	65
Figura 64: Evolució dels assajos d'impacte de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de la Taula 35 dels Annexes. ....	66
Figura 65: Corba esforç-deformació de l'híbrid PLA+PCL.....	68
Figura 66: Corba esforç deformació de la matriu PLA+PCL (C. L. Simo et al., 2010).....	69
Figura 67: Influència del Joncryn ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en el mòdul de Young. Dades extretes de la Taula 36 dels Annexes. ....	71
Figura 68: Influència del Joncryn ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en resistència a tracció. Dades extretes de la Taula 36 dels Annexes. ....	71
Figura 69: Influència del Joncryn ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en la deformació a màxims esforços. Dades extretes de la Taula 36 dels Annexes.....	73
Figura 70: Influència del Joncryn ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en el mòdul de flexió. Dades extretes de la Taula 37 dels Annexes. ....	74

Figura 71: Influència del Joncryn ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en resistència a flexió. Dades extretes de la Taula 37 dels Annexes. ....	74
Figura 72: Influència del Joncryn ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en la deformació a flexió. Dades extretes de la Taula 37 dels Annexes. ....	75
Figura 73: Relació dels esforços durant els assajos de flexió (Manuel Rodríguez Monteagudo, 2014). ....	76
Figura 74: Influència del Joncryn ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en els assajos a impacte. Dades extretes de la Taula 38 dels Annexes. ....	76
Figura 75: Corba esforç-deformació del 80%PLA+20%PCL amb Joncryn ..... 77	77
Figura 76: Corba esforç-deformació del 60%PLA+40%PCL amb Joncryn ..... 78	78
Figura 77: Corba esforç-deformació del 40%PLA+60%PCL amb Joncryn ..... 78	78
Figura 78: Influència del Joncryn ADR sobre un híbrid de PLA/PBAT (Liliane Cardoso Arruda et al., 2015).....	79
Figura 79: Comportament del mòdul de Young del material compòsit amb matriu 40%PLA+60%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.....	81
Figura 80: Comportament de la resistència a tracció del material compòsit amb matriu 40%PLA + 60%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.....	81
Figura 81: Comportament del mòdul de Young del material compòsit amb matriu 60%PLA+40%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.....	82
Figura 82: Comportament de la resistència a tracció del material compòsit amb matriu 60%PLA + 40%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.....	82
Figura 83: Comportament de la deformació a ruptura a tracció del material compòsit. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes. ....	83
Figura 84: Comportament del mòdul de Flexió del material compòsit amb matriu 40%PLA+60%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.....	84
Figura 85: Comportament de la resistència a flexió del material compòsit amb matriu 40%PLA + 60%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.....	85
Figura 86: Comportament del mòdul de Flexió del material compòsit amb matriu 60%PLA+40%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.....	85
Figura 87: Comportament de la resistència a flexió del material compòsit amb matriu 60%PLA + 40%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.....	86
Figura 88: Comportament de la deformació a ruptura a flexió del material compòsit. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes. ....	86
Figura 89: Comportament del material compòsit a impacte sense entalla. Dades extretes de la Taula 41 dels Annexes. ....	87
Figura 90: Comportament del material compòsit a impacte amb entalla. Dades extretes de la Taula 41 dels Annexes. ....	88
Figura 91: Corba esforç-deformació pel material compòsit amb matriu polimèrica 40%PLA+60%PCL. ....	89
Figura 92: Corba esforç-deformació pel material compòsit amb matriu polimèrica 60%PLA+40%PCL. ....	90
Figura 93: Distribució de les fibres per la seva longitud. ....	92
Figura 94: Distribució de les fibres pel seu diàmetre. ....	92
Figura 95: Assajos de TGA de PLA, PCL, 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL. ....	100
Figura 96: Primera deriva dels assajos de TGA de PLA, PCL, 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL. ....	101
Figura 97: Assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP.....	101

Figura 98: Primera derivada dels assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP.....	102
Figura 99: Assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+3%Joncryn.....	103
Figura 100: Primera derivada dels assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+3%Joncryn.....	103
Figura 101: Assajos de TGA de 40%PLA+60%PCL i 40%PLA+60%PCL+3%Joncryn.....	104
Figura 102: Primera derivada dels assajos de TGA de 40%PLA+60%PCL i 40%PLA+60%PCL+3%Joncryn.....	105
Figura 103: Assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL+20%BKHP i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP+3%Joncryn.....	105
Figura 104: Primera derivada dels assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL+20%BKHP i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP+3%Joncryn.....	106
Figura 105: Assajos de DSC de PLA, PCL, 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL.....	107
Figura 106: Assajos de DSC de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+3%Joncryn.....	109
Figura 107: Assajos de DSC de 40%PLA+60%PCL i 40%PLA+60%PCL+3%Joncryn.....	109
Figura 108: Assajos de DSC de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP.....	110
Figura 109: Assajos de DSC de 60%PLA+40%PCL+20%BKHP i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP+3%Joncryn.....	110
Figura 110: Gràfic il·lustratiu del Melt Flow Index de la matriu.....	115
Figura 111: Bobina de PLA4043D.....	116
Figura 112: Bobina de 60%PLA4043D+40%PCL (1) i 40%PLA4043D+60%PCL (2).....	116
Figura 113: Bobina de material compòsit 60%PLA4043D+40%PCL/20%BKHP.....	116
Figura 114: Cub 20x20x20 mm <sup>3</sup> .....	117
Figura 115: Cub imprès en 3D a partir de PLA 4043D.....	117
Figura 116: Cub imprès en 3D a partir de 60%PLA+40%PCL (1) i 40%PLA+60%PCL (2).....	118
Figura 117: Cub imprès en 3D a partir de material compòsit de matriu híbrida 60%PLA+40%PCL amb reforç fibrós del 20% de BKHP.....	119
Figura 118: Resum dels pressupostos del projecte en un gràfic de sectors.....	126
Figura 119: Diagrama de Gantt 1 referent a la fase inicial del projecte, i la fase 1 i 2 de la part experimental.....	128
Figura 120: Diagrama de Gantt 2 referent a la fase 3, 4 i 5 de la part experimental ..	129
Figura 121: Diagrama de Gantt 3 referent a la fase 6 i 7 de la part experimental i la fase teòrica.....	130

# 1 ANTECEDENTS

---

És una evidència que avui dia qualsevol material polimèric és de gran rellevància en qualsevol aspecte quotidià, degut als nombrosos camps d'aplicació com, per exemple, per finalitats industrials, farmacèutiques, domèstiques i automobilístiques, entre d'altres. Una de les aplicacions més innovadores per les quals poden ser utilitzats els materials polimèrics és per l'anomenada fabricació additiva, popularment coneguda com impressió 3D o *rapid manufacturing* (Manuel Zahera, 2012).

La impressió 3D està generant un gran interès en la societat, principalment per la possibilitat de disposar d'una unitat de producció domèstica controlada per programari senzill i intuïtiu. Aquestes unitats de producció són realment econòmiques i permeten obtenir infinitat de productes, doncs no es requereixen motllos ni sistemes d'injecció i refrigeració sofisticats. Tanmateix, aquest interès no és només a nivell domèstic, sinó que l'obtenció de productes a mida i a baix cost també està motivant a les empreses del sector dels termoplàstics a utilitzar cada dia més aquesta tecnologia. En aquest sentit, la impressió 3D permet obtenir des del prototip inicial (*rapid prototyping*) fins al producte final, com poden ser pròtesis o productes molt específics de produccions de poc volum (COTEC, 2015).

Així doncs, sense cap mena de dubte, el gran avantatge que s'obté a partir de la impressió 3D és la revolució que suposa el fet que una sola impressora és capaç de realitzar una infinitat de dissenys i prototipats ràpids. Aquest fet contrasta fortament amb les tècniques d'emmotllament utilitzades actualment, com poden ser rotomoldeig, injecció, termoformat, etc. (COTEC, 2015), ja que aquestes estan predeterminades per realitzar una sola peça, i si aquesta es vol canviar és també necessari canviar tot l'utilitatge. Aquest fet suposa un elevat impacte econòmic, doncs la repercussió del cost del motllo és major com menor és el volum de la producció (Andreas Gebhardt, 2016).

Dins la tècnica d'impressió 3D se solen utilitzar materials comercials que el mateix fabricant d'impressores 3D ofereix. Aquests materials solen ser polímers derivats del petroli no biodegradables com el polipropilè (PP) o l'acrilonitril butadiè estirè (ABS),

així com polímers biodegradables com l'àcid polilàctic (PLA) o les policaprolactones (PCL) (Jeffrey W. Stansbury, 2015). No obstant, aquests últims no ofereixen les mateixes propietats mecàniques i tèrmiques que els polímers derivats del petroli. Per tant, per tal d'aconseguir que aquests polímers biodegradables puguin competir amb els derivats del petroli en termes tècnic-econòmics, una opció versemblant és la producció de materials compostos, els quals consisteixen en l'addició d'un reforç per dotar-lo de millors propietats i, tanmateix, aconseguir un material de caràcter més sostenible reduint l'impacte mediambiental (Xin Wang et al., 2017).

En la realització de material compòsit per finalitats d'impressió 3D, cal considerar certes limitacions en termes de propietats físiques, mecàniques i tèrmiques. A títol d'exemple, els materials per impressió 3D no poden presentar una rigidesa excessivament elevada, doncs el filament que s'utilitza per alimentar la impressora podria trencar com a conseqüència d'una deformació excessiva (Hod Lipson, 2013). Addicionalment, el material resultant haurà de disposar de la suficient fluïdesa per tal que la impressió es pugui dur a terme eficientment, evitant possibles obturacions dels extrusors i mals acabats en la peça final (Xin Wang et al., 2017).



## 2 OBJECTIU

---

Considerant els antecedents del capítol precedent, el present Treball Final de Grau té per objectiu principal desenvolupar materials compòsits completament biodegradables per impressió 3D, utilitzant àcid polilàctic (PLA) i policaprolactona (PCL) com a matriu i fibres *Kraft* blanquejades d'eucaliptus com a reforç.

Per assolir l'objectiu general del Treball Final de Grau, es plantegen els següents objectius específics:

1. Obtenir híbrids de PLA i PCL de resistència i flexibilitat elevada.
2. Obtenir un material compòsit reforçat amb fibres vegetals d'eucaliptus que millorin les prestacions de resistència del material amb un baix impacte en la rigidesa del material.
3. Avaluar la influència del *chain extender* Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL i el material compòsit reforçat amb fibres.
4. Caracteritzar el material compòsit seleccionat mecànicament, tèrmicament, morfològicament i micromecànicament amb el propòsit de fer una selecció del material més adient.
5. Extrusió de l'híbrid PLA+PCL i el material compòsit en forma de filament de 2,85mm de diàmetre.
6. Impressió 3D del material extruït i avaluació de la qualitat de la impressió.

### **3 ABAST**

---

El projecte s'iniciarà realitzant un estudi de l'híbrid PLA+PCL, que formarà la matriu polimèrica del material compòsit. A partir dels assajos realitzats i resultats obtinguts, es coneixerà quina proporció de cada un dels polímers dóna lloc a materials amb una bona relació resistència/rigidesa.

Obtinguda la matriu híbrida, s'estudiarà la quantitat de reforç fibrós necessària per tal de millorar les propietats mecàniques i tèrmiques, evitant que el material es torni molt fràgil i no pugui ser utilitzat en la impressora 3D. Existeix la possibilitat que en algun moment del projecte s'introdueixi algun additiu que millori les propietats del material compòsit i/o la interfase entre els seus components.

Els obtinguts es caracteritzaran en termes macromecànics (tracció, flexió i impacte), micromecànics (resistència i mòdul intrínsecs) i tèrmics (TGA i DSC). Tanmateix, el reforç es caracteritzarà des d'un punt de vista morfològic. Els assajos es duran a terme al laboratori del LEPAMAP en el Parc Científic i Tecnològic de la UdG i als laboratoris de l'Escola Politècnica Superior.

A partir de la caracterització esmentada, es realitzarà una selecció d'aquells materials potencials per ser utilitzats en aplicacions d'impressió 3D. Seguidament, es processaran en una extrusora per obtenir filament de 2,85mm que, posteriorment, serà utilitzat per imprimir una peça en 3D.

## 4 FONAMENTS TEÒRICS

---

### 4.1 SITUACIÓ ACTUAL DELS POLÍMERS

#### 4.1.1 Rellevància dels polímers

Actualment la síntesi i el processat de materials polimèrics és una de les branques més importants de la indústria química, principalment per quotidianitat del seu ús i la gran varietat de productes que es poden obtenir.

Són d'ús freqüents alguns polímers com el polietilè (PE) i el polipropilè (PP), utilitzats àmpliament en l'elaboració de bosses de plàstic, mobles, recipients, ampolles, electrodomèstics, subministraments esterilitzats per hospitals i molts altres. També es poden veure comunament polímers com el poliestirè (PS), el policlorur de vinil (PVC) per fabricar canonades o envasos, el tefló (PTFE) com a aïllant, el polietilè tereftalat (PET) per la fabricació d'envasos, les poliamides (PA), etc. L'aplicabilitat dels polímers s'estén en altres camps com són el món dels aliments, dels tèxtils, en materials utilitzats en la construcció, i també per usos mèdics com el camp de les pròtesis. Avui en dia s'està innovant cada vegada més en el camp de les pròtesis i de les aplicacions polimèriques que se'n poden derivar, un camp que ve acompanyat d'una estandardització de les dimensions i una legislació molt estricta (M.F. Maitz, 2015).

Tots aquests materials brinden propietats variades en cada una de les seves aplicacions: elasticitat, plasticitat, poden ser adhesius, resistent a l'acció mecànica, deformables, no deformables, rígids, etc (UNAM, 2010). D'aquesta manera, la importància dels polímers resideix especialment en la seva elevada i variada aplicabilitat.

#### 4.1.2 Demanda i situació actual dels polímers

La gran versatilitat i aplicabilitat ha possibilitat que la indústria polimèrica, amb un creixement extraordinari, hagi aconseguit formar part de la cadena de valors de molts i diversos productes, i constituir-se com un bé de consum final. Conseqüentment, el creixement exponencial experimentat per aquesta indústria ha provocat que la demanda d'aquest tipus de materials augmenti, degut a la gran necessitat d'aquests en

nombrosos i múltiples camps. A la Taula 1 es pot apreciar l'increment de la producció de plàstics de l'any 2016 respecte el 2015 (Plastics Europe, 2017).

	Producció de plàstic per any ( milions de tones/any)	
	Unió Europea	Món
2015	58	322
2016	60	335

*Taula 1: Evolució de la producció de polímers entre els anys 2015 i 2016 (Font: Plastics Europe)*

La creixent necessitat d'aquest tipus de materials generada arreu del món es cada vegada major, recalcant d'aquesta manera la rellevància d'aquests materials. No obstant, la distribució dels materials polimèrics arreu del món no és equitativa, i existeixen punts on la demanda és molt més gran que en altres.



*Figura 1: Distribució de la demanda de materials polimèrics arreu del món (Font: Plastics Europe)*

De la figura anterior es desprèn que Àsia requereix la meitat de la demanda global de plàstics, gran part de la qual ve donada per Xina. Les altres dos zones de gran demanda són Europa i Amèrica del nord, mentre Sud-Àfrica i Amèrica del Sud demanden molt poca quantitat de materials polimèrics (Brydson, 2015).

Tanmateix el gran dubte sorgeix del destí que se'n deriva del seu ús, és a dir, si es reciclen o es dispositen a abocadors. D'aquesta manera seria possible tenir coneixement d'on es genera la major part de residus arreu del món, i conseqüentment dels llocs on la necessitat d'implementar processos que involucrin materials bio-basats i biodegradables és més gran.

Desenvolupament de materials compostos reforçats amb fibres naturals totalment biodegradables per impressió 3D

Rank	Country	Mass of Mismanaged Plastic Waste
1	China	8.82
2	Indonesia	3.22
3	Philippines	1.88
4	Vietnam	1.83
5	Sri Lanka	1.59
6	Thailand	1.03
7	Egypt	0.97
8	Malaysia	0.94
9	Nigeria	0.85
10	Bangladesh	0.79

Figura 2: Generació de residus polimèrics arreu del món (Font: World Facts)

S'aprecia que Xina té un focus de generació de residus molt important. Aquest fet és significatiu, ja que Xina és un país contaminador que no recicla els plàstics i, per consegüent, és necessària la implementació de materials biodegradables per reduir l'impacte ambiental que s'està generant. També s'observen principalment països asiàtics on la generació de residus plàstics és alarmant (Costas Velis, 2016).

Fins el moment no s'ha creat distinció entre els polímers, però aquests varien la seva demanda en funció de la seva aplicabilitat en diferents camps.



Figura 3: Demanda dels polímers segons el tipus (Font: Plastics Europe)

Es constata doncs que el polipropilè (PP) conté la major demanda, ja que disposa de moltes sortides com serien l'automobilisme, indústria en alça del moment,

“packaging<sup>1</sup>”, envasos, contenidors i multitud de materials que es poden conformar a partir del polipropilè. En segon lloc hi ha els polietilens de baixa densitat (PE-LD, PE-LLD), en tercer els polietilens de mitjana i alta densitat (PE-MD, PE-HD), en quart lloc el policlorur de vinil (PVC), en cinquè lloc els poliuretans (PUR), en sisè lloc el polietilè tereftalat (PET), i finalment el poliestirè (PS). Aquests són els polímers més usats comunament en el món, però també són d'ús freqüent polímers com el polimetacrilat de metil (PMMA), utilitzat com a substituent del vidre degut a les seves millors condicions i propietats, i altres polímers biodegradables tot just en investigacions com l'àcid polilàctic (PLA), la policaprolactona (PCL), l'acrilonitril butadiè estirè (ABS), etc. (Plastics Europe, 2017).

#### **4.1.3 Prospectiva dels polímers**

No tot en els polímers són avantatges però, el 95 % dels materials polimèrics provenen del petroli, un recurs no renovable, limitat, i que conté les seves grans reserves en mans d'uns pocs. El percentatge minoritari respon als polímers d'origen biològic, que per tant no provenen del petroli. La generació de residus és un dels altres grans problemes existents, atès que una petita part dels plàstics es reciclen, però la gran majoria són evocats a abocadors on poden requerir més de 400 anys per descompondre's (Rubio, 2015).

Degut a la necessitat de plantejar una solució davant la problemàtica, emergeixen com a possibles solucions els anomenats bioplàstics o biopolímers, que són aquells polímers derivats de recursos naturals renovables o bé polímers biodegradables. Aquests biopolímers no tant sols tenen provenen de fonts naturals, sinó que són reciclables creant d'aquesta manera un cicle de vida tancat i respectuós amb el medi ambient. Tot i que els biopolímers disposen de propietats tèrmiques, mecàniques i físiques inferiors a la dels polímers convencionals sintètics com el polipropilè i el polietilè, s'està investigant molt en aquest camp per tal de proporcionar-los-hi propietats que els permetin competir en el mercat, i així oferir als bioplàstics una sortida prometedora.

---

<sup>1</sup> El “packaging” és la tecnologia utilitzada referida al conjunt d'envasos i embolcalls amb un atractiu visual que presenta el producte al comprador.

Tanmateix, aquesta és tant sols una perspectiva de futur, ja que en l'actualitat els biopolímers conformen aproximadament un 5% del total de polímers, i el seu ús està molt limitat en determinades aplicacions degut a les insuficients propietats presentades enfront de les exigències.



Figura 4: Cicle de vida tancat del biopolímer PLA (Font: ScienceDirect)

#### ***A European Strategy for plàstics in a circular economy – Comissió Europea***

La comissió Europea s'ha involucrat activament amb la finalitat de trobar solucions a la problemàtica que presenten els polímers, en termes sobretot de reciclatge i respecte mediambiental.

En el document de la Comissió Europea anomenat *A European Strategy for plàstics in a circular economy* (European comission, 2015), s'exposa la idea d'una nova estratègia econòmica envers els plàstics i el seu reciclatge, fent èmfasi a la importància del disseny i la producció de materials polimèrics completament reutilitzables, i respectuosos de cara al medi ambient, on les necessitats de reciclatge siguin promogudes i noves tècniques siguin desenvolupades. D'aquesta manera serà possible atenuar i rebaixar els nivells de contaminació existents, per tal de contribuir tangiblement als Objectius de Desenvolupament Sostenible declarats per assolir a l'any 2030 (United Nations, 2015).

En el document es declara la utilització de biopolímers com un objectiu llunyà que no contribueix a una prioritat, en espera d'una millora en el reciclatge de plàstics, i d'una conscienciació popular molt més extensa i efectiva en termes de reciclatge.

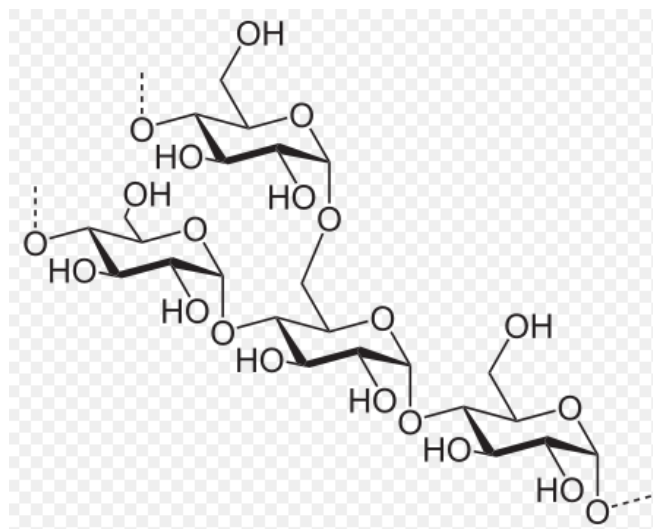
No obstant, la necessitat de desenvolupar materials biodegradables no pot ser omesa, doncs no sempre es pot estar pendent de les decisions dels usuaris, ja que és quelcom incontrolable i no assegura la correcta gestió dels residus.

## 4.2 ELS POLÍMERS

### 4.2.1 Definició i estructura d'un polímer

Els polímers són macromolècules compostes per una o varies unitats químiques anomenades monòmers que es repeteixen al llarg d'una cadena molecular. El polímer està format per unitats estructurals unides mitjançant enllaços covalents, i són característics per la seva elevada massa molecular (Química, 2014).

En referència als orígens dels polímers, aquests poden ser naturals, com per exemple el midó (Figura 5) i la cel·lulosa, o també poden ser sintètics com seria el cas del polietilè, polipropilè, el niló, el PVC (Figura 6), etc.



*Figura 5: Estructura molecular del midó, un polímer d'origen natural format per enllaços d'anells de glucosa (Font: SciELO)*



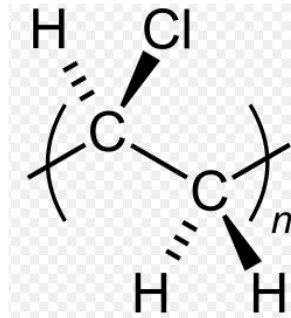


Figura 6: Estructura molecular del PVC, un polímer sintètic (Font: SciELO)

#### 4.2.2 Classificació dels polímers

La classificació dels tipus de polímers varia en funció del paràmetre emprat. Els diferents tipus de classificació són:

##### **Segons l'origen**

- Polímers naturals o biopolímers: Són aquells polímers que es troben a la natura, com per exemple les proteïnes, els polisacàrids (cel·lulosa i midó), els àcids nucleics, el cautxú, la lignina, etc.
- Polímers semisintètics: S'obtenen a partir de polímers naturals, com per exemple els pneumàtics vulcanitzats, que es sintetitzen a partir del cautxú natural.
- Polímers sintètics: S'obtenen sintetitzats industrialment, com per exemple el niló, el poliestirè, el PVC, i d'altres.

##### **Segons la composició**

- Homopolímers: Formats a partir d'un sol monòmer.



Figura 7: Homopolímer (Font: WordPress)

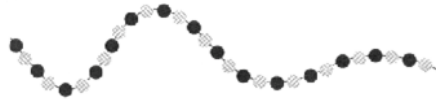
- Heteropolímers: Formats per dos o més monòmers diferents. Quan només estan formats per dos tipus de monòmers reben el nom de copolímers.



Figura 8: Heteropolímer (Font: WordPress)

**Segons la seva estructura**

- Lineals: Formats per monòmers bifuncionals, és a dir, són monòmers que només poden formar dos enllaços.



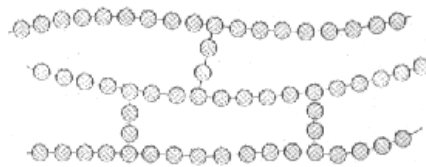
*Figura 9: Polímer d'estructura lineal (Font: WordPress)*

- Ramificats: Format per monòmers trifuncionals, és a dir, poden formar tres enllaços.



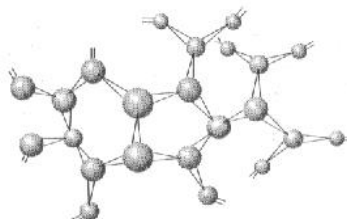
*Figura 10: Polímer d'estructura ramificada (Font: Wordpress)*

- Entrecreuats: Són un conjunts de cadenes lineals adjacents unides per enllaços covalents.



*Figura 11: Polímer d'estructura entrecreuada (Font: WordPress)*

- Reticulats: Són cadenes entrecreuades ocupant l'espai en les tres direccions, és a dir, tridimensionals.



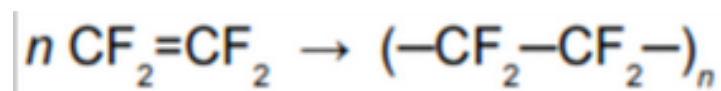
*Figura 12: Polímer d'estructura reticulada (Font: WordPress)*

**Segons el comportament a la temperatura:**

- Termoplàstics: Polímers que a temperatura ambient són rígids, però que al augmentar la temperatura es tornen tous i mal·leables, retornant a un estat sòlid al refredar-se. Els més coneguts són el polietilè, el polipropilè, els polimetacrilats, el PVC, el policarbonat, el tefló, el poliestirè i el polietilè tereftalat.
- Termotables: Són polímers que formen una xarxa tridimensional entrelaçats amb enllaços covalents molt forts. Quan s'eleva la temperatura a aquest polímer, les cadenes es compacten fortament aconseguint així un polímer més resistent, fins al punt que aquest es degrada degut a les altes temperatures. Són exemples el cautxú vulcanitzat, la baquelita, les resines epoxi, els poliuretans, les silicones, etc.
- Elastòmers: Són polímers que mostren un comportament elàstic. Els elastòmers són polímers amorfs que es troben sobre la seva temperatura de transició vítria ( $T_g$ ), i per aquesta raó tenen un comportament elàstic semblant al d'una goma. A títol d'exemple hi ha el polibutadiè, cautxú natural, cautxú de silicona, cautxú de poliuretà, etc.

**Segons la reacció de polimerització:**

- Per reacció en cadena o addició: Aquesta reacció s'inicia quan s'afegeix un catalitzador a la reacció i aquest genera la unió d'un polímer seguit d'un altre fins el final de la reacció. No s'allibera cap compost de massa molecular baixa i consta de tres etapes bàsiques: la iniciació, la propagació, i la terminació. Un exemple seria el tefló i els elastòmers.



*Figura 13: Formació del tefló (Font: ScienceDirect)*

- Per condensació: Aquesta reacció es produeix entre dos monòmers diferents, cada un amb els seus dos grups funcionals. Es formen compostos de massa molecular baixa, com per exemple l'aigua. Són exemples de reacció per condensació les poliamides i els polièsters.

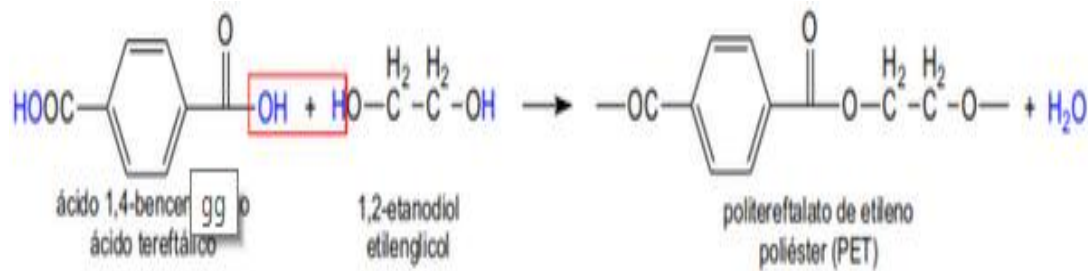


Figura 14: Formació de polièsters (Font: ScienceDirect)

#### 4.2.3 Propietats dels polímers

Tot i les diferències presentades pels polímers en funció de la seva estructura i composició, hi ha una sèrie de propietats comunes entre tots ells, i que els distingeixen d'altres materials com els metalls i les ceràmiques.

El rang de densitat dels polímers és relativament baix, des de 0,9g/cm<sup>3</sup> fins 2,3g/cm<sup>3</sup>, una densitat molt inferior a la que presenten materials metàl·lics com l'alumini i l'acer, provocant que fa que els polímers siguin més lleugers. Degut això són fàcils de manejar, i suposa un gran avantatge quan el pes en el disseny de peces és una limitació.

Altrament la conductivitat tèrmica dels polímers és molt baixa. Els metalls per exemple tenen una conductivitat tèrmica de l'ordre de 2000 vegades més. Aquest fet es deu a la manca d'electrons lliures en els materials polimèrics, i comporta que els plàstics siguin excel·lents aïllants tèrmics.

De la mateixa manera, els polímers condueixen en molt poca mesura la electricitat. Presenten una elevadíssima resistència a la conductivitat elèctrica, i gràcies a aquest fet són freqüentment utilitzats com a aïllants elèctrics.

En referència a les propietats òptiques, els polímers que no contenen additius són en general bastant transparents, encara que aquesta propietat està fortament influenciada per la cristal·linitat del material. Els polímers amorfs són transparents, mentre que si s'ordenen les seves molècules i el polímer és cristal·lí, s'aprecia com es torna opac (Fred W. Billmeyer, 2010).

#### 4.2.4 Problemàtica dels polímers: Impacte mediambiental

Indubtablement existeix una gran i creixent problemàtica dels plàstics envers el medi ambient. Primerament, aproximadament el 95% dels plàstics avui dia es produeixen a partir de combustibles fòssils, provocant una pressió excessiva sobre les fonts d'energia no renovables (Maria Laura Ortiz Hernandex, 2014). Actualment és difícil prescindir dels materials polimèrics, degut a les seves grans i nombroses utilitats, no obstant, un cop aquests plàstics han sigut utilitzats, es formen residus que s'acumulen en grans quantitats, ocasionant problemes a l'aigua, aire, terra amb el consegüent impacte sobre el medi ambient i la salut dels éssers vius. Addicionalment, els plàstics són de molt lenta degradació, és a dir, s'acumulen al medi ambient i poden mantenir-se inalterats per una durada de fins a 150 anys o més (Press, 2010).

Atès a la necessitat de seguir utilitzant plàstics i al mateix moment reduir els impactes ambientals, el reciclatge sembla ser la opció òptima tal i com exposa el documentat esmentat anteriorment de la Comissió Europea (European comission, 2015). Tanmateix, només el 2% del total de plàstics d'avui dia són reciclats, una xifra molt baixa. Dos són principalment les causes que aquest nombre sigui tant reduït:

- Només es poden reciclar els polímers termoplàstics, mentre no es pot en els termoestables i els elastòmers. Els polímers entrecreuats no poden fluir amb la mateixa facilitat que els termoplàstics, i per tant és impossible que se'ls hi pugui donar forma i nous usos.
- En segon lloc, un plàstic que ha estat utilitzat perd en cert grau les seves propietats per la possible degradació soferta durant el seu ús, o bé degut a la contaminació soferta per substàncies alienes. A més d'això, durant el reciclat el plàstic és triturat, minvant molt les seves propietats degut al tractament mecànic.

Resumint, els plàstics provenen d'una font no renovable i un cop usats només se'n poden reciclar un 2%, provocant que el cicle d'aquests polímers no sigui tancat, i el 98% acabi evocat en el medi ambient produint un impacte devastador sobre ell, i també sobre els éssers vius. Per tant, tot i que la Comissió Europea fa una crida sobre el reciclatge de plàstics, aquest és un procés difícil de controlar, ja que depèn de la

decisió dels usuaris, i no sempre es pot portar a terme degut a la naturalesa dels plàstics en qüestió, i els costos que en les tècniques de reciclatge es refereix.

#### 4.2.5 Solucions envers la problemàtica

S'ha d'incentivar l'aplicació de noves tecnologies i l'aparició d'alternatives als processos industrials de creació de plàstics, amb l'objectiu de descobrir i investigar en nous materials que proposin una variant molt més ecològica que l'actual. Primerament s'ha d'evocar la gent a un canvi de mentalitat profund pel que fa el reciclatge de plàstics i l'organització de residus que se'n deriven. De igual manera es recalca la importància de la modernització de les plantes de reciclatge per tal de fer-les el més eficaces possible, ja que el reciclatge de plàstics és un procés costós i complicat.



Figura 15: Guia de reciclatge de plàstics (Font: Recytrans)

A part de mentalitzar a tot un col·lectiu sobre les necessitats del reciclatge del plàstic, apareixen solucions més innovadores als problemes descrits, materials que són biodegradables, reciclables i reutilitzables.

Una de les solucions són els anomenats oxo-plàstics, plàstics de polietilè modificats amb additius, que provoquen la biodegradació del plàstic en terminis de 10 a 14 mesos. Certament el material base és un derivat del petroli, però en aquest cas el petroli no és extret expressament per la fabricació dels oxo-plàstics, tot el contrari,

sinó que es fabriquen a partir de residus i derivats ja sense cap utilitat, que si no són emprats per aquestes finalitats serien perjudicials pel medi ambient i els éssers humans. Si es reciclen abans de la biodegradació no hi ha problema ja que són perfectament reutilitzables (Red Sostenible, 2010). Es defineix doncs el sistema dels oxo-plàstics no tant com un terme d'innovació en el camp dels materials, però si en el camp del reciclatge de plàstics.

Els orígens petrolífers del oxo-plàstics fa que aquesta no sigui la millor opció en termes d'innovació en materials biodegradables. Conseqüentment, com a solució prometedora pel futur, apareixen els anomenats biopolímers, que es desmarquen del petroli com a solució per la creació de plàstics, i entren en el món dels polímers biodegradables i ecològics reciclables i reutilitzables, capaços de biodegradar-se en períodes curts reduint l'impacte mediambiental (Press, 2010).

## 4.3 INTRODUCCIÓ ALS “BIOPOLÍMERS”

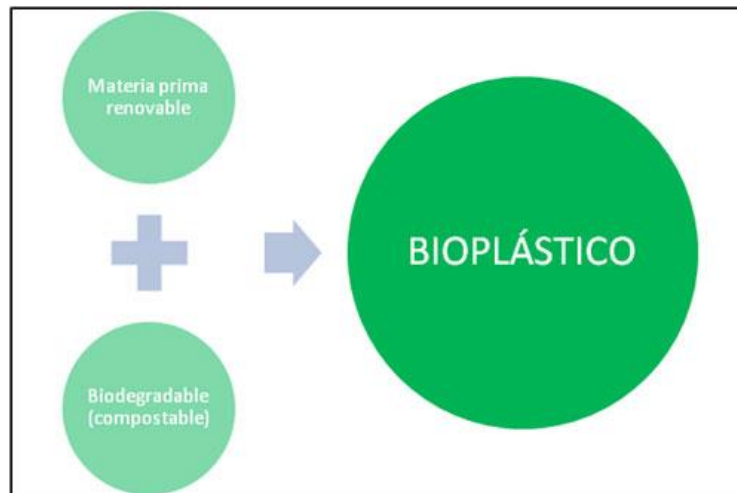
### 4.3.1 Què és un biopolímer?

Els biopolímers o també anomenats bioplàstics són un concepte modern i en plena evolució en el desenvolupament dels substituents dels plàstics derivats del petroli, i que contribueixen a una esperançadora alternativa més ecològica que no tingui efectes tant devastadors com els que actualment es presencien en els derivats petrolífers.

Un biopolímer es defineix com un tipus de plàstic derivat de productes vegetals, com per exemple el blat, la fècula de patata i l'oli de soja. Les característiques principals d'aquests bioplàstics i el seu gran avantatge és que són fabricats a partir de recursos renovables i es poden biodegradar en el medi ambient, podent ser eliminats com a matèria orgànica.

L'exemple més clar de biopolímer actualment és el l'àcid polilàctic (PLA). El PLA és un plàstic que es pot biodegradar i reciclar amb molta més facilitat que els plàstics convencionals. A més a més és biocompatible, és a dir, no produeix efectes tòxics i/o cancerígens en els éssers vius. Pot ser processat per modelatge, injecció, extrusió i

termoformat, i pot combinar-se amb fibres naturals per millorar-ne les propietats mecàniques i físiques. Per altra banda, el PLA permet estalviar energia degut a que es requereix d'un 25%-35% menys d'energia per la seva producció en comparació amb altres plàstics derivats del petroli (Valero, 2013).



*Figura 16: Concepte del bioplàstic/biopolímer (Font: Interempresas)*

## 4.4 PLA

### 4.4.1 Introducció al PLA

El PLA és un polièster alifàtic lineal que va ser descobert l'any 1932 per Wallace Carothers. El PLA és una cadena polimèrica formada per el monòmer àcid làctic, polimeritzat a través de la fermentació microbiana de recursos 100% renovables, productes rics en carbohidrats com és el cas del blat sobretot, la canya de sucre i la remolatxa. D'aquestes matèries primes se'n poden extreure sucres com la glucosa, la sacarosa i/o la dextrosa amb la posterior obtenció del PLA (González & Ariel, 2016).

El PLA és un biopolímer que es pot biodegradar i també és biocompatible. Addicionalment, el PLA presenta unes propietats físiques i mecàniques molt bones que l'acosten als polímers convencionals derivats del petroli, provocant que el PLA sigui el biopolímer més estès actualment.

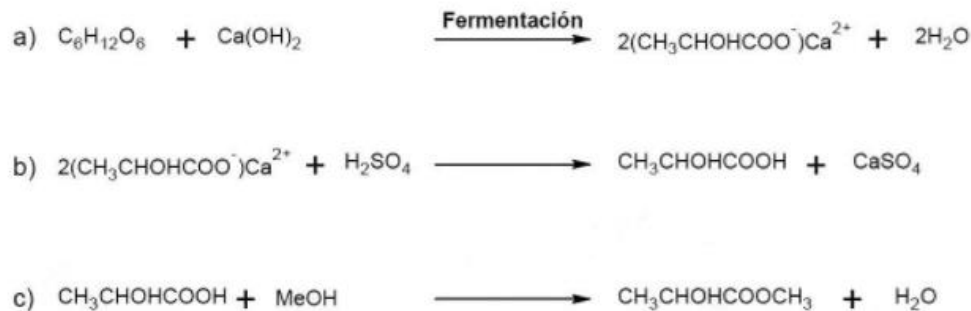
El PLA es classifica com un material segur per la Agència d'Aliments i Medicaments dels Estats Units (FDA) per aplicacions d'empaquetament d'aliments. Actualment l'empresa NatureWorks és el primer productor de PLA a escala mundial.



#### 4.4.2 Obtenció del PLA

Existeixen dos etapes bàsiques per l'obtenció del PLA. La primera etapa tracta la síntesi de l'àcid làctic, i la segona consta de la polimerització.

##### 4.4.2.1 Síntesi de l'àcid làctic



*Figura 17: Síntesi d'àcid làctic utilitzant com a matèria prima glucosa provinent de canya de sucre (Font: Tecnología de los plásticos)*

S'observa en el procés que a partir de glucosa s'obté l'àcid làctic. Els tres passos són els següents (González & Ariel, 2016):

- Es disposa inicialment d'una mescla de glucosa, hidròxid càlcic, i quantitats menor de fosfat d'amoni i extracte de llevat. La fermentació dura de 2 a 4 dies i s'acaba quan es consumeix la totalitat de glucosa. Finalment el mitjà és ajustat a pH 10, i escalfat per tal de solubilitzar el lactat càlcic en aigua.
- Es concentra per evaporació, i s'obté l'àcid lliure ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ) afegint àcid sulfúric i filtrant per remoure el sulfat càlcic format que precipita.
- S'afegeix hidròxid de metil per obtenir àcid làctic ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_3$ ) i aigua com a productes, que posteriorment s'assecaran per separar-los.

Els processos comercials a gran escala industrial es basen en la utilització de bacteries termòfiles de fermentació ràpida (TEXTOS CIENTIFICOS, 2015).

##### 4.4.2.2 Polimerització de l'àcid làctic

Un cop obtingut l'àcid làctic, ja es pot polimeritzar per obtenir PLA. No obstant, no es pot realitzar de forma directe, ja que es crearien molècules d'aigua que degradarien el producte. Existeix doncs un pas entremig per evitar que succeeixi.

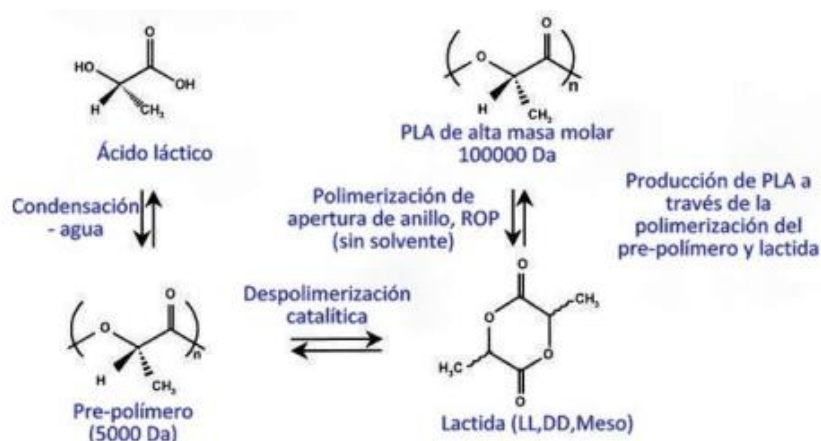


Figura 18: Polimerització del PLA a partir de l'àcid làctic (Font: Vink)

Dos molècules d'àcid es sotmetent a una esterificació simple per produir un èster cíclic de pes molecular aproximadament 5000g/mol. Genera aigua, però es pot separar abans de la polimerització per evitar la degradació del PLA (Avérous, 2008).

A partir d'aquest èster s'obté PLA pel mètode d'obertura d'anell (ROP), utilitzant octoat estannós com a catalitzador. Aquest mètode no genera aigua, i es pot assolir una àmplia gama de pesos moleculars sense biodegradar el PLA.

#### 4.4.3 Estructura i composició del PLA

L'àcid polilàctic és una macromolècula que té com a monòmer l'àcid làctic. L'àcid làctic és una de les més simples molècules quiral que existeixen, i consta de dos enantiòmers, el levogir L(+) i el dextrogir D(-). La forma L es diferencia de la D en l'efecte que produeix sobre la llum polaritzada, ja que l'isòmer L gira en sentit horari, mentre el D ho fa en el sentit antihorari. La producció d'àcid làctic està constituïda per un 95% de l'isòmer L i un 5% de l'isòmer D (Leonard, 2015).

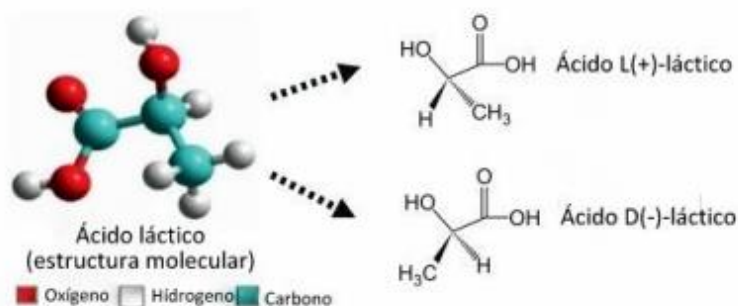


Figura 19: Estructura química dels isòmers de l'àcid làctic (Font: Sin)

Un cop polimeritzat l'àcid làctic, l'estructura del PLA resulta de la següent manera.

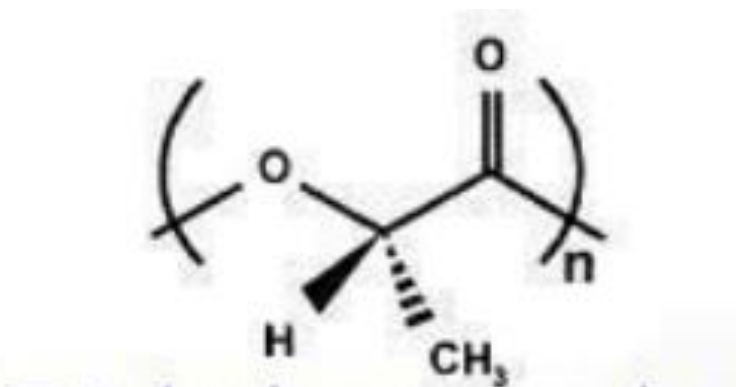


Figura 20: Estructura molecular del PLA (Font: Sin)

#### 4.4.4 Propietats i característiques del PLA

Les propietats del PLA, igual que les dels altres polímers, depenen de les seves característiques moleculars, així com la presència d'estructures ordenades i d'altres.

Primerament, el seu major atractiu es la seva gran biocompatibilitat al no produir efectes tòxics ni cancerígens. També posseeix una millor capacitat de ser processat tèrmicament, i requereix entre un 25% i 35% menys d'energia de producció respecte els polímers convencionals derivats del petroli.

Tanmateix presenta certes propietats que limiten el seu ús, com és la seva elevada fragilitat. Altrament és relativament hidròfob i presenta insuficients propietats barrera en front dels gasos. A continuació s'aprecien les propietats bàsiques de la varietat de PLA utilitzat en el projecte, el PLA 4043D (Works, 2014):

PROPIETATS FÍSQUES	Valor	Unitats	Mètode d'assaig
Densitat	1,24	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Temperatura de fusió	145 - 160	°C	ASTM D3418
Temperatura de transició vítria	55 - 60	°C	ASTM D3418
Índex de fluïdesa (MFI)	15	g/10min	ASTM D1238
Aspecte	Transparent	-	-

Taula 2: Propietats físiques del PLA 4043D (Font: Technical Data Sheet)

S'aprecia que el valor de MFI extret de la pàgina tècnica del material coincideix amb la mesurada durant el projecte, a la Taula 17.

#### **4.4.5 Reciclatge i biodegradació del PLA**

El PLA és un biopolímer que ha despertat un gran interès a causa de les seves capacitats per biodegradar-se, i al mateix moment oferir unes propietats físico-químiques que s'acosten força a les dels polímers derivats del petroli.

Així doncs, un cop utilitzats materials fabricats amb PLA, en lloc de ser evocats amb la resta de materials plàstics, el PLA pot ser tractat amb residus orgànics. Dit d'altra manera, el PLA després d'haver-se usat segueix presentant avantatges, ja que els seus productes poden ser degradats química o mecànicament amb facilitat, en sistemes de compostatge com a abono o reciclat, incinerats per recuperar energia, o amb hidròlisi per recuperar l'àcid làctic (GwanPark, 2000).

D'aquesta manera es minimitzen les deposicions als abocadors, sempre i quan s'aconsegueixi la seva recuperació amb alguna de les maneres dites anteriorment, tancant així el cicle de vida natural del PLA i proporcionant un impacte mediambiental molt baix, quasi bé menyspreable (Figura 4).

#### **4.4.6 Aplicacions del PLA**

Una de les principals aplicacions del PLA és la indústria de l'empaquetament. En aquest camp el PLA pot ser emprat com a bossa de mà, vasos, empaquetament de verdures congelades, recipients d'aliments líquids, etc. També pot aplicar-se a la indústria tèxtil com a fibra sintètica. El PLA és més hidrofòbic que el PET, i presenta millors propietats, com una gran estabilitat sota la llum UV.

La seva aplicabilitat s'estén a la indústria mèdica, atès que pot ser absorbit biològicament pel nostre sistema. Finalment, i en l'aplicació en la qual es basa aquest projecte, el PLA es el polímer més encarat a ser utilitzat en la impressió 3D, degut a les bones propietats que presenta en aquest camp (Avérous, 2008).

## 4.5 PCL

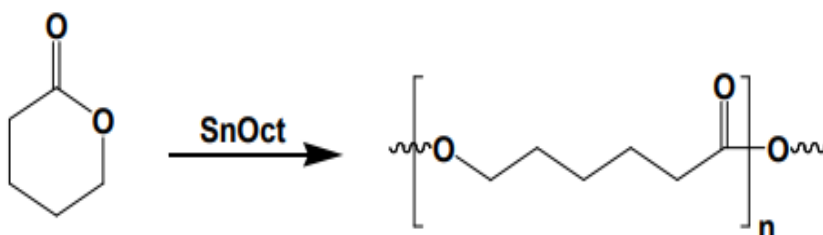
### 4.5.1 Introducció a la PCL

La policaprolactona (PCL) és un polièster alifàtic biodegradable semi cristal·lí, amb un punt de fusió relativament baix, al voltant de 60°C, que consta d'unes condicions de processament bastant senzilles i d'unes bones propietats mecàniques.

El seu nom a la IUPAC és 1,7-polioxepan-2-ona i té una fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_2)_n$ .

### 4.5.2 Síntesi i estructura química

La policaprolactona s'obté a partir de la polimerització de la molècula  $\epsilon$ -caprolactona, mitjançant una reacció d'obertura d'anell i utilitzant com a catalitzador l'octoat estannós. S'aprecia la reacció de polimerització a la següent imatge:



*Figura 21: Reacció de polimerització de la policaprolactona (Font: Orgància1)*

La policaprolactona consta de d'un grup èster polar i cinc grups metils amb característiques apolars. Aquest fet li concedeix al polímer unes propietats mecàniques semblants a les de les olefines (Cruz, 2010).

### 4.5.3 Biodegradació de la PCL

Altrament, la seva biodegradabilitat en mitjans biològics és conseqüència de la susceptibilitat dels enllaços èsters a la hidròlisi, en la reacció inversa a l'esterificació. La seva total degradació té lloc en un temps aproximat de 2 a 4 anys, i consta de la hidròlisi del polímer quan aquest és sotmès en medi aquós o quan està contingut en medis molt humits.

#### 4.5.3.1 Hidròlisi del polímer.

L'aigua amb els seus ions hidròxid ataquen al carboni del grup carbonil de l'èster. Per tant, l'aigua amb contacte amb l'èster crearà un àcid carboxílic i un alcohol. La reacció és irreversible, ja que un anió carboxilat mostra poca tendència a reaccionar amb l'alcohol.

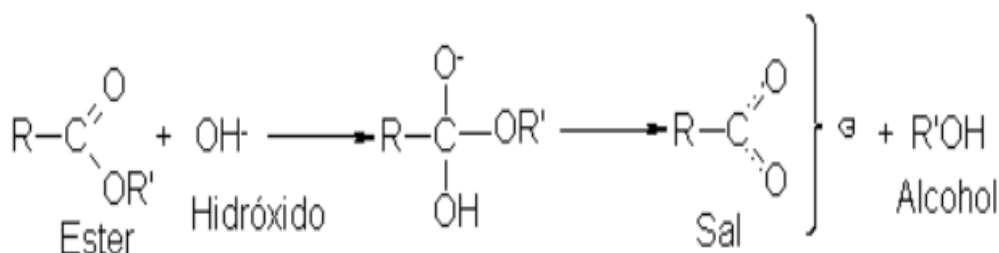


Figura 22: Hidròlisi d'un èster (Font: Orgànica1)

De la imatge es desprèn el ió hidròxid contingut a l'aigua atacant al carboni que disposa de doble enllaç amb l'oxigen, el carbonil. Es desplaça doncs el ió alcòxid, deixant així un oxigen carregat negativament. A partir d'aquí, degut a la inestabilitat de la molècula resultant, el grup OH<sup>-</sup> es desprotona creant un alcohol R'OH i deixant un carboxilat (Cruz, 2010).

#### 4.5.4 Propietats de la PCL

Les propietats de la PCL són força diferents a les quals disposa el PLA, atès que la PCL és un material menys rígid, més deformable i amb característiques més plàstiques en termes de mal·leabilitat. Aquestes són les seves propietats físiques (Velde, 2005):

PROPIETATS FÍSQUES	Valor	Unitats	Mètode d'assaig
Densitat	1,145	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Temperatura de fusió	60	°C	ASTM D3418
Temperatura de transició vítria	-60	°C	ASTM D3418
Índex de fluïdesa (MFI)	35,04	g/10min	ASTM D1238
Aspecte	Transparent	-	-

Taula 3: Propietats físiques de la PCL (Font: Technical DataSheet )

El MFI de la PCL coincideix amb el mesurat a la Taula 17 a una temperatura de 210 °C.

#### 4.5.5 Aplicacions de la PCL

La PCL es degrada per hidròlisi en condicions fisiològiques, com el cos humà, i per tant ha rebut una gran atenció per les seves aplicacions biomèdiques com un biomaterial que pugui ser implantat. És molt interessant particularment, ja que la seva degradació és lenta, el que millora les seves aplicacions en aquest camp. Actualment, moltes investigacions han demostrat el gran potencial d'aquest polímer en el camp de la biomedicina. Un exemple és el sistema capronor, un dispositiu d'implant d'alliberació controlada d'anticonceptius amb un any de duració. Un altre exemple seria les grapes biodegradables utilitzades per tancar ferides, els implants dentals, els claus per fixar internament els implants en les fractures òssies, etc. (Velde, 2005)

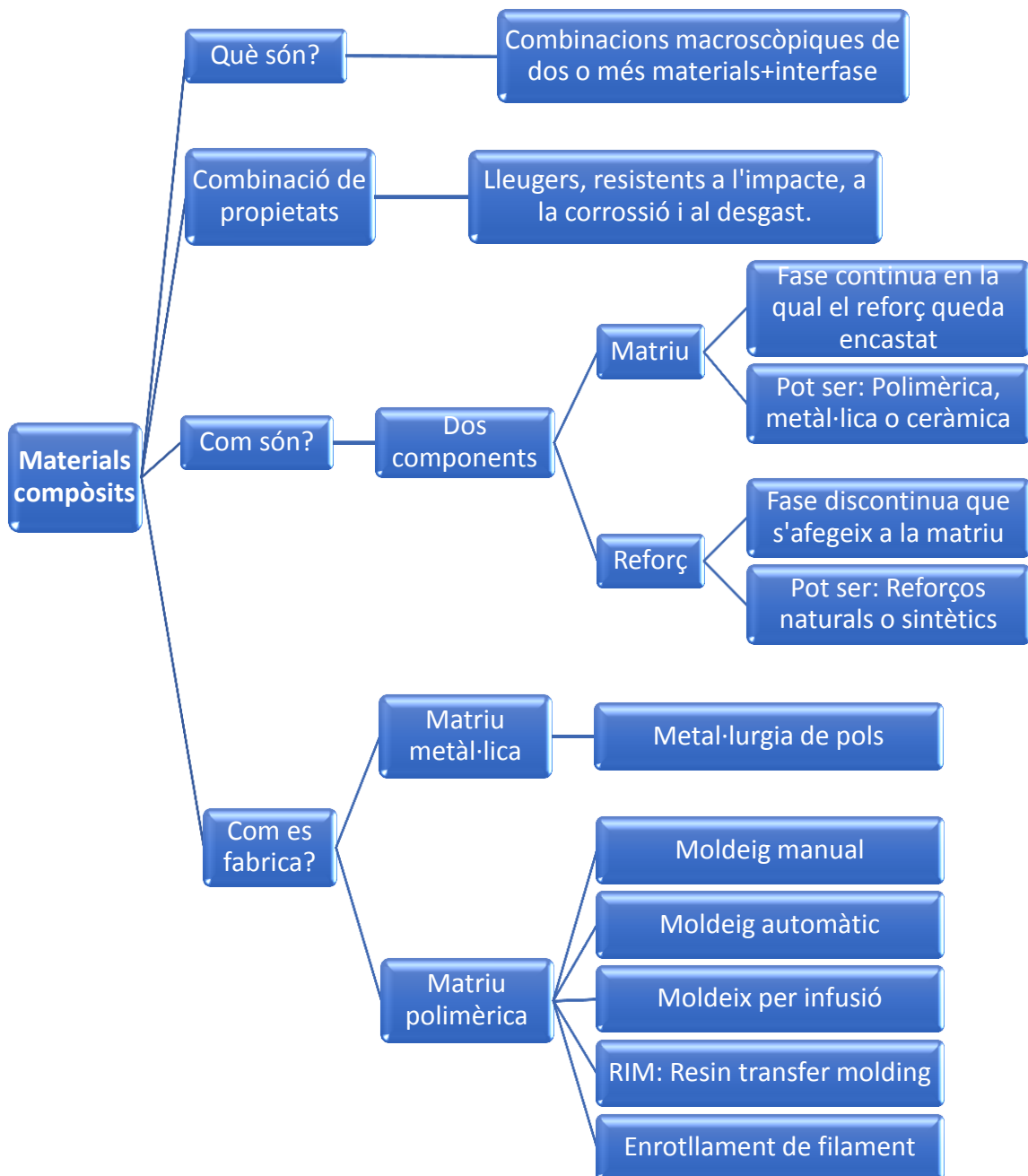
### 4.6 COMPÒSITS

Com s'ha esmentat anteriorment, la creació d'un compòsit polimèric que tingui les propietats i característiques desitjades per poder imprimir en 3D serà l'objectiu del projecte. Per tant és important situar-se correctament en aquest apartat.

El compòsit es una combinació de materials, que un cop mesclats, posseeixen unes propietats que no són possibles d'obtenir amb els materials per separat, propietats com per exemple la rigidesa, la resistència, rendiments a altes temperatures, resistència a la corrosió, duresa, conductivitat, etc. (Atom, 2015)

L'estructura del material compòsit consta d'una matriu, que és una combinació de materials polimèrics, metàl·lics o ceràmics, i un reforç, que pot ser en forma de fibres de vidre, fibres de carboni, fibres sintètiques (aramides), fibres naturals, càrregues minerals, etc. (Figura 23). En el projecte s'utilitzarà una matriu híbrida de PLA+PCL reforçada amb fibres naturals provinents de l'arbre eucaliptus (BKHP).

La combinació matriu/reforç permet donar diferents propietats al compòsit, en funció de l'objectiu que se li vulgui aplicar. A títol d'exemple, si es desitja un material amb elevada resistència i rigidesa, se li aplica un percentatge més alt de reforç, mentre que si es desitja un compòsit més deformable i plàstic, caldrà reduir el percentatge de reforç i constituir una matriu menys rígida.



*Figura 23: Esquema dels compòsits polimèrics (Font: Materiales i materias primas)*

Atès que en el projecte es desenvoluparà una matriu polimèrica biodegradable, s'estudiarà aquest cas i s'explicarà la seva estructura, la possible addició de reforços, la problemàtica amb la interfase matriu/fibra i finalment els avantatges que proposen aquest tipus de materials (Stupeneng, 2011).



#### 4.6.1 Estructura d'un compòsit polimèric

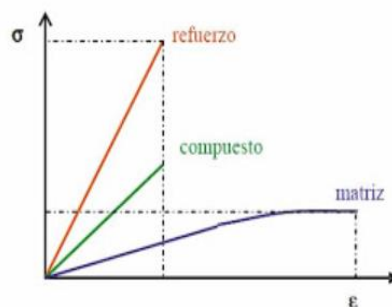
El compòsit polimèric està constituït per la matriu polimèrica i el reforç.

##### 4.6.1.1 Matriu polimèrica

La matriu polimèrica és la fase continua, que en aquest cas estarà constituïda per polímers, i on s'addicionarà el reforç. La matriu s'encarregarà doncs de suportar el reforç, i el protegirà de patir danys durant la seva manufacturació i ús.

La matriu també serà l'encarregada del control principal de les propietats elèctriques, el comportament químic i l'ús del compòsit a elevades temperatures.

En referència a les càrregues a compressió i a tracció, la matriu jugarà rols diferents. Mentre que sota càrregues a compressió serà la matriu la que suporti l'esforç i el reforç no hi jugarà cap paper, a tracció la matriu transferirà la càrrega aplicada al reforç, per el qual es requerirà una bona interfase matriu/reforç amb el propòsit de transferir les càrregues adequadament per tot el cos del compòsit. En els assajos d'impacte és també la matriu que determina la seva resistència, i l'encarregada de detenir la propagació de fissures.



*Figura 24: Diagrama esforç deformació per els components del compòsit i el compòsit (Font: Tecnología de los plásticos)*

S'aprecia en el diagrama que el reforç és un material rígid, fràgil, que disposa de un mòdul de Young molt elevat, mentre la matriu és un material més mal·leable que avança en la zona plàstica del diagrama. Aconseguir un material compòsit amb millors propietats és possible doncs amb la combinació dels dos (Badiola, 2017). Tot i així s'està exposant una situació idònia, en el qual l'increment de la resistència del material resultant no serà mai tant elevada degut a la no idealitat de la interfase matriu-fibra, on els factors d'acoblament no superen valors de 0,2.

#### 4.6.1.2 Reforç amb fibres naturals

Per concedir-li al material unes millors propietats físiques, tèrmiques i mecàniques, una tècnica freqüent és el tractament amb addició de fibres naturals. Existeixen diferents tipus de fibres d'origen natural:

##### ***Fibres minerals***

Les fibres minerals són fibres naturals procedents de fonts minerals. La fibra de vidre i de carboni són unes de les fibres minerals més conegudes popularment.

La fibra de vidre consta de nombrosos filaments de polímer basats en el diòxid de silici ( $\text{SiO}_2$ ), i millora les propietats del material en termes de resistència. No obstant, aquestes estan molt limitades en el seu ús, atès que causen malalties respiratòries i càncer en la gent que les manipula.

La fibra de carboni també té orígens minerals. Aquest tipus de fibra concedeix al compost unes bones propietats com a aïllant tèrmic, i addicionalment una elevada resistència als canvis de temperatura. La seva problemàtica recau en el cost elevat de producció, ja que és fins a 10 vegades més car que produir acer.

Així doncs, tot i que la fibra de vidre i la fibra de carboni proporcionen unes propietats tèrmiques, físiques i mecàniques molt bones al material, la fibra de vidre és tòxica i la de carboni disposa d'un cost elevat de producció, el que fa que no siguin les opcions més viables en qüestions de salut i economia.

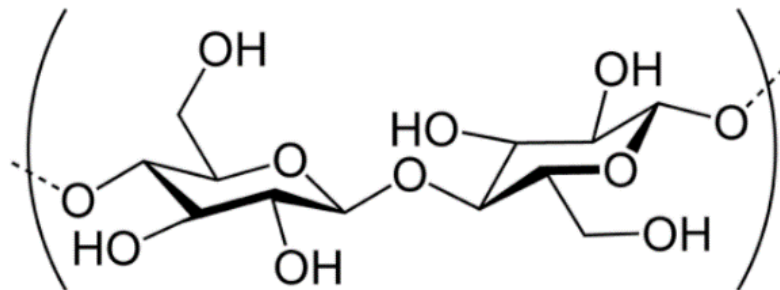
La fibra d'amiant també s'utilitza com a fibra mineral en composts, no obstant concedeix menys propietats que la fibra de vidre, i també està comprovat de provocar càncer.

Les fibres metàl·liques són també una opció de fibres minerals, obtingudes per estirament d'alguns metalls com el coure, la plata, l'or i l'acer. La seva aplicabilitat queda reduïda als teixits sumptuaris, decoració i/o calçats (Garcia, 2016).

##### ***Fibres vegetals***

Les fibres naturals vegetals són aquelles que s'extreuen del regne vegetal, en qualsevol forma, com llavors, fulles, fruits, arrels, troncs, etc. Les fibres vegetals tenen un denominador comú pel que fa la seva estructura química, la cel·lulosa.

La cel·lulosa és fonamentalment un compost orgànic, un polisacàrid constituït per una cadena lineal de centenars a més de deu mil unitats de D-glucosa units per enllaços beta (EcuRed, 2012).



*Figura 25: La cel·lulosa és una cadena polimèrica constituïda per anells de glucosa (Font: Bio)*

#### 4.6.1.3 Problemàtica amb la interfase fibra-matriu

La funció desenvolupada per la interfase fibra-matriu és d'elevada rellevància en termes de propietats físiques i mecàniques del compòsit, ja que la interfase és el punt d'unió on les propietats de ambdós components estan comunicades. Millor dit, els esforços que actuen sobre la matriu, es transmeten a les fibres a través de la interfase.

Tanmateix, la interfase fibra-matriu comporta una problemàtica al desenvolupar un material compòsit. Les fibres són materials hidrofílics, atès que tendeixen a formar enllaços d'hidrogen amb molècules d'aigua a partir dels seus ions  $\text{OH}^-$ , mentre la matriu és un material molt hidrofòbic. D'aquesta manera es disposa de dos materials diferents que no s'agraden degut a la seva naturalesa, i conseqüentment no s'homogeneïtzen com haurien, provocant la disminució de propietats finals del material compòsit (Uniovi, 2016).

Són fonamentals doncs les condicions dels materials abans de processar-se, com el correcte assecatge, ja que a major humitat de les fibres menys s'agradaran amb la matriu. La correcte trituració de la fibra és també essencial per disposar de diàmetres petits, que es puguin dispersar bé per tot el cos de la matriu, i finalment les condicions d'operació del material com la temperatura i la velocitat de mescla, ja que d'aquesta manera es millora la qualitat del material resultant.

#### 4.6.1.4 Reforç amb càrregues minerals

Existeixen altres tècniques per reforçar la matriu com la incorporació de càrregues minerals, una pràctica habitual en diverses indústries transformadores. Els principals objectius d'aquestes càrregues és l'abaratiment del producte final i la millora de les propietats del material original.

El carbonat càlcic és un exemple de càrrega mineral. L'avantatge d'aquesta càrrega és la seva abundància i baix preu. La seva elevada densitat li permet mesclar-se amb la matriu en percentatges molt elevats, fins a un 50% del producte final, aconseguint una reducció del preu final, i addicionalment un augment de les propietats mecàniques del compòsit.

Un altre reforç mineral usat comunament és el talc, un silicat de magnesi hidratat amb petites quantitats d'alumini, ferro, i òxid càlcic. El talc disposa d'una molt bona resistència a agents químics, i és estable fins a temperatures de 900 °C. És usat en percentatges del 10% fins al 40% amb PP, amb l'objectiu de millorar-ne la rigidesa i la resistència a altes temperatures.

#### 4.6.2 Avantatges dels compòsits polimèrics respecte els materials i polímers convencionals

##### ***Sostenibilitat i recursos renovables***

En referència al punt de vista ecològic i mediambiental, els compòsits polimèrics formats a partir de biopolímers que es poden biodegradar en el medi ambient, suposen un canvi significatiu respecte els polímers convencionals derivats del petroli, usats majoritàriament. D'aquesta manera es pot reduir la dependència de les fonts de materials no renovables, i ser ecològicament respectuosos en termes de la biodegradació en terminis curts d'aquests materials.

##### ***Propietats millorades***

Generar materials compòsits millora les propietats del producte final. Així doncs, la incorporació de fibres a la matriu permet aconseguir unes propietats físiques, mecàniques i tèrmiques que amb la matriu solament no es podrien aconseguir. Aquest és un fet destacable, ja que per competir en termes de propietats amb polímers com el

PE i el PP, els polímers biodegradables han d'estar dotats de les propietats requerides pel sector.

### **Millora econòmica**

El cost derivat del desenvolupament del material compòsit és un aspecte a tenir en compte. A títol d'exemple, el cost del PLA és aproximadament 5 €/kg mentre el de la fibra natural vegetal és de 0,9 €/kg. La producció de compòsit amb contingut de fibra provocarà que el cost d'aquest disminueixi respecte un altre material fabricat a partir de PLA pur.

Tots aquests aspectes, tal i com s'ha comentat abans, permetran poder competir amb millors condicions amb els polímers convencionals derivats del petroli, ja que si els compòsits no poden estar a l'altura en termes de cost i propietats, la qüestió mediambiental serà insuficient per poder crear un canvi significatiu en la societat.

## **4.7 FIBRES VEGETALS**

Les fibres són materials lignocel·lulòsics que es poden obtenir en el regne vegetal.

### **4.7.1 Estructura de les fibres vegetals**

El primer element que cal anomenar és la cel·lulosa (Figura 25), un polisacàrid que proporciona a la fibra la resistència de la qual disposa. També es poden veure les hemicel·luloses, que són heteropolisacàrids diferenciats de la cel·lulosa per ser polímers més ramificats, i que poden estar compostats per diferents tipus de sucres, mentre la cel·lulosa només conté glucosa en les seves cadenes (Tarrés Farrés, 2017). Les hemicel·luloses són les encarregades d'enllaçar diferents components de les mateixes fibres, i són les que interaccionen amb la humitat. Finalment hi ha la lignina, que és un element important per la integritat i la distribució de les càrregues a la paret de la fibra, és la "cola adherent" de la fibra. Els altres elements en percentatges minoritaris són extractes i components inorgànics considerats cendres.

A la Figura 26 s'observa que la cel·lulosa conforma la paret de la fibra i la seva part cristal·lina, mentre en el interior s'aprecien les hemicel·luloses Glucomannan i Xylan, i la lignina, que conformen la part amorfa de la fibra.

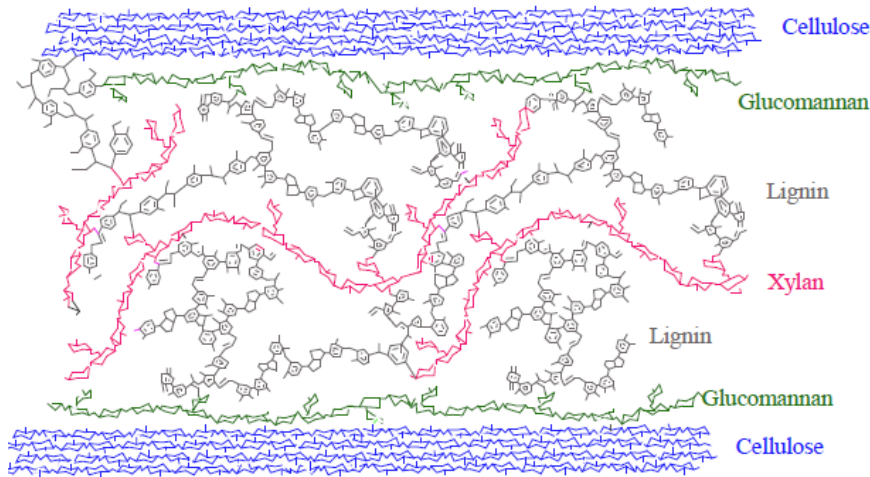


Figura 26: Composició química de les fibres vegetals (Font: Curso UdeC, escuela de Verano)

## 4.7.2 Obtenció de fibres vegetals

### 4.7.2.1 Pastes mecàniques i termomecàniques

Les fibres s'obtenen a partir de processos mecànics i tèrmics. Aquests tractaments assoleixen rendiments alts, degut al quasi bé total aprofitament de la matèria prima, minimitzant les pèrdues de material en el procés. Per contrapunt, les propietats finals de les fibres no són tant altes com en el cas dels processos químics. Les diferents tècniques de processat de pastes mecàniques i termomecàniques són les següents:

**SGW (Ground wood pulping):** Tractament purament mecànic de separació de fibres.

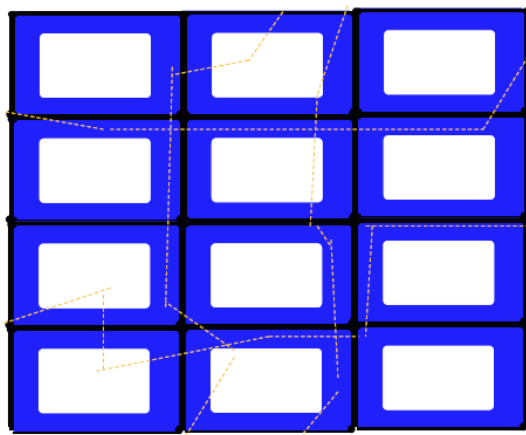


Figura 27: Separació de fibres en tractaments mecànics (Font: LEPAMAP)

**TMP (Pasta termomecànica):** S'escalfa la fusta amb l'objectiu que la separació de fibres es pugui dur a terme amb major eficiència, ja que la temperatura suavitza la lignina i les fibres es desprenen millor.

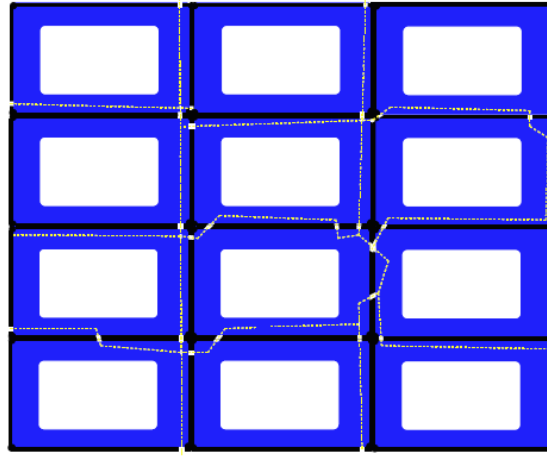


Figura 28: Separació de fibres en tractaments termomecànics (Font: LEPAMAP)

**CTMP (pasta química-termomecànica):** Existeix un escalfament de la fusta i aquesta és diluïda en una solució de  $\text{NaHSO}_3$ , amb l'objectiu que la separació de fibres sigui quasi ideal. No està considerat un tractament químic tot i l'afegiment d'algun additiu.

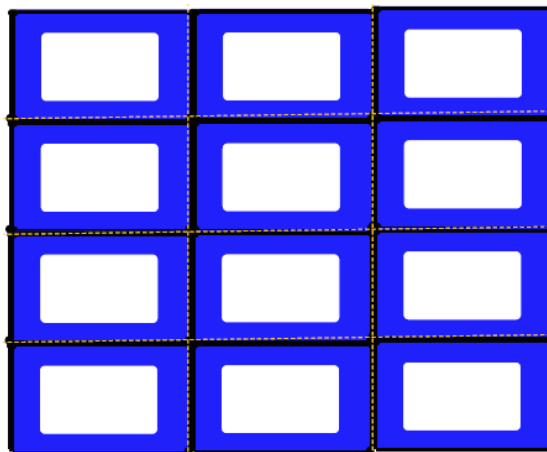


Figura 29: Separació de fibres en tractaments químics-termomecànics (Font: LEPAMAP)

#### 4.7.2.2 Pastes químiques

Existeixen dos processos industrials químics bàsics. En aquests s'obtenen rendiments més baixos que en el cas de les pastes termo-mecàniques, però aconseguint unes millors propietats finals. La tècnica utilitzada dependrà de les condicions d'operació de la fusta. Les dos tècniques es basen en la delignificació de la matèria prima i, tot i denominar-se com a processos químics, s'inclouen processos tèrmics i mecànics en els tractament. Els dos processos són:

**Kraft:** Procés que va de 1 a 4 hores a una temperatura de 150 a 170 °C depenent de la matèria prima. S'utilitza hidròxid sòdic i sulfur sòdic per extreure la lignina, utilitzant grans recipients anomenats digestors. El líquid separat s'anomena licor negre, i posteriorment es crema per tal de poder aprofitar-lo en forma d'energia elèctrica. El procés *Kraft* es pot classificar en tres etapes diferents:

Delignificació inicial (baixa selectivitat), delignificació de la massa (elevada selectivitat) i delignificació final (baixa selectivitat).

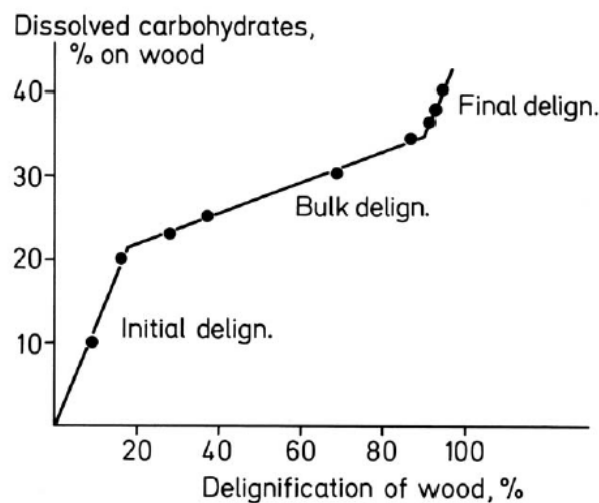


Figura 30: Les tres etapes de delignificació en el procés Kraft (Font: LEPAMAP)

**Sulfito:** L'objectiu d'aquest procés és també sulfonar la lignina per tal d'eliminar-la. Tot i així, aquest procés es força lent i requereix més quantitat de reactius. Contràriament, es poden obtenir polpes més blanquejades i de major resistència. Es porta a terme a una temperatura de 120 °C (Delgado-Aguilar, 2018)

## 4.8 BLEACHED KRAFT HARDWOOD PULP "BKHP"

El gran consum a nivell mundial de fibres ha generat una demanda molt exigent, provocant i incentivant la producció d'espècies de creixement ràpid, com és el cas de l'eucaliptus. La fibra vegetal que s'utilitzarà com a reforç en els materials compòsits polimèrics és l'anomenada BKHP (polpa blanquejada *Kraft* d'eucaliptus). Com indica el seu nom, les fibres BKHP són fibres provinents de l'arbre eucaliptus que són tractades pel procés químic *Kraft*, amb la consegüent delignificació i blanquejament de les fibres (Mora, 2013).



#### 4.8.1 Procés d'obtenció de fibres BKHP

Els passos per la obtenció de les fibres BKHP són:

1. Procés purament mecànic en el qual s'estella la matèria prima i s'obtenen fibres de diàmetres inferiors.
2. Procés *Kraft*: Les estelles obtingudes es sotmeten a una digestió en un tanc en presència d'una mescla de sulfur i hidròxid sòdic, a una temperatura màxima de 165°C, i un temps de 60 minuts a 80°C, i 100 minuts a la temperatura de 165°C. La relació percentual de sulfur i hidròxid sòdic respecte la matèria prima és del 20% i 16% respectivament.
3. S'obté un residu i un material fibrós. El material residual anomenat licor negre és ric amb lignina mentre, el material fibrós conté d'un 1,3% a 3% de lignina.

Utilitzant mètodes químics com el *Kraft*, el rendiment disminueix baixant fins a una mitjana del 49% al 58% en el cas del BKHP respecte la matèria prima inicial, però millorant molt les propietats de les fibres. En el que els baixos rendiments es refereix, els licors negres es poden recuperar per reduir les pèrdues de material. S'aprecia a la Figura 31, en la qual el licor negre és evaporat per tal de concentrar la dissolució on extraiem l'anomenat licor verd. Aquest passa per un digestor per tal d'extreure les fibres i tornar-les al procés principal (Torres, 2013).

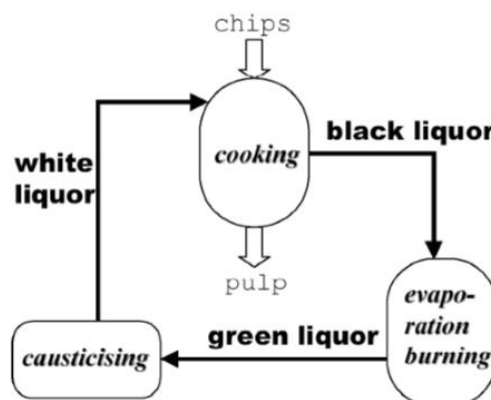


Figura 31: Procés de recuperació dels licors negres en el procés Kraft (Font: LEPAMAP)

## 4.9 JONCRYL ADR: *CHAIN EXTENDER*

El Joncryn ADR és un additiu del qual s'avaluarà a seva influència sobre el material compòsit i l'híbrid PLA+PCL, amb el propòsit de millorar les propietats mecàniques. El Joncryn ADR és un polímer *chain extender* multifuncional epòxid, altrament dit, té una alta funcionalitat compatibilitzadora com a material estructural. Aquest reactiu s'entrellaça amb les diferents cadenes polimèriques i crea una millor unió entre elles, desembocant en la millora de les propietats físiques, mecàniques i tèrmiques. Per tant, aquest additiu millora la interfase entre els materials polimèrics de la matriu.

Aquest fet és apreciable experimentalment amb un canvi dràstic de la morfologia del material resultant. Les propietats mecàniques també es veuen afectades per aquest canvi morfològic, amb un augment de la elongació sota esforços, és a dir, proporcionant una major mal·leabilitat. Contràriament disminueix el mòdul de Young, reduint la fragilitat i rigidesa del compòsit resultant. També caldrà avaluar si la seva influència al material fa referència solament a les propietats mecàniques, o si també a les tèrmiques. El correcte assecat del Joncryn ADR és essencial abans de la utilització, per evitar que l'aigua que pugui contenir no provoqui interferències en el compòsit resultant (BASF, 2006). Les propietats físiques del Joncryn ADR són les següents:

PROPIETATS	VALOR		UNITATS	
<b>Aspecte</b>	Pellets sòlids petits amb pols, d'aspecte blanquinós		-	
<b>Mw</b>	6800		g/mol	
<b>Tg</b>	54		°C	
<b>Tm</b>	100		°C	
<b>Viscositat</b>	Temperatura	Viscositat		
	100	18600		
	150	100		
	200	6,4		
	250	0,9		
			Temperatura °C	Viscositat Poise
<b>Densitat</b>	1,08		g/cm <sup>3</sup>	

Taula 4: Propietats del Joncryn ADR (Font: BASF)

## 4.10 IMPRESSIÓ 3D

### 4.10.1 Què és la impressió 3D?

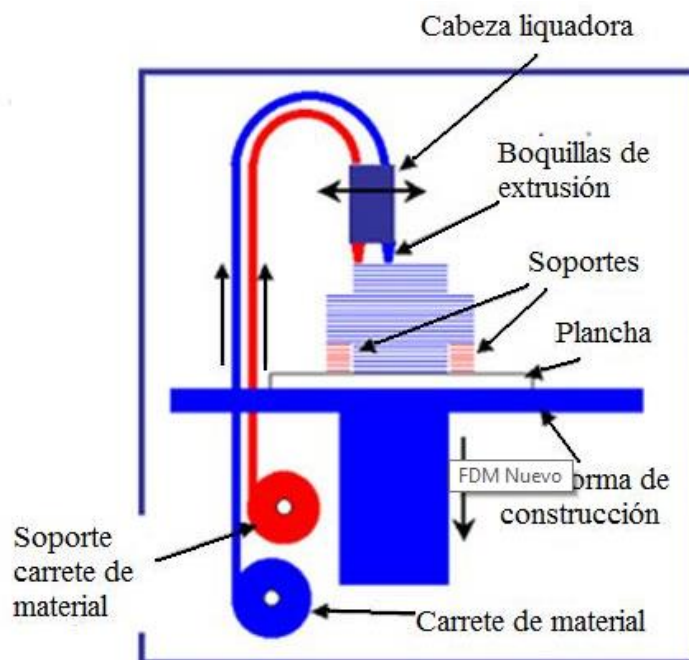
La impressió 3D és un grup de tecnologies de fabricació additiva, basats en un disseny per computadora, per produir estructures tridimensionals. El procés de la impressió 3D es pot dividir en tres etapes (Carolina Gracia Villegas et al., 2011).



*Figura 32: Fases de la impressió 3D (Font: Materialización 3D)*

### 4.10.2 Fused Deposition Modeling "FDM"

La tècnica d'impressió 3D utilitzada durant el projecte s'anomena "Fused Deposition Modeling" (Figura 33).



*Figura 33: Tècnica d'impressió "Fused Deposition Modeling" (Font: Plabs 3D)*

La tècnica FDM construeix peces tridimensionals mitjançant la fusió del material extruït en forma de fil a través d'un capçal d'extrusió controlat per computadora. Aquest capçal d'extrusió consta d'una taula que realitza moviments verticals, i la broqueta d'extrusió que té una capacitat de moviment de dos direccions en el pla horitzontal.

El capçal d'extrusió s'alimenta per un filament escalfat fins a fondre'l. L'estructura es forma secció a secció dipositant el material sobre la base, i un cop acabada la peça la base baixa per continuar amb la següent. El capçal extrusor es manté a una temperatura just per sota del punt de fusió del material que es vol imprimir, amb l'objectiu que es necessiti una mínima energia per poder fondre.

El secret de l'exactitud i precisió d'aquesta tècnica és la coordinació de l'alimentació del material i el moviment del capçal de l'extrusió. Els dos estan combinats constantment per produir una secció plana de material sobre la base que és uniforme al pas del temps (Plabs 3D, 2014).

#### 4.10.3 Avantatges de la impressió 3D respecte el modelatge actual.

Les avantatges que proposa la impressió 3D sobre el modelatge actual de materials (injecció, compressió, extrusió, al buit, etc.) són molts, tot i que també presenta algun desavantatge. Els avantatges són els següents:

**Versatilitat:** Una sola impressora 3D es capaç de realitzar infinitat de productes diferents (*rapid manufacturing*). Fins ara les funcions pel modelatge actual estaven limitades a una sola peça, i si es volia canviar el producte s'havia també de canviar tot el sistema de modelatge existent.

**Flexibilitat:** Permet expressar les idees sense límits, realitzant prototips de productes amb facilitat, el que pot implicar la millora del disseny dels productes finals (*rapid prototyping*).

**Reducció de costos:** Redueix el cost de fabricació del producte tant en el procés de fabricació com el del transport, ja que es pot aplicar un ús domèstic a la impressió 3D.

**Aplicacions múltiples encara per descobrir:** Succeeix en el camp de la medicina, en el qual es pot trobar nombroses aplicacions sorprenents, ja sigui amb la creació de

pròtesis a mida per impressió 3D, com la impressió de teixits orgànics. Hi ha molt de camí per recórrer, i cada cop més sectors s'impliquen en aquest mètode innovador (Materialise, 2015).

També existeix alguna desavantatge, encara que les avantatges les eclipsin completament.

**Disminució de llocs de treball:** La pròpia elaboració de productes tindrà repercussió sobre la disminució de l'utilitatge, fet que comportarà menys llocs de treball.

**Vulneració dels drets d'autor:** La rèplica d'objectes amb copyright serà difícil de controlar, ja que la impressió 3D permetrà la creació de qualsevol objecte encara que aquest sigui una còpia.

**Usos malintencionats:** Malauradament la tecnologia de la impressió 3D permetrà crear qualsevol tipus d'objecte, fins i tot objectes que puguin ser considerats armes.

## 5 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

---

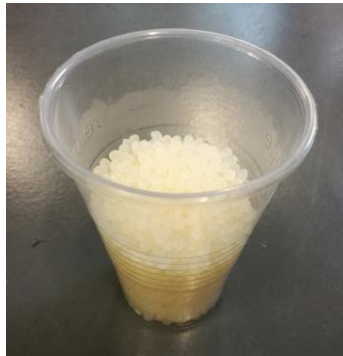
### 5.1 LOCALITZACIÓ D'ON S'HA DUT A TERME EL PROJECTE

La part experimental del projecte s'ha dut a terme a les instal·lacions del grup de recerca LEPAMAP en el Parc Científic i Tecnològic de la Universitat de Girona en major part, i també a l'Escola Politècnica Superior (EPS).

### 5.2 MATERIALS

#### 5.2.1 PLA 4043D

Un dels materials que forma la matriu híbrida és el biopolímer àcid polilàctic 4043D. El PLA utilitzat prové de *Ravago Group*. A continuació es pot veure granulat en un vas.



*Figura 34: Àcid polilàctic 4043D (PLA 4043D)*

#### 5.2.2 PCL

La policaprolactona és l'altre polímer de la matriu híbrida, i és comercialitzada per l'empresa Capa Thermoplastics. També s'observa granulat a la següent imatge.



*Figura 35: Policaprolactona (PCL)*

### 5.2.3 Bleached Kraft Hardwood Pulp “BKHP”

La fibra BKHP conforma el reforç del material compòsit. Les fibres BKHP utilitzades provenen de la pasta blanquejada d'eucaliptus i han estat produïdes pel grup de recerca LEPAMAP.

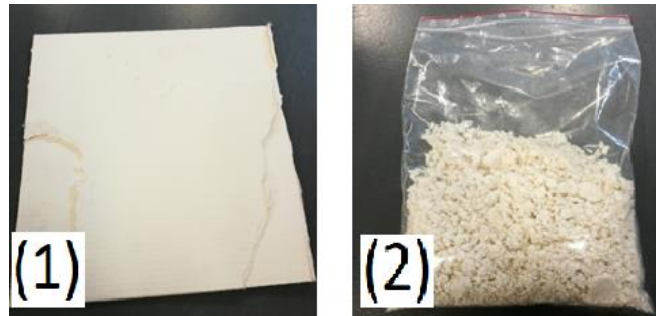


Figura 36: Fibres Bleached Kraft Hardwood Pulp (BKHP) en forma de placa (1) i post-triturades en forma d'estelles (2).

### 5.2.4 Joncryn ADR

El Joncryn ADR és l'additiu que s'estudiarà com a *chain extender* en el material, per avaluar-ne la influència en les propietats termomecàniques.



Figura 37: Pellets de Joncryn ADR

## 5.3 EQUIPS

### 5.3.1 Equips de preparació de mescla per la producció de compòsit

#### 5.3.1.1 Estufa

Abans de preparar i pesar les mescles, els materials utilitzats han d'estar ben assecats, sobretot en el cas de les fibres, ja que són molt hidrofíliques degut a la seva capacitat de formar ponts d'hidrogen amb l'aigua. Degut això es disposarà de dos estufes

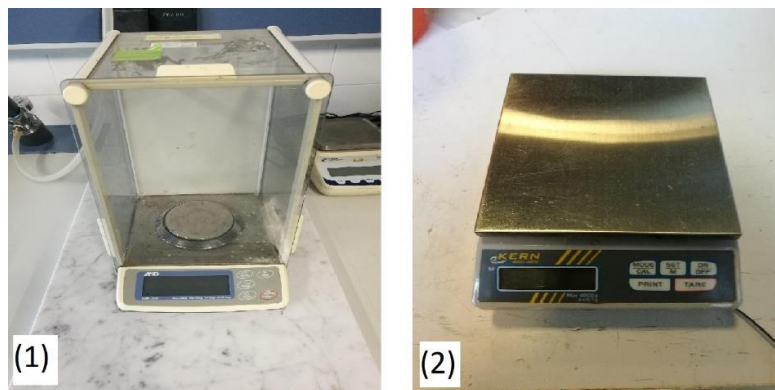
treballant a diferent temperatura per l'assecat dels materials. S'ha de procurar no sobrepassar les temperatures de fusió dels materials per què no fonguin. Les estufes són de la casa Dycometal.



*Figura 38: Estufa de l'EPS a 50°C (1), i estufa del Parc Científic i Tecnològic de l'UDG a 80°C (2)*

#### 5.3.1.2 Balances analítiques

Es disposa de dos balances analítiques a les instal·lacions de LEPAMAP, una de les quals permet realitzar les mesures de massa pel que fa la matriu i les fibres amb una precisió de un decimal, mentre l'altra ens permet realitzar les mesures de massa de Joncryn, que han de ser més exactes, amb precisió de quatre decimals. La balança (1) correspon a la casa Geometrics S.L., mentre la (2) és de la casa Kern.



*Figura 39: Balança analítica amb quatre decimals de precisió (1) i balança analítica amb un decimal de precisió (2)*

#### 5.3.1.3 Vasos de precipitats

Els vasos de precipitats permetran realitzar totes les mesures de massa del PLA, la PCL, el Joncryn i les fibres BKHP.



### 5.3.2 Equips de producció de compòsit polimèric

#### 5.3.2.1 Trituradora de fibra

Les planxes de fibra seran triturades mitjançant una trituradora, que disminuirà el gruix i la mida de les fibres, amb l'objectiu que puguin ser adicionades correctament a la Brabender Mixer. L'equip és de la casa Fellowes i el model és 450M.



*Figura 40: Trituradora de fibra Fellowes*

#### 5.3.2.2 Brabender Mixer

La Brabender Mixer s'encarrega de mesclar i homogeneïtzar les barreges, ja sigui l'híbrid o el compòsit en general. L'equip escalfa la barreja fins que fongui en la seva totalitat, i a partir de dos corrons que giren a unes rpm determinades, es possible mesclar la barreja eficaçment. L'equip utilitzat és la Brabender Mixer, model 30/50 EHT i és comercialitzada per la casa Plasti-Corder.



*Figura 41: Brabender mixer 30/50 EHT*

### 5.3.2.3 Molí de ganivetes

Aquest equip té la funció de triturar les mescles ja solidificades de la Brabender Mixer, obtenint un producte anomenat gransa, que és la mescla granulada. El funcionament es basa en el girament d'unes pales metàl·liques a gran velocitat per poder triturar el material. El molí de ganivetes és de la casa Retsch.



*Figura 42: Molí de ganivetes*

### 5.3.2.4 Injectora

Un cop obtinguda la gransa de la nostre mescla es creen provetes per assajar-les i caracteritzar-les adequadament. La injecció és un tipus d'emmotllament en el món dels polímers, que consisteix en injectar un material polimèric o compòsit en estat fos dins el motlle, on el material solidifica. Per tant, existeix una etapa d'escalfament amb posterior injecció en un motlle tancat a pressió, a través d'un petit forat anomenat broqueta. La injectora és de la casa Arburg i el model és 220M 350-90.



*Figura 43: Injectora*

### 5.3.3 Equips de condicionament de provetes per posterior caracterització

#### 5.3.3.1 Cambra climàtica

En referència l'assaig de provetes és necessari per la normativa ASTM D618 (ASTM International, 2000) que aquestes es mantinguin un temps en unes condicions ambientals determinades. Es disposarà doncs d'una cambra d'aclimatació provinent de la casa DYCOMETAL. Les condicions d'aclimatació són de 23°C amb 1 °C de desviació, i un 50% d'humitat durant 48h.



*Figura 44: Cambra climàtica de l'EPS*

#### 5.3.3.2 Peu de rei electrònic

Les mesures de les provetes assajades s'agafaran amb l'ajuda d'un peu de rei electrònic, que millorarà molt les mesures de gruix i amplada preses de les provetes.

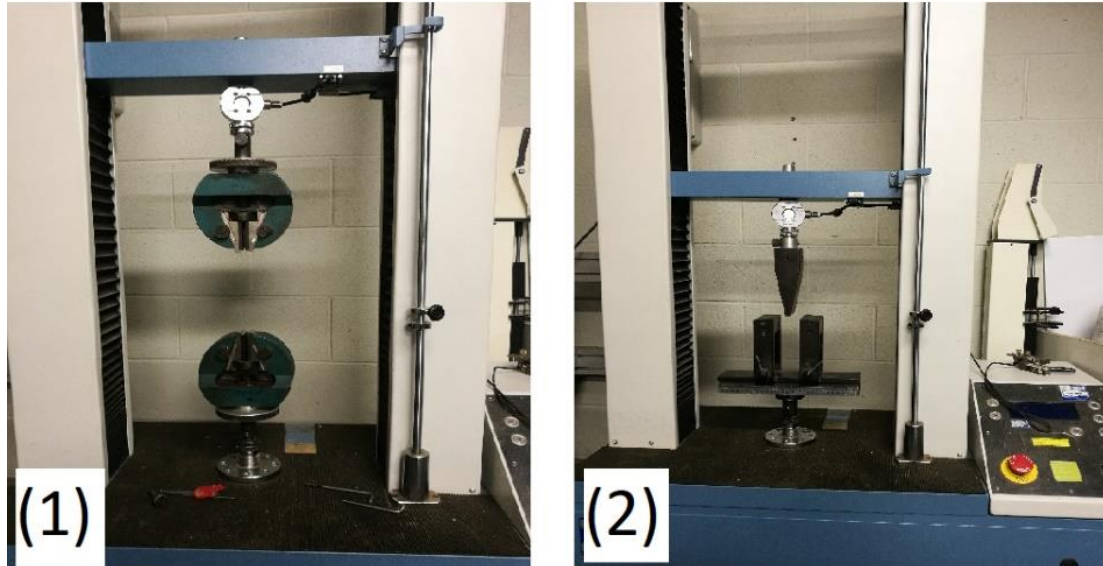


*Figura 45: Peu de rei electrònic*

### 5.3.4 Equips de caracterització del material

#### 5.3.4.1 Assajos de tracció i flexió

Es disposarà d'un equip universal d'assajos a tracció i a flexió per la realització dels assajos mecànics. L'equip és de la casa IDM test.



*Figura 46: Equips d'assajos universals a tracció (1) i a flexió (2)*

#### 5.3.4.2 Assajos d'impacte

Per les proves mecàniques d'impacte s'utilitzarà un pèndol de Charpy. L'equip és de la casa IDM test també.



*Figura 47: Equip d'assaig d'impacte per el mètode Charpy*

#### 5.3.4.3 Equip de mesura del “Melt Flow Index”

Es realitzaran assajos de *Melt Flow Index*, és a dir, la capacitat de fluir de cada material, per d'aquesta manera obtenir referències de cada material en el moment d'extrudir-lo i imprimir-lo en 3D. L'equip de mesura és de la casa CEAST.



*Figura 48: Equip de Melt Flow Index*

#### 5.3.4.4 Assajos tèrmics

En els assajos tèrmics DSC s'ha fet ús d'un equip DSC model 822



*Figura 49: Equip DSC822*



En els assajos termogravimètrics s'ha utilitzat un equip TGA model TGA/DSC 1.



Figura 50: Equip de TGA

#### 5.3.4.5 Extracció i caracterització morfològica de les fibres

Per realitzar els assajos de micromecànica serà necessari la caracterització de les fibres. Per aquesta raó s'haurà de procedir a l'extracció de les fibres mitjançant un equip Soxhlet, i posteriorment la caracterització de les fibres extretes mitjançant un equip MORFI Compact amb número de sèrie 1024. L'equip Morfi prové de TECHPAP France.



Figura 51: Equip Soxhlet (1) i equip Morfi (2).

### 5.3.5 Equips d'extrusió i impressió 3D del material

#### 5.3.5.1 Extrusora

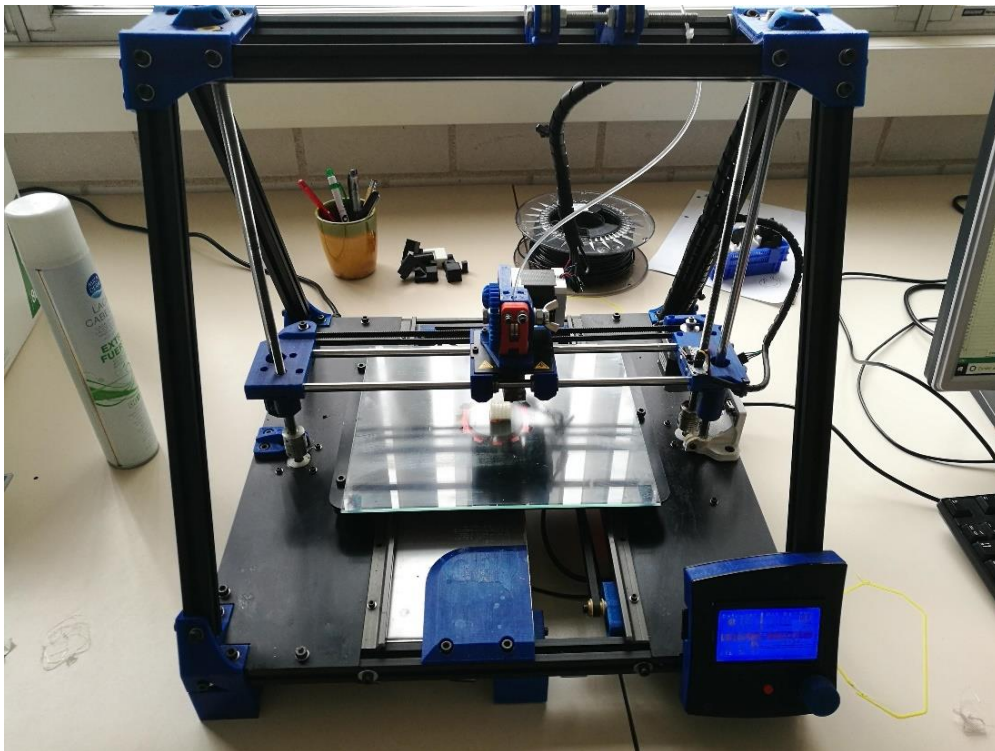
Un vegada caracteritzat el material, abans de la seva impressió 3D s'ha d'extrudir. La extrusora prové de la casa 3DEVO i és un model expressament aplicat a l'extrusió de filament per finalitats d'impressió 3D.



*Figura 52: Extrusora de filament de l'EPS (visió frontal(1) i de perfil(2))*

#### 5.3.5.2 Impressora 3D

La marca de la impressora 3D emprada és MHD model 360VA.



*Figura 53: Impressora 3D*

## 5.4 MÈTODES

El projecte està format per dos parts fonamentals que fan de pilars. La primera part fa referència a la ruta d'estudi seguida (Figura 54), mentre la segona part consta de la caracterització dels materials elaborats durant el projecte (Figura 55).

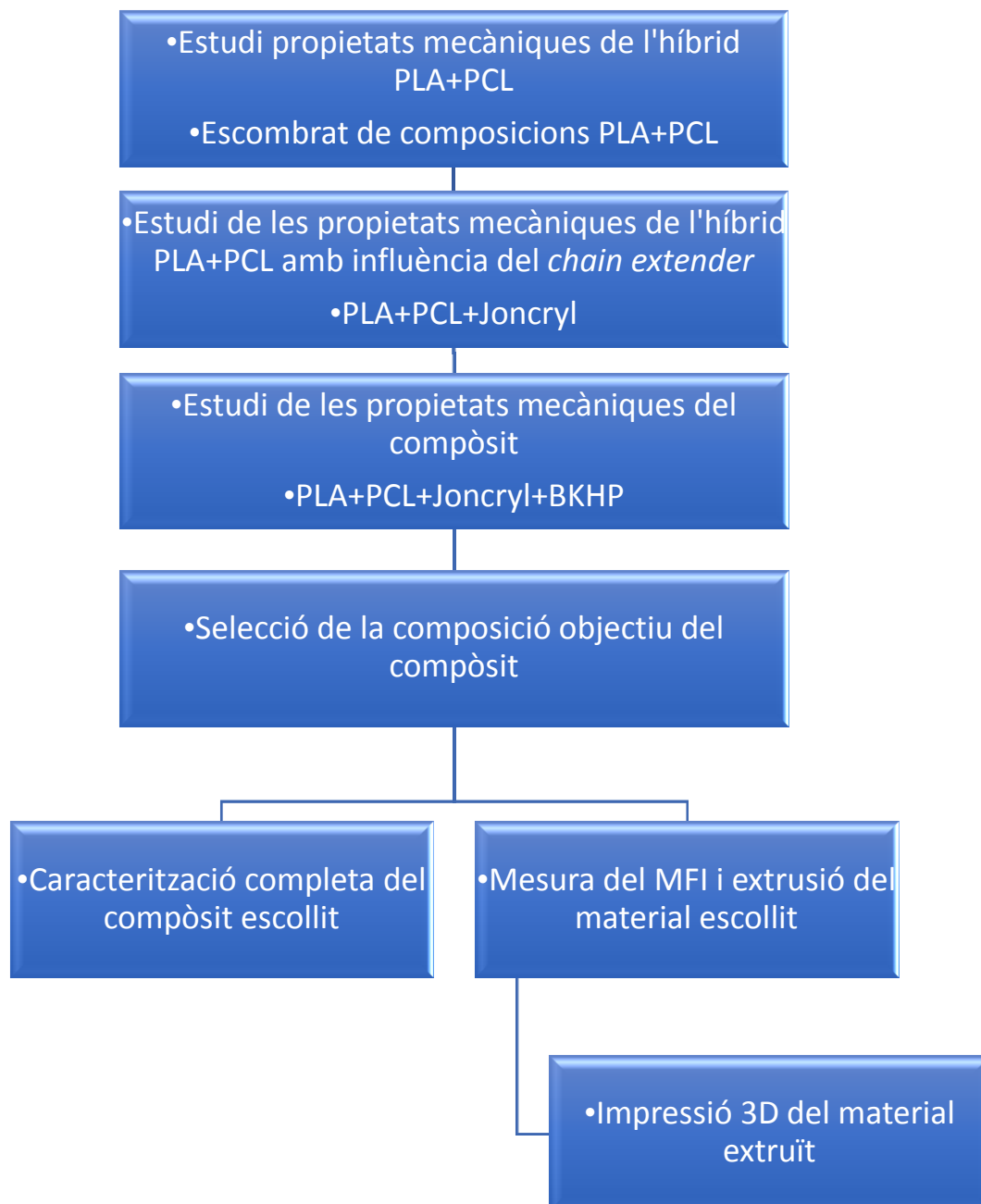
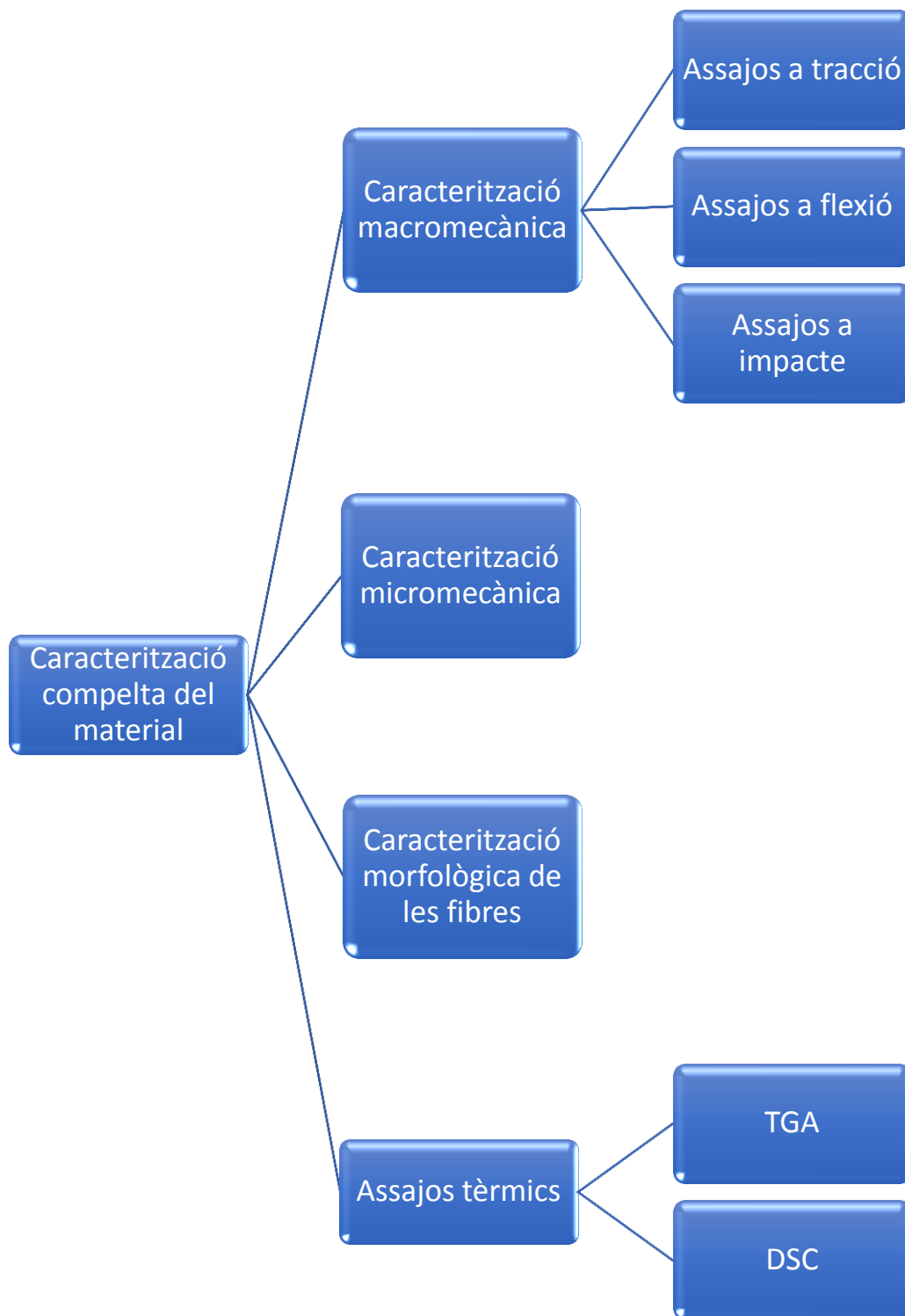


Figura 54: Full de ruta i desenvolupament del treball final de grau





*Figura 55: Caracterització completa del materials elaborats*

La caracterització completa només serà necessària en aquells materials que es creguin oportuns, i no en la totalitat de les mostres. Els assajos macromecànics es portaran a terme en tot l'escombrat de mostres.

## 5.4.1 Metodologia de producció de matriu i compòsit polimèric

### 5.4.1.1 Assecat de materials

Es farà ús de les estufes per l'assecat previ dels materials abans de mesclar-los a la Brabender Mixer. Les estufes operen a diferents temperatures, i s'aplicaran a diferents materials en funció de les temperatures de fusió de cada un d'ells. Les diferents condicions d'operació són:

N° estufa	Temperatura	Material a assecar
Estufa del parc (1)	80°C	PLA, Fibres BKHP, compòsits reforçats amb fibres
Estufa de l'EPS (2)	50°C	PCL, Joncryn, matriu amb contingut de PCL

*Taula 5: Condicions d'assecat dels materials.*

### 5.4.1.2 Mesclat dels materials a la Brabender Mixer

Un cop els materials estan assecats i pesats, ja es poden introduir a la Brabender Mixer per tal d'homogeneïtzar-los. La Brabender Mixer treballa en discontinu/batch i les seves condicions operacionals són:

Condicció d'operació	Valor
Massa per batch	50g
Temperatura de treball	200±10°C (matriu i matriu+Joncryn) 185±10 °C (compòsit reforçat amb fibres)
Velocitat de rotació dels corrons	40rpm (matriu i matriu+Joncryn) 80rpm (compòsit reforçat amb fibres)

*Taula 6: Condicions d'operació de la Brabender.*

Es necessiten un mínim de 300g de material per poder tenir provetes suficients per assajar-les, pel qual es realitzaran entre 6 i 7 càrregues a l'equip per cada mostra.

Als 200°C s'obté el material completament fos a l'interior de l'equip, ja que el PLA i la PCL han fos a aquesta temperatura. Tanmateix, les fibres a elevades temperatures es degraden i per tant no poden operar a temperatures superiors a 190°C . També és més complicada l'homogeneïtzació quan hi ha fibres, per el qual s'augmentarà la velocitat dels corrons.

Amb el propòsit de conèixer si el material està ben homogeneïtzat a l'interior de la Brabender, s'observa el parell que apliquen els corrons en cada instant, i en el moment que s'estabilitza aquest es tindrà consciència que el material està ben mesclat.

En el cas que només s'hagi de mesclar PLA, PCL (matriu) i Joncryl, s'introduirà tot a dins de l'equip durant un temps de 5min aproximat a 40rpm. Pel material compost es mesclarà primerament la matriu durant 5min, i al cap d'aquests s'introduirà la fibra per tal que s'homogeneïtzi durant 10min com a mínim, amb una velocitat de rotació dels corrons de 80rpm, el que resultarà en 15min totals variables en funció del parell observat dels corrons. Els temps aproximats de càrrega i descàrrega del material són 1min i 5 min respectivament.

#### 5.4.1.3 Trituració de la mescla obtinguda a la Brabender

Un cop obtinguda la mescla es tritura per introduir-la a la injectora per obtenir provetes per assaig, o bé per extrudir el material i introduir-lo a la impressora 3D. No obstant, l'equip de trituració presenta algun problema en funció del material.

##### **Problemes**

La PCL té una temperatura de fusió de 60°C, força baixa. El molí té tendència a escalfar-se a mesura que les aspes van girant i el material va triturant-se. D'aquesta manera, si el material introduït conté un percentatge superior al 25% w/w en PCL, aquesta es desfarà agafant un aspecte pastós i provocant l'obturació del molí. Conseqüentment, la velocitat de rotació de les aspes es reduirà, i en el pitjor dels casos pot deixar de funcionar.

##### **Solucions**

Per evitar l'obturació de l'equip, es congelarà el material o bé es banyaran les mostres en nitrogen líquid subministrat des de El Parc Tecnològic. D'aquesta manera la fragilitat del material augmentarà substancialment, provocant que trenqui amb molta més facilitat. Congelar el material o utilitzar nitrogen líquid dependrà del percentatge de PCL del material, atès que no sempre s'haurà de recórrer a aquest mètode.

Tot i que s'ha observat que amb nitrogen líquid les mescles poden trencar amb molta facilitat, com a efecte secundari la humitat ambiental condensa ràpidament sobre el

material banyat amb nitrogen líquid, augmentant molt la quantitat d'aigua que conté el material. Així doncs, aquell material que ha entrat en contacte amb el nitrogen líquid haurà de ser assecat en una de les estufes just després de ser triturat.

Les dades obtingudes sobre la trituració dels diferents materials han sigut:

Material a triturar	Percentatge de PCL	Mètode de trituració
<b>Matriu</b>	%PCL < 40	Trituració simple
	40 < %PCL < 60	6h congelador + Trituració simple
	%PCL > 60	Nitrogen líquid + Trituració simple
<b>Compòsit reforçat amb fibres vegetals</b>	%PCL a la matriu > 80	6h congelador + Trituració simple
	%PCL a la matriu < 80	Trituració simple

*Taula 7: Condicions de trituració del material segons la seva composició en PCL*

#### 5.4.1.4 Injecció de la mescla per obtenir provetes

Una vegada el material està triturat, es produeixen provetes amb l'injectora per tal de caracteritzar-les i avaluar-les. No obstant, la injectora, igual que el molí, treballa a diferents condicions de temperatura, pressió i volum segons el material que es vol injectar. Les condicions variaran bàsicament en funció de la concentració de PCL del material. Seguidament s'exposaran els problemes trobats durant la injecció de materials i com solucionar-los.

**Sink marks:** Un dels fenòmens a evitar són els anomenats *sink marks*. Quan la concentració de PCL és elevada, i el material injectat entra en contacte amb la temperatura ambient, aquest es refreda bruscament. La baixa temperatura de fusió de la PCL provoca que al refredar-se el material es contragui de forma severa, deixant marques a la superfície de la proveta. Conseqüentment, com més alta és la concentració de PCL, més apreciable és aquest fenomen. Els assajos practicats amb les provetes que continguin aquestes marques a la seva superfície no seran fiables, ja que si tenen irregularitats en la seva estructura, seran propensos a trencar-se mecànicament abans del previst.



*Figura 56: Proveta amb "sink marks"*

El problema es pot solucionar disminuint la pressió d'injecció, i d'aquesta manera reduir la velocitat d'injecció al motlle, permetent que el refredament es produeixi de forma més lenta i les contraccions no es produeixen bruscament.

Una altra possibilitat és augmentar el temps d'injecció de la proveta al motlle, i d'aquesta manera disminuir els danys ocasionats durant el refredament.

**Proveta faltades:** Quan no existeix la suficient pressió d'injecció o no s'ha injectat suficient volum dins del motlle, les provetes poden quedar faltades de material, provocant defectes a l'estructura i no podent-les assajar. Conseqüentment, s'haurà d'augmentar la pressió o el volum injectat per evitar aquesta problemàtica.

Resumint, cada material disposa d'unes condicions òptimes a les quals l'injectora ha d'operar, per l'obtenció de provetes que es puguin assajar de forma correcta. Les condicions d'operació de la matriu es poden observar a la Taula 28, les de la matriu amb Joncryn a la Taula 29. S'observa clarament que l'augment de la concentració de PCL comporta una disminució de la pressió, amb el propòsit de pal·liar els problemes esmentats anteriorment. També s'augmenta el temps i el volum, per d'aquesta manera contrarestar els efectes secundaris que pot provocar injectar a temps elevats i poca pressió.

La injectora varia les condicions operacionals en el moment que s'addicionen fibres al material. Els següents canvis es poden veure expressats a la Taula 30.

## 5.4.2 Procediment per la caracterització completa del material

### 5.4.2.1 Assajos a tracció i flexió

Els assajos mecànics a tracció estan normalitzats i regulats per la norma ASTM D638 i ISO 527 (A. International, 1995a), que especifica una distància de 11,5cm entre mordaces i una velocitat que va des de 1 a 5mm/min.

En referència als assajos a flexió, estan regulats per la norma ASTM D790 i ISO 178 (A. International, 1995b), i s'estableix una velocitat no superior a 2 mm/min, en el qual el punt de força ha d'estar situat just al punt mig de la proveta, és a dir, a  $L/2$  de l'inici de la proveta, essent  $L$  la distància de la proveta. Les mesures normalitzades de les provetes a assajar són:

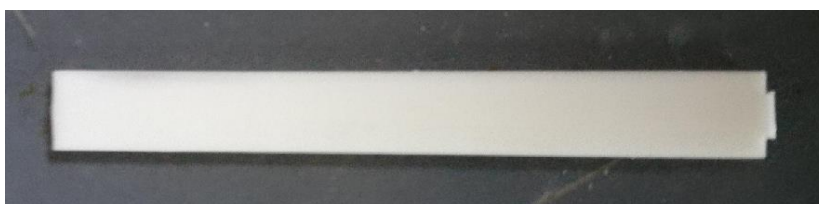
	Llargada (mm)	Amplada (mm)	Gruix (mm)
Provetes de flexió i impacte	130±5	12,95±0,4	3,1±0,2
Provetes de tracció	165±5	13±0,4	3,2±0,2

*Taula 8: Mesures establertes per les provetes d'assaig a tracció, flexió i impacte*

Seguidament s'il·lustraran les provetes assajades tant a tracció, flexió com a impacte.



*Figura 57: Provena d'assaig a tracció*



*Figura 58: Provena d'assaig a flexió i impacte*

### 5.4.2.2 Assajos d'impacte

Els assajos d'impacte es portaran a terme pel mètode universal Charpy, regulat per la norma ISO 179 (I. International, 2010). El pèndol Charpy transmet part de la seva

energia potencial a la proveta, i en funció de la trajectòria que assumeix el pèndol just després d'impactar, es coneixerà l'energia absorbida per la proveta. Els assajos d'impacte proporcionen la resiliència del material, expressada en les unitats de  $\text{kJ/m}^2$ .

En la realització dels assajos d'impacte amb major veracitat es disposarà de provetes amb entalla i sense entalla. Així doncs, l'impacte es transmet en dos fases, una de fractura i l'altre de propagació. Realitzant una entalla s'aconseguirà calcular tant sols la propagació que existeix dins de la proveta, mentre que sense entalla s'obtindrà la suma de la fractura més la propagació. Normativament, a les provetes amb entalla es deixa una distància de 10,16mm a la seva amplada sense tallar, que és al distància en la qual existirà la propagació. Les provetes sense entalla utilitzades en els assajos d'impacte són les de la Figura 58. Les que contenen entalla es poden apreciar a la Figura 59.



*Figura 59: Provetes d'assaig d'impacte amb entalla*

#### 5.4.2.3 Assajos de MFI

Els assajos de MFI es portaran a terme en unes condicions operacionals que seran les mateixes per cada material. D'aquesta manera s'obtindran bones referències per realitzar comparacions lògiques entre les diferents mostres.

<b>Temperatura de la mostra (°C)</b>	210
<b>Pes suportat per la mostra (g)</b>	2160

*Taula 9: Condicions operacionals per la realització dels assajos de MFI.*

#### 5.4.2.4 Extracció de fibres mitjançant equip Soxhlet per posterior caracterització morfològica i micromecànica

Primerament es procedirà a l'extracció de les fibres mitjançant un equip Soxhlet. Així doncs, s'ha escollit com a dissolvent el diclorometà ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (ScienceLab, 2005), que serà capaç de dissoldre tant el PLA com la PCL amb el propòsit d'obtenir les fibres.

L'extracció s'ha practicat durant un temps de 36 hores. Un cop s'han extret les fibres del material compòsit, s'assequen durant un temps de 24 hores a temperatura ambient.

Seguidament es determina la morfologia de les fibres mitjançant un equip Morfi. Es col·loquen doncs 0,3g de fibres en 1l d'aigua per tal de descompactar la fibra, i que es pugui despendre de forma més senzilla. S'agafen 100 ml d'aquesta aigua on hi ha continguda la fibra i, es dissol en 1l, repetint aquesta dissolució fins a 4 cops a partir de la dissolució mare. Les 4 dissolucions es posen en l'equip Morfi per tal de determinar les propietats morfològiques de les fibres com el seu diàmetre, llargada, distribució, etc.

Determinada la morfologia de les fibres, es pot procedir a la caracterització micromecànica amb l'ajuda del programari de Maple18.

#### 5.4.2.5 Caracterització tèrmica (TGA, DSC)

Es portaran a terme una termogravimetria (TGA) i una calorimetria diferencia d'scanning (DSC). Ambdós equips han treballat en una atmosfera inert de nitrogen amb un cabal de 40ml/min, aconseguint així que la mostra no es desestabilitzés i es descompongués abans del normal degut a oxidacions imprevistes.

En referència al DSC, s'ha realitzat un escalat de temperatures des de temperatura ambient fins 210°C. En aquest mètode es podrà obtenir informació sobre les temperatures i entalpies de fusió dels materials, la seva cristal·linitat, la compatibilitat entre els elements, les transicions vítries, etc.

En el mètode TGA, el punt final de l'escalat de temperatures (10°C/min) dependrà de la mostra en qüestió, i del temps requerit per la total descomposició..

#### 5.4.3 Procediment d'extrusió i impressió 3D

##### 5.4.3.1 Extrusió del material per impressió 3D

Una vegada caracteritzades les mostres, s'extrudirà el material per definir les variables de l'extrusora i avaluar els acabats del filament.



L'extrusora s'encarrega d'escalfar el material que progressivament es va introduint, extrudint filament d'un diàmetre aproximat de 2,85mm a través d'una broqueta. El material es refreda ràpidament a partir d'uns ventiladors amb potència regulable, i es fa passar per uns corròns que regulen el seu diàmetre. El fil sortint és incorporat a una bobina. Per obtenir una bobina amb suficient filament n'hi ha prou extrudint una quantitat de material aproximada de entre 100 i 150g. Les condicions de l'extrusora pel material que s'ha volgut extrudir es poden veure expressades a la Taula 31.

La presència de PCL en els híbrids PLA+PCL provoca que els ventiladors hagin de treballar al seu màxim rendiment, i que fins i tot sigui necessària l'ajuda d'un aparell assecador auxiliar. Aquest fet succeeix perquè la PCL al fondre s'enganxa en els rodets de l'extrusora si no s'ha refredat bé anteriorment, comportant l'obturació de l'extrusora.

En el que el material compost es refereix, s'augmenta la velocitat de rotació de la bobina i es disminueix la potència del ventilador, ja que no existeix perill que el material quedi enganxat als rodets.

#### 5.4.3.2 Procés d'impressió 3D

Obtingut el material extruït, ja es pot imprimir la peça que es cregui convenient en 3D. Per tal de realitzar la impressió 3D serà necessari enrotllar el material extruït en la bobina de la impressora, i col·locar-la al portador.

Seguidament es farà passar el filament per el capçal de la impressora 3D, on aquest s'esclafarà fins la temperatura indicada per l'usuari. A partir d'aquí es podran definir paràmetres importants com la velocitat d'impressió 3D en els contorns de la peça i en el seu interior, la distància entre el capçal i la plataforma, i com s'ha comentat anteriorment la temperatura del capçal on s'esclafarà el filament fins a fondre. El diàmetre del filament que extrudeix el capçal està limitat per les dimensions d'aquest, i disposa d'un valor de 0,3mm.

Els paràmetres d'impressió 3D pels materials que s'han cregut convenient imprimir es poden trobar a l'apartat dels Annexes a la Taula 32.

#### 5.4.4 Metodologia de càlcul

En la realització de les corbes d'esforç-deformació s'hauran de dur a terme una sèrie de càlculs.

##### 5.4.4.1 Càlcul de tensió

La tensió ( $\sigma$ ) és la relació entre la força aplicada i l'àrea transversal, que prové de la multiplicació de l'espessor per l'amplada del film. S'obté la força aplicada sobre la proveta a la màquina d'assaig universal, i a partir d'aquesta es s'aconsegueix la tensió aplicada coneixent l'àrea transversal de cada una de les provetes assajades.

$$\sigma = F/A$$

*Equació 1: Equació de càlcul de la tensió*

Essent F la força a la qual estan sotmeses les provetes (N), A la Àrea transversal ( $\text{mm}^2$ ), i  $\sigma$  la resistència a tracció del material (MPa).

##### 5.4.4.2 Càlcul de la deformació unitària

La deformació unitària ( $\varepsilon$ ) és la relació entre l'increment de longitud ( $\Delta L$ ) respecte la longitud inicial del film ( $L_0$ ).

$$\varepsilon = \Delta L/L_0$$

*Equació 2: Equació de càlcul de la deformació*

Essent  $\varepsilon$  la deformació unitària (adim.),  $\Delta L$  l'increment de longitud (mm), i  $L_0$  la Longitud inicial (mm).

A partir de la tensió i la deformació unitària es construirà la corba esforç-deformació.

## 6 RESULTATS I DISCUSSIÓ

---

### 6.1 INTRODUCCIÓ ALS RESULTATS

Anteriorment s'ha esmentat l'objectiu del projecte, que tracta de fabricar i/o obtenir la composició d'un material compòsit amb matriu polimèrica biodegradable, formada per l'híbrid PLA+PCL, reforçat amb fibres vegetals d'eucaliptus per poder extrudir i imprimir en 3D.

Serà necessari doncs que el material objectiu no sigui molt fràgil, altrament dit, el mòdul de Young no haurà de ser molt elevat, amb el propòsit que el filament no trenqui al ser introduït a la impressora. Conseqüentment haurà de disposar d'una bona relació resistència/rigidesa.

L'estudi s'iniciarà analitzant l'híbrid PLA+PCL, que formarà la matriu polimèrica del material compòsit, en la recerca d'aquella composició que no provoqui molta fragilitat, atès que posteriorment s'ha de reforçar amb fibres. D'aquesta manera es buscarà aquella concentració òptima de PCL que li doni una bona deformació a la matriu híbrida. Posteriorment s'addicionarà el *chain extender*, a fi d'avaluar com afecta aquest al material, i estudiar si realment existeix una millora de les propietats mecàniques. Possiblement aquest additiu disminueixi la resistència, però convé fer incís que seguidament s'afegirà el reforç fibrós per tal d'incrementar en gran mesura aquesta pèrdua. En definitiva, l'objectiu del *chain extender* ha de ser l'increment de la mal·leabilitat de l'híbrid un cop es procedeixi a la incorporació de les fibres.

A continuació es caracteritzaran completament (caracterització especificada a l'apartat de Mètodes) aquelles mostres que es creguin convenientes. Finalment s'escollirà el compòsit objectiu del projecte, s'extrudirà filament i s'imprimirà una peça en 3D.

Atenció, totes els mostres estudiades en el projecte es poden veure especificades a l'apartat d'Annexes Taula de mostres. A efecte d'entendre l'expressió i la nomenclatura de les concentracions i percentatges en cada mostra estudiada, és necessari anar a l'apartat dels Annexes Nomenclatura de les composicions de les mostres expressades.

## 6.2 ESTUDI DE LES PROPIETATS MECÀNIQUES DE L'HÍBRID PLA+PCL

Primerament s'estudiaran les propietats mecàniques de l'híbrid PLA+PCL, i s'extrauran conclusions sobre la composició òptima de la matriu. L'escombrat de composicions a realitzar seran el 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60%, 80% i 100% de PCL.

### 6.2.1 Assajos mecànics de tracció de l'híbrid PLA+PCL

A la Figura 60 s'observa l'evolució del mòdul de Young i la resistència a tracció en funció de la concentració de PCL.

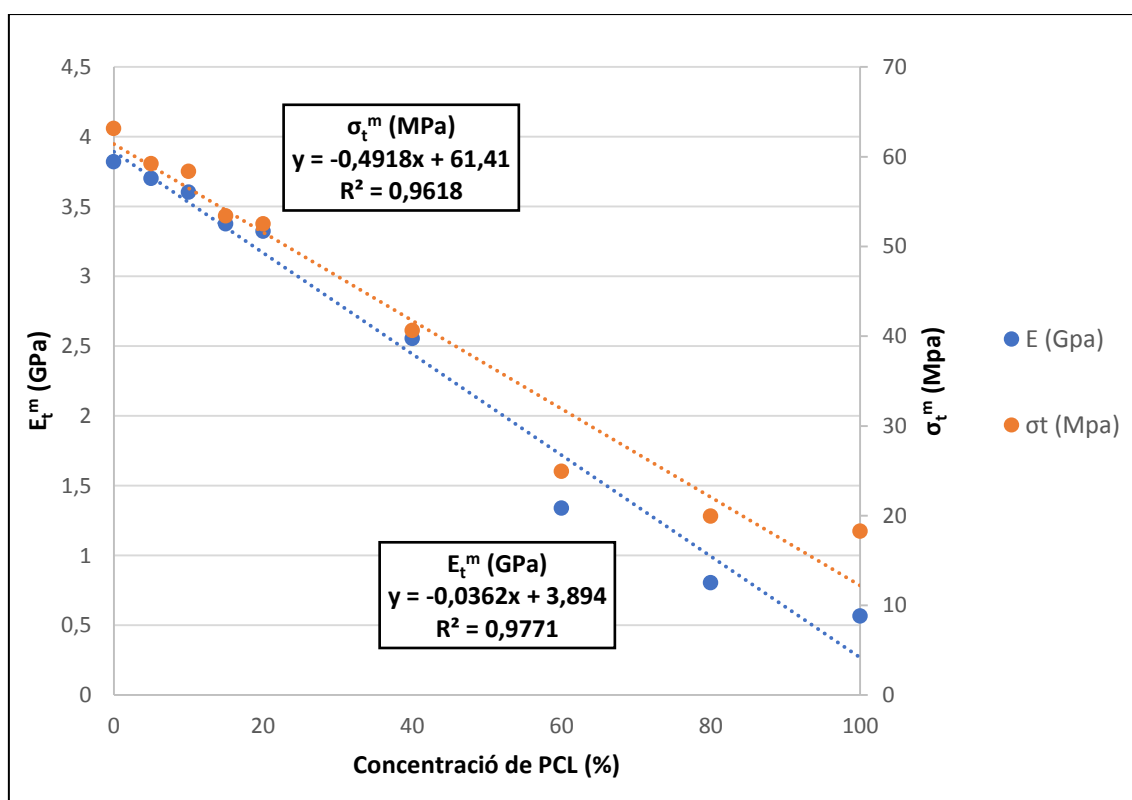


Figura 60: Evolució del mòdul de Young i la resistència a tracció de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de la Taula 33 dels Annexes.

En primera instància s'aprecia que les regressions són molt bones, ja que aquestes s'acosten a 1 aconseguint una linealitat quasi ideal. Els valors de mòdul i resistència al 100% de PLA són 3,82 GPa i 63,13 MPa, mentre que en el 100% de PCL els valors de mòdul i resistència són 0,567 GPa i 18,25 MPa respectivament. S'obté una idea de la rigidesa i resistència del PLA, mentre que la PCL disposa de menors prestacions mecàniques en termes de resistència del material a esforços aplicats, encara que amb una major mal·leabilitat.

Aquests resultats són comparables als de l'article de la bibliografia (C. L. Simo et al., 2010), en el qual s'aprecia un comportament lineal tant del mòdul de Young com la resistència a tracció. També s'observa en un altre article (M.E. Broz et al., 2008) que la resistència té un comportament molt similar. No obstant, la regressió del mòdul de Young no és tant lineal com l'obtinguda, amb un valor de  $R^2$  de 0,97, atès que el mòdul es manté en una valors quasi constants des del 0% fins el 20% de PCL. Tot i que en els assajos realitzats la tendència és més lineal en tot el rang de concentracions, és cert que el comportament del mòdul es manté més constant en la fase esmentada anteriorment, del 0% fins el 20% de PCL, pel qual es podria establir una relació i constatar que el mòdul de Young manté una uniformitat a baixes concentracions de PCL.

En referència a les deformacions experimentades, les tendències ja no són tant lineals. Primerament s'observa el comportament de la deformació a tracció quan l'esforç aplicat és màxim (Deformació a esforç màxim), i seguidament el comportament de la deformació a ruptura en cas de que aquest fet succeeixi (Deformació a ruptura). Si no es produeix trencament en una elongació de 20mm, s'indica que aquesta no trenca.

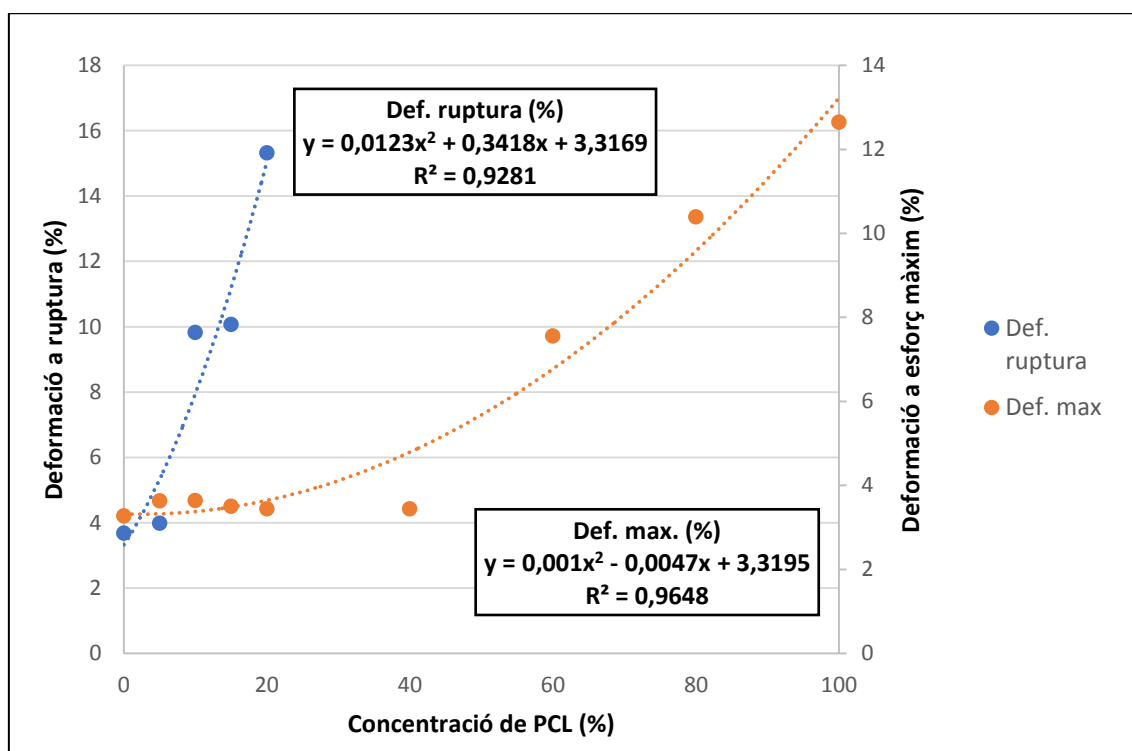


Figura 61: Evolució de la deformació a esforços màxims i a ruptura de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de la Taula 33 dels Annexes.

El comportament de la deformació segueix una tendència polinòmica d'ordre 2 amb unes regressions força bones. L'híbrid deixa de trencar per sobre del 20% de PCL. A l'article de la bibliografia (Jose M.Ferri et al, 2016) deixa de trencar a partir del 30% de PCL, fet no contrastable amb rigor ja que només s'ha experimentat amb el 20% i 40% de PCL. Tot i que en els assajos realitzats deixen de trencar a partir del 20% de PCL, és probable que realment la concentració a la qual ja no trenquen sigui al 30% de PCL.

La deformació a esforços màxims es manté quasi bé invariant des de el 0% fins el 40% de PCL, mentre a partir d'aquí la deformació augmenta substancialment. S'observa l'existència de dos punts interessants de l'híbrid PLA+PCL, el 40% i el 60% de PCL, atès que en el cas del 40% de PCL la resistència és força alta i la proveta no trenca, mentre en el 60% de PCL el material disposa de menys resistència però en canvi té una deformació i mal·leabilitat molt elevada.

Es realitza la comparativa dels resultats obtinguts de l'híbrid PLA+PCL amb un material tant comunament usat i pràctic com el polipropilè (PP), amb un mòdul de Young de 1,5 GPa (Joan pere López et al., 2012), una resistència a tracció de 27,5 MPa i una deformació a ruptura del 9,3 % (A. Serrano et al., 2013). La composició de l'híbrid PLA+PCL que donaria un mòdul del mateix ordre és el 60% de PCL i 40% de PLA, i en aquest mateix punt s'obté una resistència de 24 MPa, és a dir, 3 MPa per sota del PP. Tanmateix s'aconsegueix un material molt més deformable a alts esforços i que no trenqui. En definitiva, la matriu polimèrica 60%PLA+40%PCL elaborada seria millor en certes aplicacions que el PP, en el qual es requerís un material més deformable i menys rígid, on la resistència fos igualment del mateix ordre.

## **6.2.2 Assajos mecànics de flexió de l'híbrid PLA+PCL**

Els resultats dels assajos de mòdul i resistència a tracció s'observen a la Figura 62.

S'observa que les propietats mecàniques de flexió mantenen un comportament molt lineal amb una regressió de 0,97 en els dos casos. El comportament del mòdul de flexió al principi del gràfic és força constant, igual que succeïa en el cas del mòdul de Young, i que s'ha reafirmat a l'article (M.E. Broz et al., 2008) esmentat anteriorment a l'apartat 6.2.1.

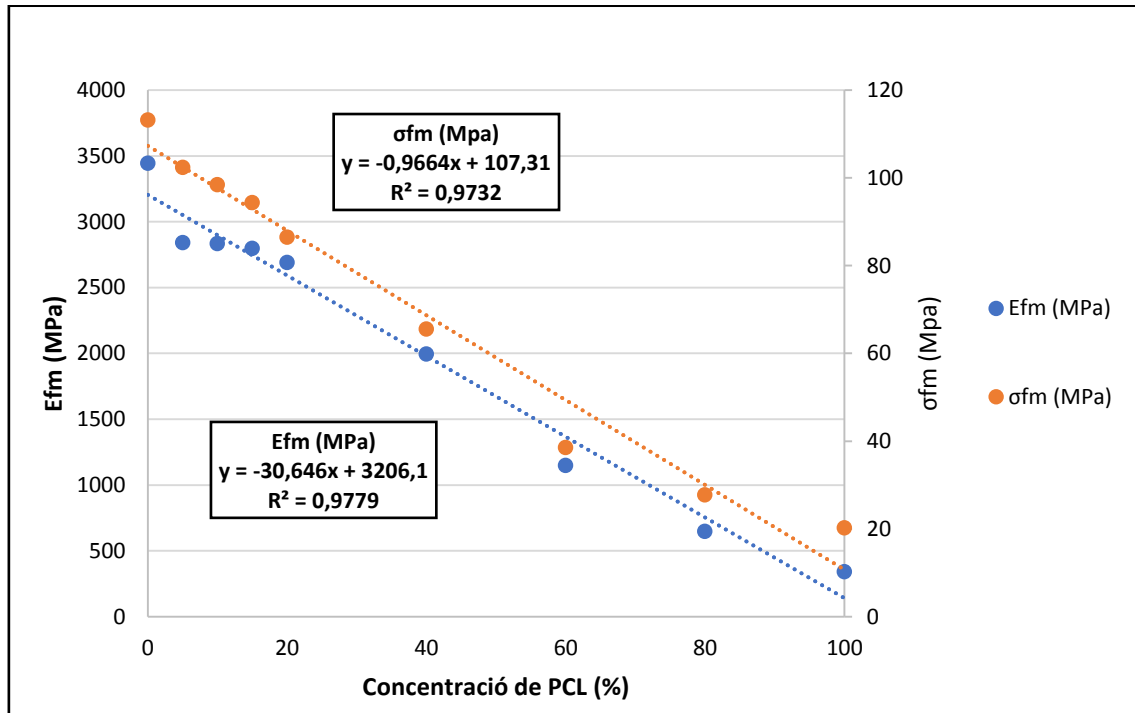


Figura 62: Evolució del mòdul de Flexió i la resistència a flexió de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de Taula 34 dels annexes.

El 100% de PLA té un mòdul de flexió bastant més elevat que en el cas del 95% de PLA, però llavors manté un comportament força constant fins el 20% de PCL. Finalment disminueix fins a un mòdul de 17MPa en el 100% de PCL. Aquest fet és apreciable en l'article (Jose M.Ferri et al, 2016), on s'exposa el comportament a flexió des de el 0% al 30% de PCL.

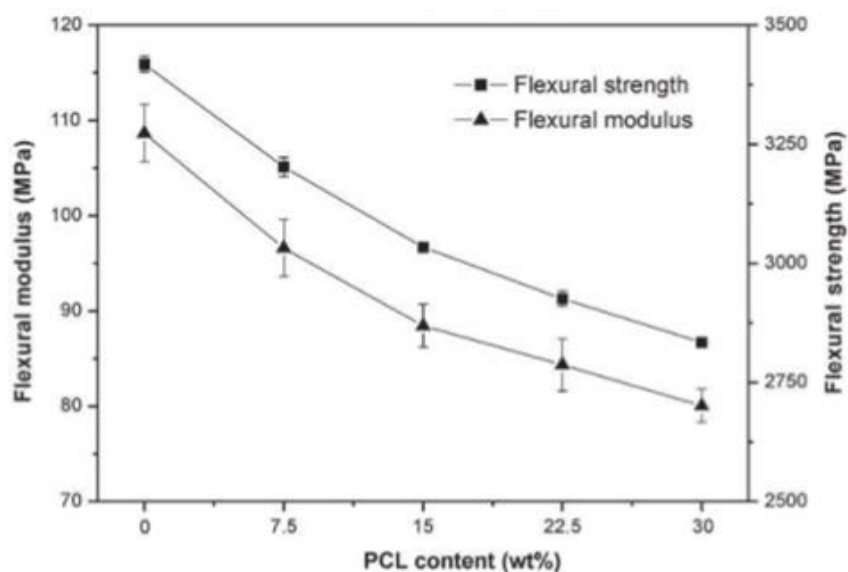


Figura 63: Mòduls i resistència a flexió exposats a l'article (Jose M.Ferri et al, 2016)

Els valors de resistència coincideixen en gran mesura. En referència al mòdul de flexió, no s'aprecia tant clarament el salt brusc del 100% al 95% de PLA, tot i que si que es veu que el comportament no acaba de tenir una regressió totalment lineal a altes concentracions de PLA.

Respecte les deformacions a flexió, només trenca el material que conté un 100% de PLA, que coincideix amb el salt en el mòdul de flexió esmentat anteriorment, un punt més fràgil i rígid respecte els següents híbrids amb contingut de PCL.

### 6.2.3 Assajos mecànics d'impacte de l'híbrid PLA+PCL

Els assajos d'impacte s'han practicat amb provetes amb i sense entalla com s'especifica a l'apartat 5.4.2.2. De manera deduïble, a major rigidesa i fragilitat del material, menys força d'impacte serà necessària per trencar la proveta, i per consegüent menys resiliència tindrà el material. S'aprecien els resultats a la següent figura.

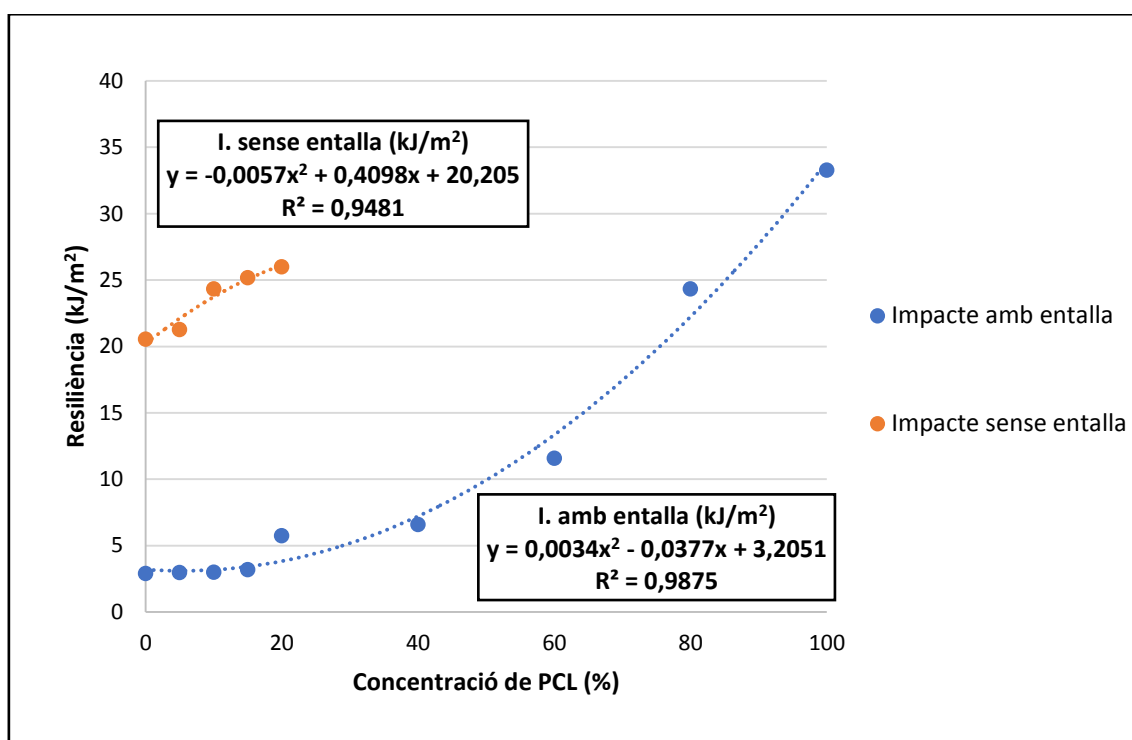


Figura 64: Evolució dels assajos d'impacte de l'híbrid PLA+PCL. Dades extretes de la Taula 35 dels Annexes.

A mesura que s'augmenta la concentració de PCL es necessita més energia per trencar la proveta, fins que a partir de la concentració del 20% de PCL, ja no trenca. Les provetes amb entalla trenquen a totes les concentracions.

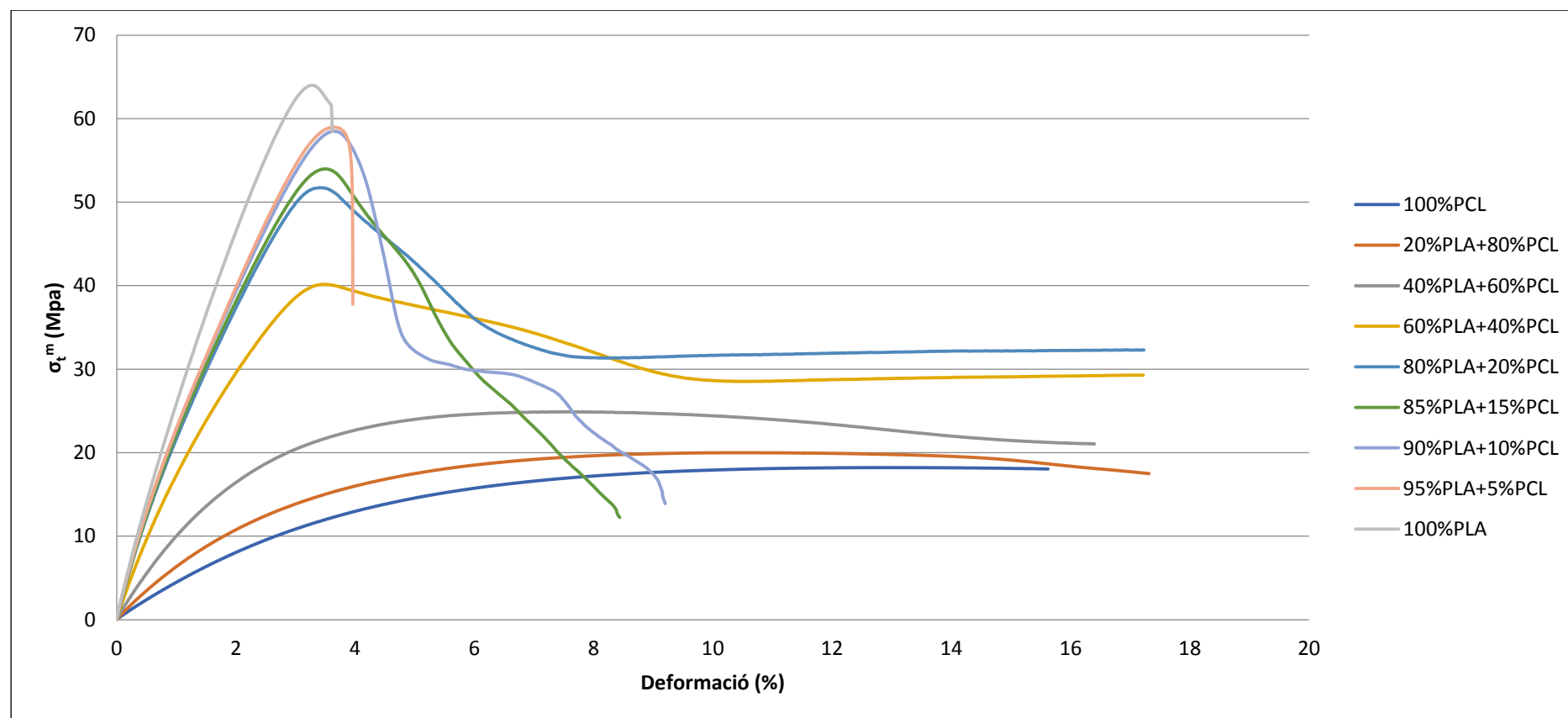


A partir d'una concentració situada entre el 20% i el 40% de PCL, la tendència de la resiliència és a incrementar bruscament. Es defineix una relació del comportament de la resiliència de l'híbrid PLA+PCL amb el comportament de la deformació a tracció, seguint una tendència polinòmica de grau 2 en ambdós casos.

L'híbrid elaborat és comparable amb un dels materials per excel·lència en la resistència a l'impacte com l'ABS, amb una resiliència de  $425 \text{ kJ/m}^2$  (Yongjin Li et al., 2009), una resistència a tracció de 46,59 MPa i una elongació al trencament del 15,82 % (S.C. Tjong et al., 2000). L'híbrid amb un valor de resistència del mateix ordre té una composició del 60% de PLA i 40% de PCL. A aquesta concentració el material ja no trenca per impacte Charpy, per el qual es suposa un valor de resiliència força elevat, i addicionalment el material no trenca a tracció, és a dir, superant els valors en aquest cas de l'ABS, que sí trenca abans del 20% de deformació. Igual que succeïa amb el PP, l'híbrid 60%PLA+40%PCL disposa de millors propietats en segons quines aplicacions que polímers com per exemple l'ABS.

#### 6.2.4 Corbes esforç-deformació de l'híbrid PLA+PCL

A continuació s'il·lustraran les corbes esforç-deformació extretes de la màquina universal d'assajos a tracció. Els càlculs realitzats amb el programari Excel s'expressen en l'apartat de Mètodes 5.4.4.



*Figura 65: Corba esforç-deformació de l'híbrid PLA+PCL.*

El gràfic esforç-deformació compleix el que s'ha vist fins ara. L'híbrid que disposa del mòdul de Young més elevat és el que té el pendent més gran en la zona elàstica del gràfic. Així doncs, de major mòdul i resistència a menor s'obté el següent ordre:

**100%PLA, 95%PLA, 90%PLA, 85%PLA, 80%PLA, 60%PLA, 40%PLA, 20%PLA i 0%PLA.**

A mesura que la concentració de PLA disminueix per sota el 60%, la zona elàstica va perdent influència i es difumina cada cop més dins la zona plàstica del material. La fragilitat de l'híbrid PLA+PCL també és apreciable en els casos que la corba dels materials amb més concentració de PLA contenen un punt de trencament clar i evident, sobre tot en els casos del 100%PLA i 95%PLA. En el 90%PLA i 85%PLA les provetes ja no trenquen d'una forma tant sobtada i brusca, ja que es van creant fissures fins que trenquen en una zona inferior del gràfic. En el cas del 80%PLA i 60%PLA s'aprecia una disminució de la fragilitat en la zona elàstica del gràfic, i un cop arriba al punt de màxim esforç baixa fins a entrar en una zona constant d'esforç-deformació, la zona plàstica. Els altres materials de baixa concentració de PLA mantenen un comportament molt més plàstic, atès que els punts de màxim esforç, i les zones elàstiques i plàstiques no es poden apreciar amb suficient clarividència.

S'observa un comportament similar en l'article (C. L. Simo et al., 2010).

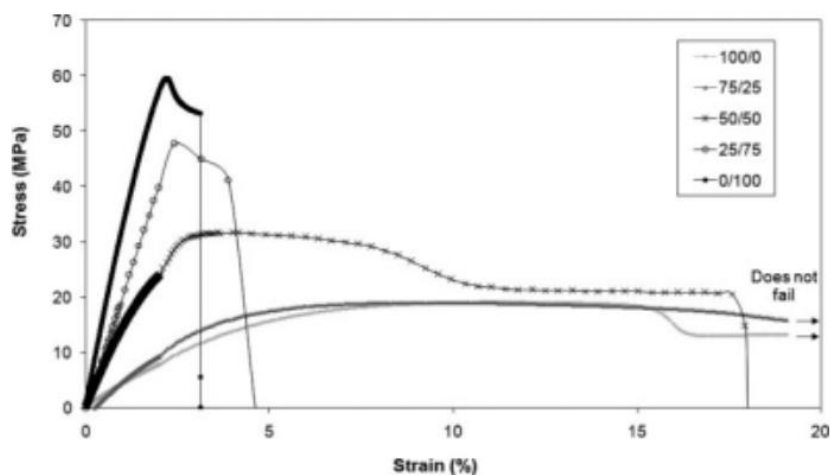


Figura 66: Corba esforç deformació de la matriu PLA+PCL (C. L. Simo et al., 2010)

Les corbes esforç-deformació coincideixen amb les elaborades en el projecte en la forma i en els valors.

### 6.2.5 Conclusions extretes de l'híbrid PLA+PCL

A partir dels resultats extrets, s'ha decidit no escollir només una composició de l'híbrid PLA+PCL per utilitzar com a matriu del material compòsit, sinó escollir les tres concentracions més interessants i investigar la influència del *chain extender* i el reforç fibrós a cada una d'elles.

S'ha cregut convenient escollir el 40%PLA+60%PCL, ja que la mal·leabilitat del material és molt elevada, encara que contingui una resistència força baixa. No obstant, es vol veure si amb el reforç fibrós i el *chain extender* és possible millorar-ne les propietats mecàniques, bàsicament en qüestions de resistència.

S'estudiarà d'igual manera el que és probablement el punt més important, el 60%PLA+40%PCL. A aquesta composició la proveta ja no trenca, i disposa d'una deformació i mal·leabilitat bona, que probablement s'incrementarà amb el *chain extender*. En el cas que no sigui prou resistent, posteriorment s'incorporarà el reforç fibrós. En definitiva, és un material que té moltes possibilitats de ser millorat.

Finalment s'estudiarà el 80%PLA+20%PCL, un punt amb una alta resistència en el qual es vol veure quin efecte hi exerceix el *chain extender*, i si es pot fer més mal·leable per la posterior addició del reforç.

## 6.3 ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DEL JONCRYL ADR SOBRE LES PROPIETATS MECÀNIQUES DE L'HÍBRID PLA+PCL

Els punts a estudiar seran el 20%, 40% i 60% de PCL de l'híbrid PLA+PCL. Segons les recomanacions de la fitxa tècnica del Joncryl ADR, que tindrà la funcionalitat de *chain extender*, no ha de ser utilitzat en concentracions més altes que el 3%, atès que per sobre d'aquestes concentracions l'additiu deixa d'exercir influència sobre el material i pot tenir conseqüències contraproductives, com canvis en les propietats del material indesitjables.

Es realitzarà un estudi sobre les tres composicions expressades anteriorment, afegint un 1,5% i un 3% de Joncryl en cada una d'elles, i a partir de les referències obtingudes de l'híbrid sense Joncryl es podrà conèixer quin efecte hi exerceix el *chain extender*.

### 6.3.1 Assajos de tracció de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl

A continuació s'il·lustrarà l'efecte del Joncryl ADR sobre el mòdul de Young i la resistència a tracció.

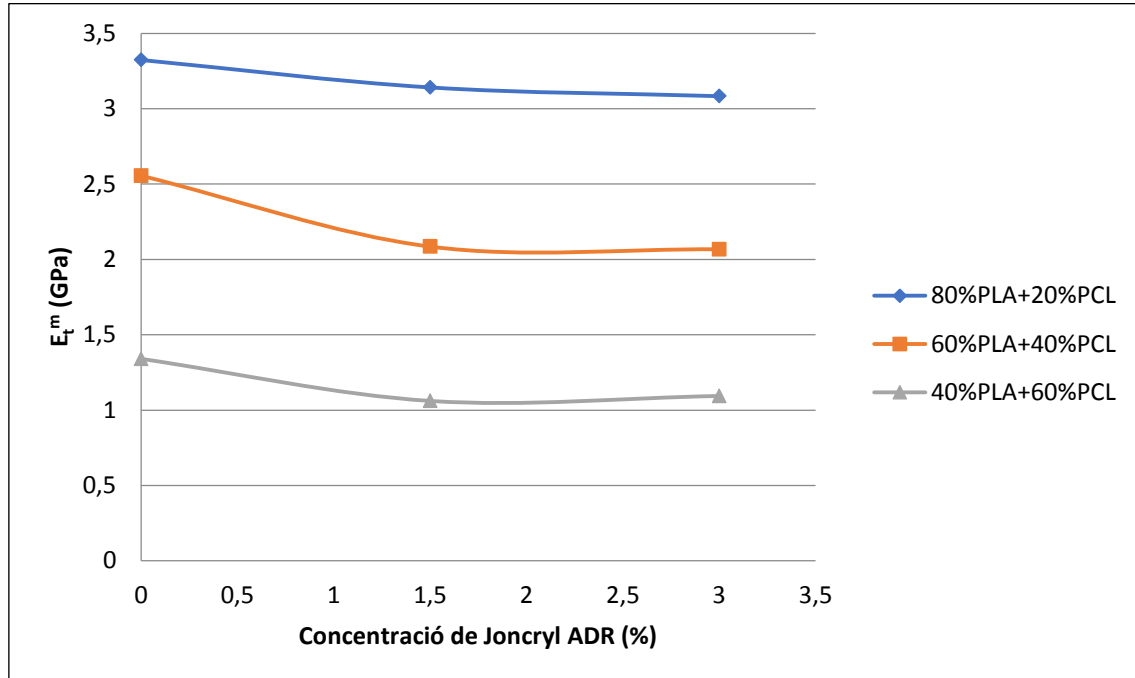


Figura 67: Influència del Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en el mòdul de Young. Dades extretes de la Taula 36 dels Annexes.

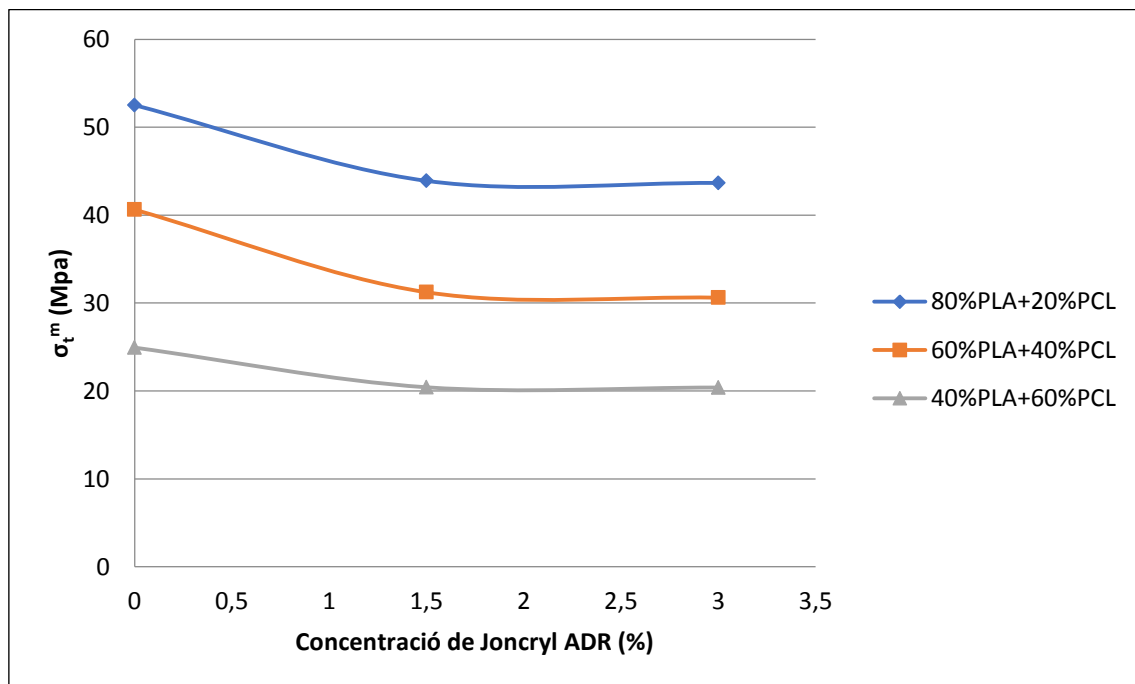


Figura 68: Influència del Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en resistència a tracció. Dades extretes de la Taula 36 dels Annexes.

El *chain extender* provoca primerament la disminució del mòdul de Young, que és un dels seus objectius. En l'article de la bibliografia (Liliane Cardoso Arruda et al., 2015) es realitza un estudi sobre la influència del Joncryl sobre un híbrid de PLA/PBAT, on es pot extreure la següent taula:

Formulation	Experimental modulus (MPa)
40PLA	1101
40PLA/0.3JC	995.3
40PLA/0.6JC	858.2

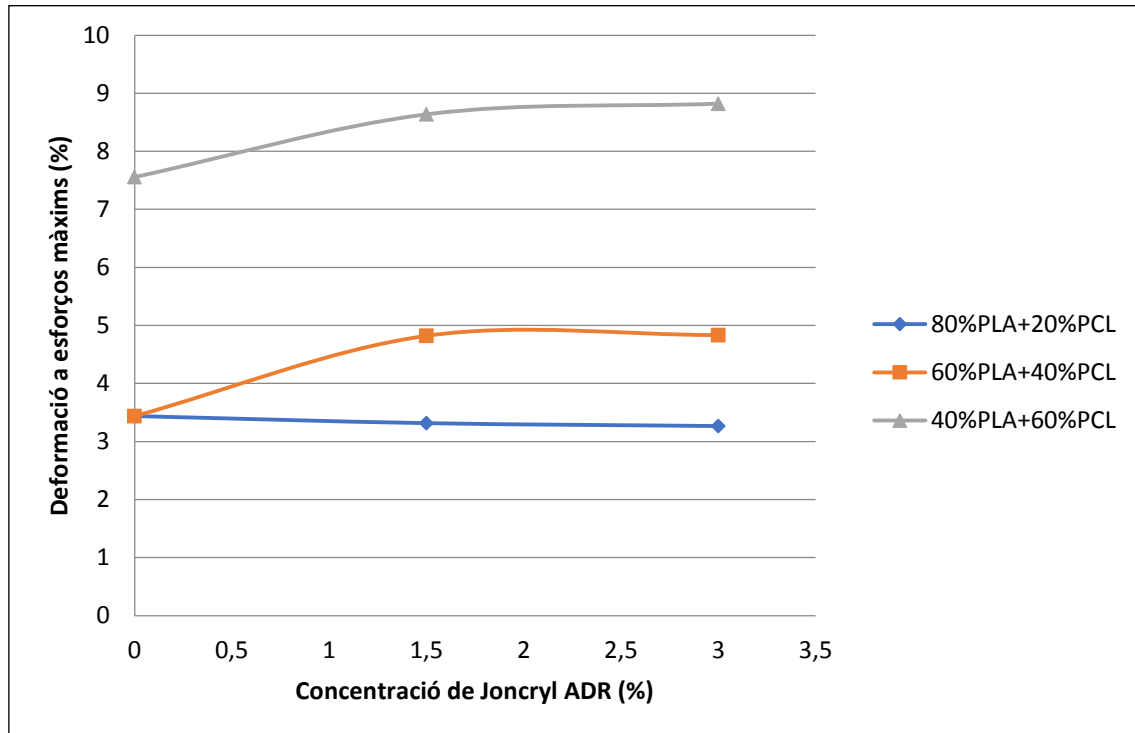
*Taula 10: Influència del Joncryl en el mòdul en un híbrid de PLA/PBAT (Liliane Cardoso Arruda et al., 2015)"*

A la Taula 10 es veu com l'increment de concentració de Joncryl en l'híbrid provoca la disminució del mòdul de Young. En el projecte realitzat succeeix el mateix, tot i que la matriu no és la mateixa. A mesura que s'augmenta el percentatge de Joncryl, aquest influeix sobre la matriu fent disminuir el mòdul de Young, i aconseguint un material menys rígid. En aquest mateix article (Liliane Cardoso Arruda et al., 2015), s'aprecia també el comportament de la resistència a tracció amb influència de Joncryl en la mateixa matriu de PLA/PBAT, en el qual també s'observa que no només disminueix la fragilitat, sinó també la resistència de la matriu, encara que sigui en poca mesura.

D'aquesta manera, a partir d'aquest article s'han pogut corroborar els assajos realitzats, és a dir, el Joncryl exerceix una influència molt directe sobre l'híbrid, ja que disminueix la seva fragilitat i resistència.

El Joncryl exerceix influència també sobre la mal·leabilitat i deformació del material sotmès a tracció (Figura 69).

Primerament s'aprecia com en els casos del 40% i 60% de PCL la deformació a esforços màxims ha incrementat molt, el que significa que els materials s'han tornat més mal·leables i deformables. El comportament es bastant constant i invariable en el 20% de PCL, de fet, a la Taula 36 dels Annexes, el resultat indica una lleugera disminució de la deformació a esforços màxims.



*Figura 69: Influència del Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en la deformació a màxims esforços. Dades extretes de la Taula 36 dels Annexes.*

El Joncryl doncs no ha exercit la mateixa influència en el cas de l'híbrid 80%PLA+20%PCL, provocant un efecte invers disminuint la mal·leabilitat del material.

Resumint, mentre en el 40% i 60% de PCL disminueix la resistència i millora les condicions de rigidesa del material, en el cas del 20% de PCL es perd resistència d'igual manera, però no es millora la mal·leabilitat del material. En l'article de la bibliografia (NaqiNajafi et al., 2015) es veuen contrastats els efectes en les deformacions a màxims esforços del Joncryl ADR.

### 6.3.2 Assajos de flexió de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl

A continuació s'observarà la influència del Joncryl sobre el comportament a flexió. Igual que anteriorment, en els gràfics s'observarà la referència obtinguda de l'híbrid per una concentració de Joncryl igual a zero. S'estudiarà la seva influència sobre el mòdul, la resistència, i les deformacions a flexió.

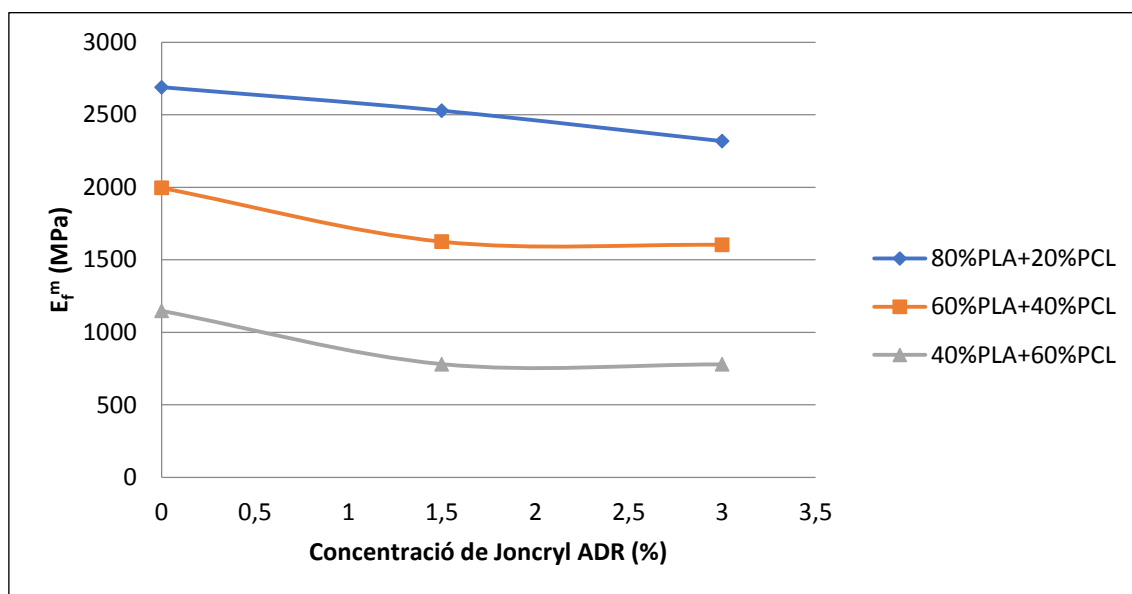


Figura 70: Influència del Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en el mòdul de flexió. Dades extretes de la Taula 37 dels Annexes.

S'observa un comportament similar al del mòdul de Young, atès que els mòduls de flexió tendeixen a disminuir en les tres composicions de l'híbrid. També s'aprecia que en els mòduls de flexió només hi ha un efecte visible en el 20% de PCL més enllà del 1,5 % de Joncryl, mentre que en el 60% i el 40% de PCL no existeixen canvis substancials quan s'incrementa el percentatge de Joncryl per sobre del 1,5%.

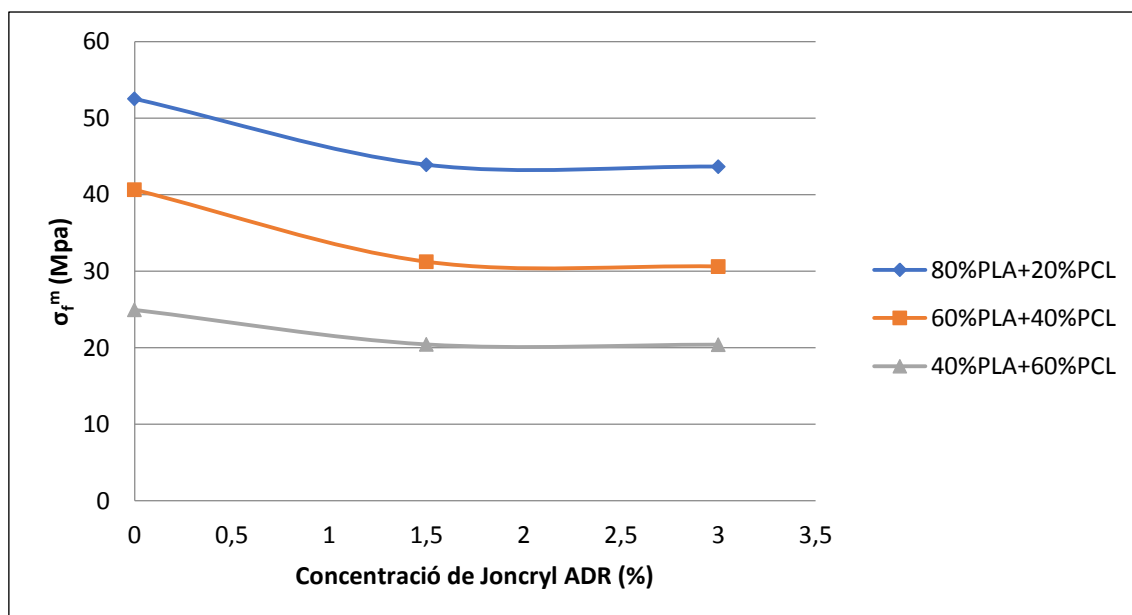
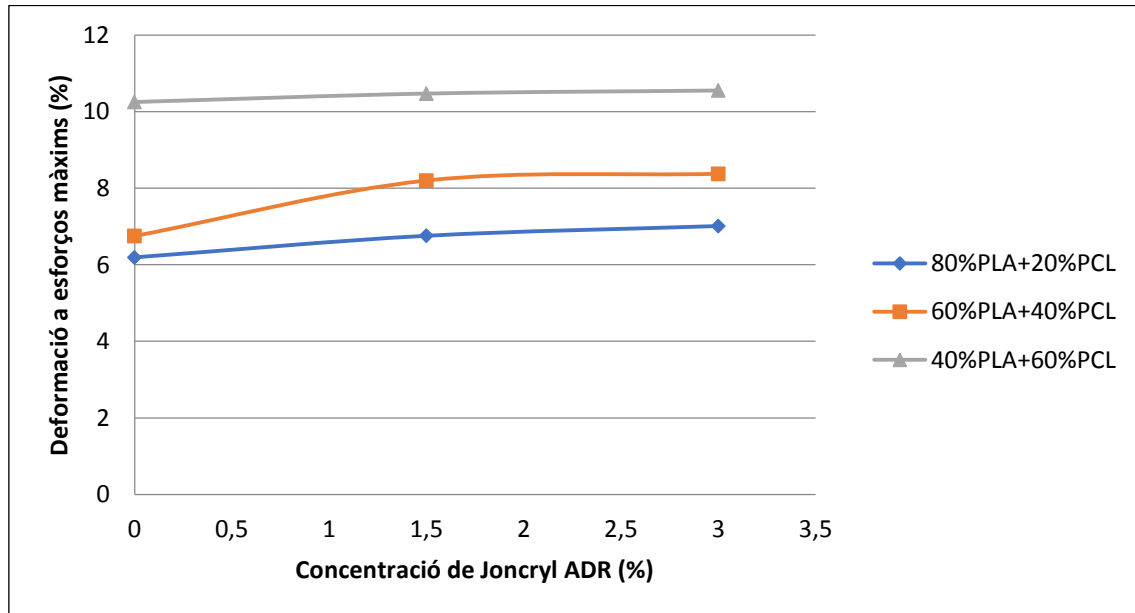


Figura 71: Influència del Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en resistència a flexió. Dades extretes de la Taula 37 dels Annexes.



Igual que succeeix en els mòduls, els comportaments de les resistències tant a tracció com a flexió són molt similars. La resistència a flexió baixa aproximadament entre 5 i 10 MPa al passar del 0 al 1,5% de Joncryl, tot i que a partir d'incrementar aquest percentatge al 3%, el comportament de la resistència és manté quasi bé invariant.



*Figura 72: Influència del Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en la deformació a flexió. Dades extretes de la Taula 37 dels Annexes.*

Primerament s'observa que la influència del Joncryl en les deformacions experimentades a flexió no varien substancialment respecte les produïdes a tracció. Mentre a tracció en el 20% de PCL no existia variació, a flexió s'experimenta un increment encara que poc significant en aquesta composició. En el 40% i el 60% de PCL les deformacions a flexió incrementen de forma semblant a com ho feien a tracció.

En el que els materials es refereix, no té cabuda un increment de la resistència a tracció sense que la resistència a flexió es comporti de la mateixa forma. Quan un material és sotmès a un esforç que provoca una flexió en aquest, una part del material treballa a tracció mentre l'altre part treballa a compressió, tal i com mostra la Figura 73 (Manuel Rodríguez Monteagudo, 2014).

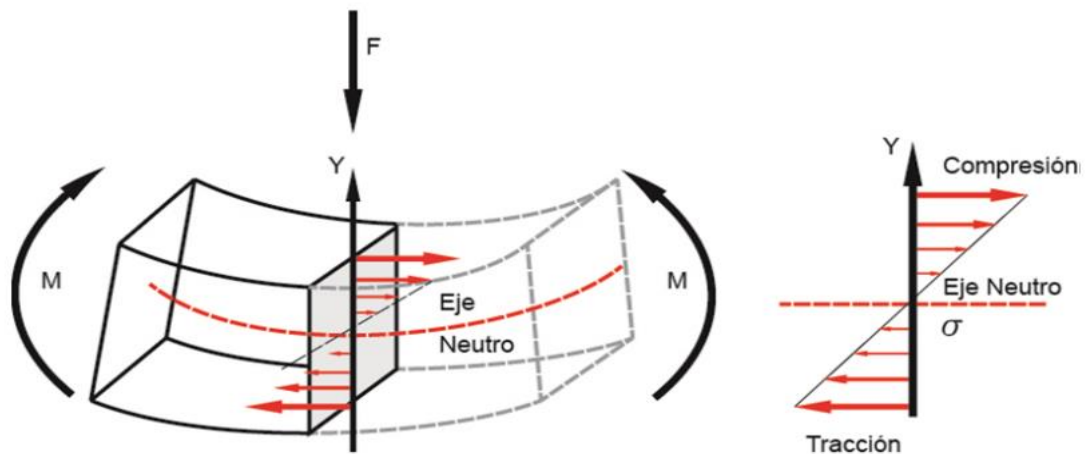


Figura 73: Relació dels esforços durant els assajos de flexió (Manuel Rodríguez Monteagudo, 2014).

### 6.3.3 Assajos d'impacte de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl

Seguidament es mostrarà l'influència del Joncryl sobre el comportament de la matriu a impacte. Degut que les provetes sense entalla no trenquen, només es poden extreure dades en les provetes amb entalla.

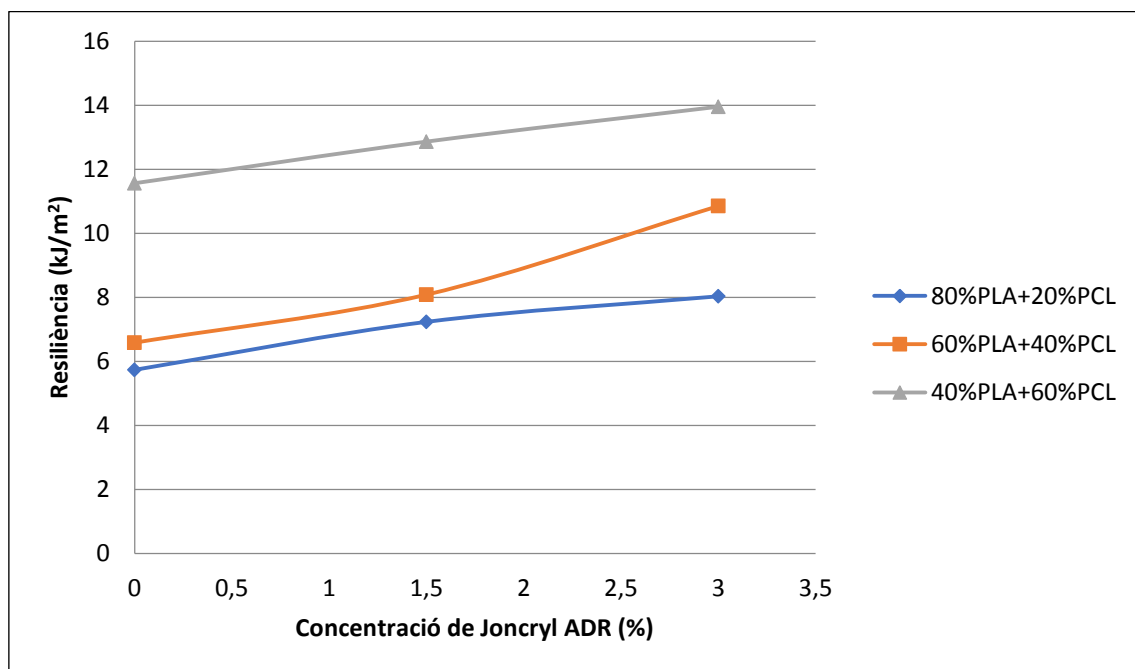


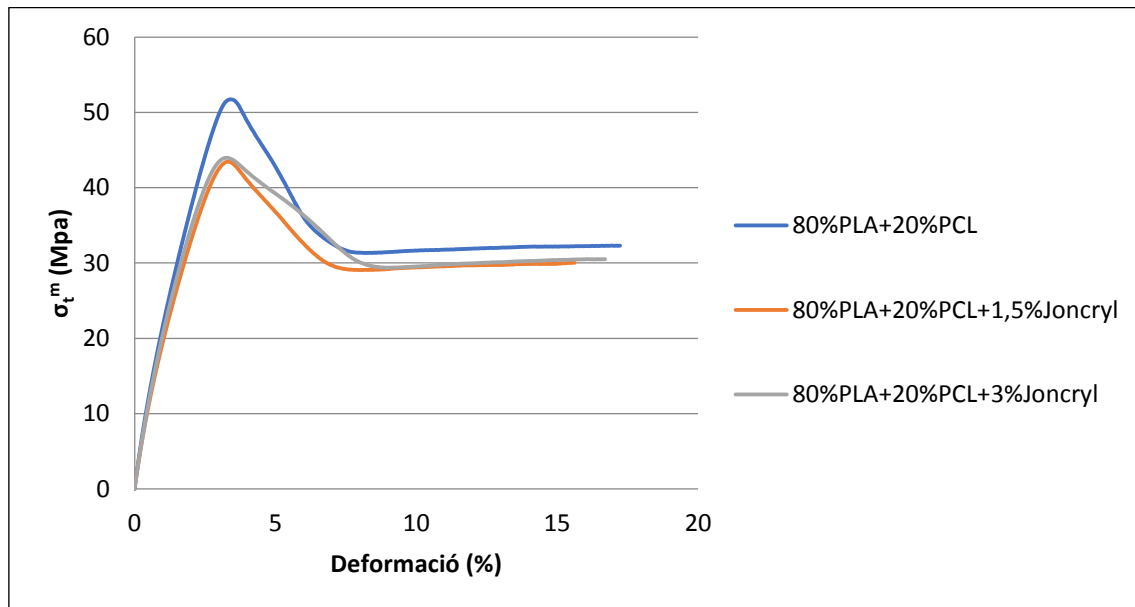
Figura 74: Influència del Joncryl ADR sobre l'híbrid PLA+PCL en els assajos a impacte. Dades extretes de la Taula 38 dels Annexes.

El valor de la resiliència incrementa en tots els casos. Anteriorment s'ha confirmat una relació directa en l'híbrid pur de la resiliència amb les deformacions a esforços màxims.

Aquí succeeix el mateix quan s'afegeix Joncryn, ja que les tendències de les deformacions a màxims esforços i dels assajos a impacte són similars.

#### 6.3.4 Corbes esforç-deformació per l'híbrid PLA+PCL amb Joncryn ADR

##### **Corba esforç-deformació del 80%PLA+20%PCL:**



*Figura 75: Corba esforç-deformació del 80%PLA+20%PCL amb Joncryn*

Disminueix la resistència a màxims esforços a mesura que s'afegeix Joncryn a l'híbrid, i també disminueix el mòdul de Young a la zona elàstica. Es contrasta el que s'ha esmentat anteriorment a l'apartat 6.3.1, les deformacions a màxims esforços no es veuen afectades per el Joncryn. Aquest fet provoca que el Joncryn no millori les propietats de l'híbrid 80%PLA+20%PCL en la mesura del desitjat. El comportament és similar entre el 1,5% i el 3% de Joncryn, ja que no varien molt les corbes entre si.

##### **Corba esforç-deformació del 60%PLA+40%PCL**

En aquest cas s'observa que l'increment de la concentració de Joncryn a l'híbrid PLA+PCL comporta una major mal·leabilitat a la matriu. D'aquesta manera disminueix el mòdul de Young i la resistència als màxims esforços.

En aquest s'aprecia un increment de la deformació a esforços màxims, tal i com s'ha vist l'apartat d'assajos mecànics a tracció 6.3.1. No obstant, el pas de 1,5% de Joncryn a un 3% no comporta un canvi substancial, mentre del 0% al 1,5% sí que hi és.

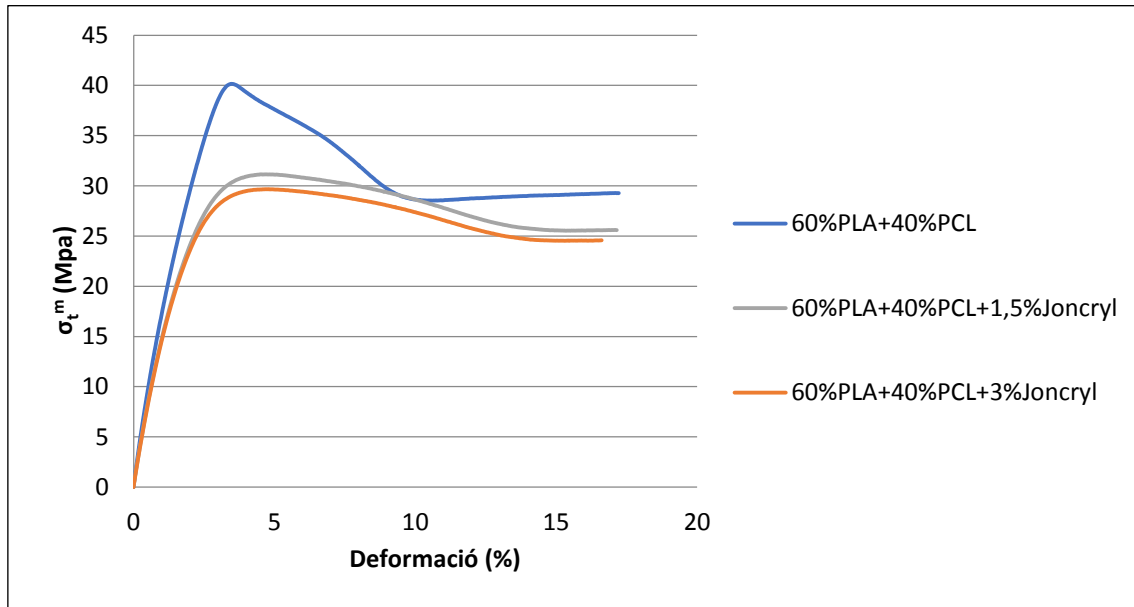


Figura 76: Corba esforç-deformació del 60%PLA+40%PCL amb Joncryl

**Corba esforç-deformació del 40%PLA+60%PCL**

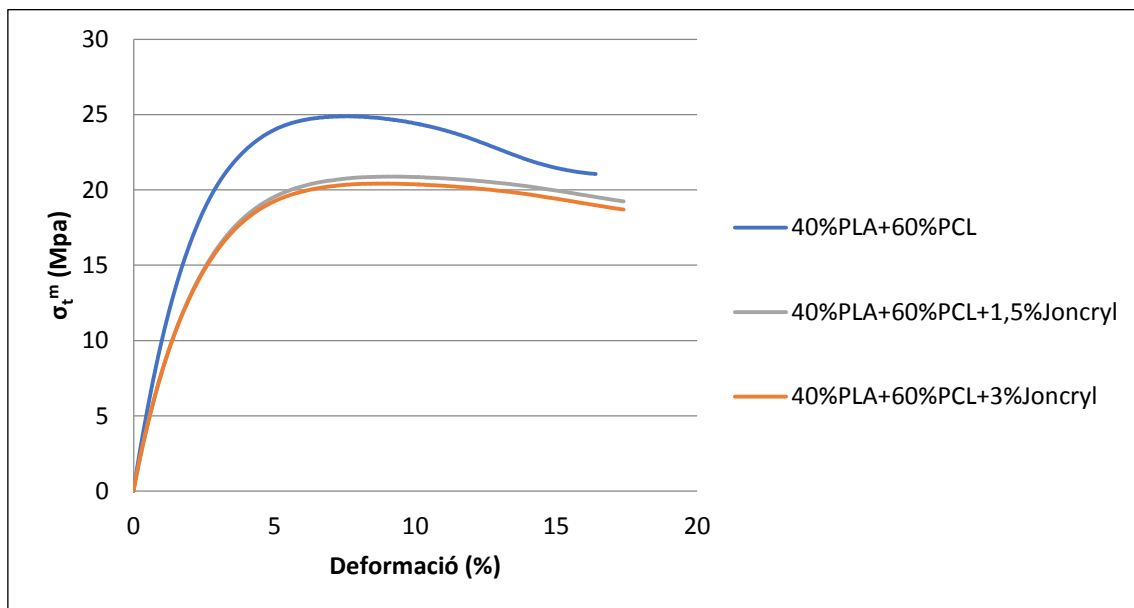


Figura 77: Corba esforç-deformació del 40%PLA+60%PCL amb Joncryl

Com es pot apreciar, les corbes de les mostres amb contingut de Joncryl presenten grans diferències respecte l'híbrid pur, en termes de resistència i rigidesa.

A l'article mencionat abans on es comparava la incidència del Joncryl en una matriu de PLA/PBAT (Liliane Cardoso Arruda et al., 2015), es pot veure també contrastada la influència del Joncryl en les corbes esforç-deformació. S'extreu el gràfic de la Figura 78.

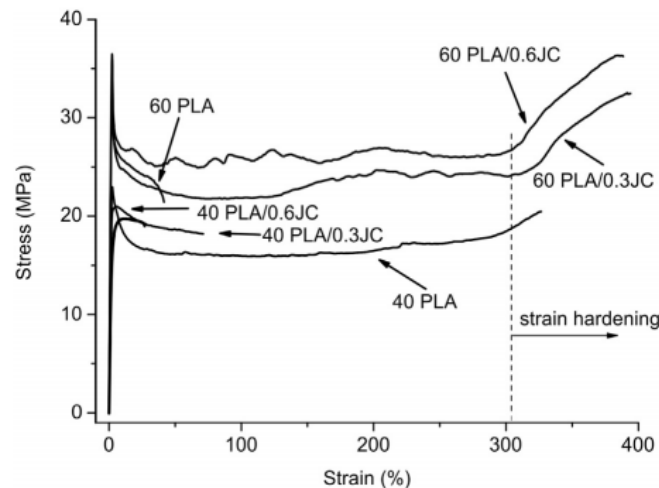


Figura 78: Influència del Joncryl ADR sobre un híbrid de PLA/PBAT (Liliane Cardoso Arruda et al., 2015)

De la imatge es desprèn que el Joncryl proporciona un comportament molt més plàstic, ja que tot i que disminueixi la resistència a esforços màxims, la fragilitat del material baixa i l'híbrid millora en termes de rigidesa.

### 6.3.5 Conclusions extretes de l'híbrid PLA+PCL amb influència de Joncryl

El Joncryl no ha exercit una influència positiva sobre l'híbrid 80%PLA+20%PCL, ja que no s'han aconseguit millorar les propietats de rigidesa. Contràriament, l'únic que ha fet el Joncryl és disminuir-li el mòdul i la resistència, sense donar-li altres prestacions que es consideraven importants i bàsiques.

El Joncryl ha exercit una gran influència sobre la composició 40%PLA+60%PCL. S'ha aconseguit donar una gran mal·leabilitat a aquest material, i d'aquesta manera aconseguir una major deformació a esforços elevats, és a dir, disposar de poca rigidesa. El contrapunt d'aquesta composició és que l'híbrid pur de PLA+PCL ja disposava d'una baixa resistència, i amb el Joncryl aquesta ha minvat encara més. Tanmateix, s'ha de tenir en compte la posterior incorporació de fibres a l'híbrid que millorarà les prestacions de resistència mecànica.

L'híbrid 60%PLA+40%PCL pur proporcionava una bona mal·leabilitat. Amb el Joncryl s'ha pogut proporcionar una millors condicions de rigidesa a aquest material, i amb el reforç fibrós que s'afegirà posteriorment segurament s'aconseguiran les propietats mecàniques desitjades.

## 6.4 ESTUDI DEL MATERIAL COMPÒSIT REFORÇAT AMB FIBRES BKHP

En aquest apartat s'avaluarà l'addició del reforç fibrós a l'híbrid PLA+PCL. Per realitzar-ho s'han escollit dos matrius diferents, el 40%PLA+60%PCL i 60%PLA+40%PCL, que són les que proporcionen millors possibilitats. S'addicionarà doncs un 20% i 30% de fibra a cada matriu polimèrica, amb el propòsit d'estudiar quin canvi existeix en les propietats mecàniques dels materials elaborats. També es vol veure si el Joncryn exerceix influència un cop el compòsit està reforçat amb fibres i si és així, com hi influeix. Per tant, els assajos que es realitzaran seran els següents:

Mostra	Composició del material			
	Matriu		%Joncryn	%BKHP
	%PLA	%PCL		
M16	60	40	0	30
M17	60	40	3	30
M18	60	40	0	20
M19	60	40	3	20
M20	40	60	0	30
M21	40	60	3	30
M22	40	60	0	20
M23	40	60	3	20

*Taula 11: Taula d'assajos a realitzar amb l'addició de fibres BKHP*

### 6.4.1 Assajos a tracció del compòsit

Primerament es representarà el comportament del material a tracció quan se li addicionen fibres vegetals BKHP en un 20% i 30% respecte el total. D'aquesta manera també s'observarà la influència del Joncryn sobre el material compòsit.

A continuació s'exposen els gràfics del mòdul de Young i la resistència a tracció del compòsit amb matriu polimèrica 40%PLA+60%PCL.

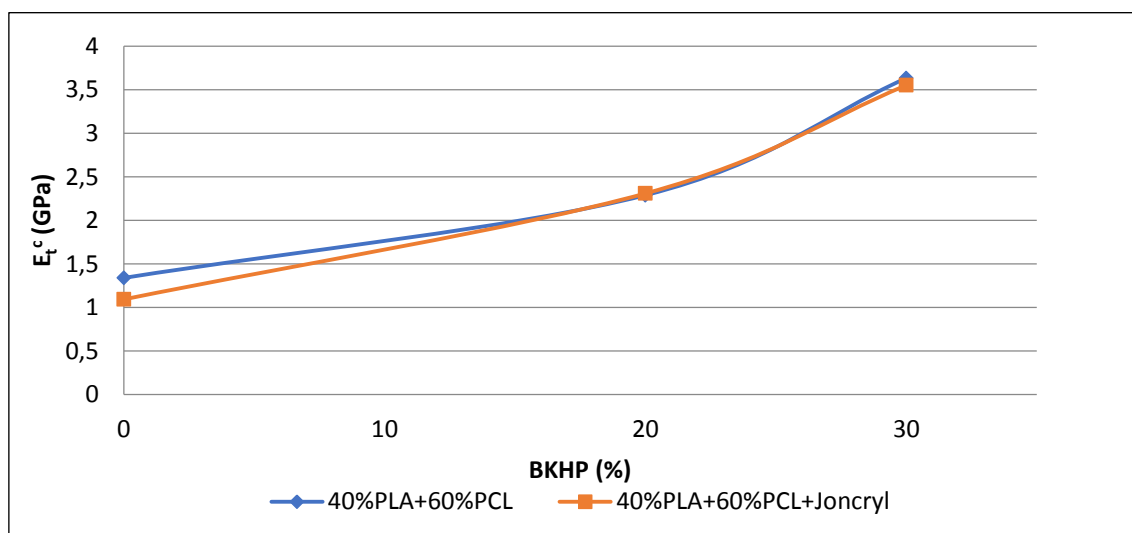


Figura 79: Comportament del mòdul de Young del material compòsit amb matriu 40%PLA+60%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.

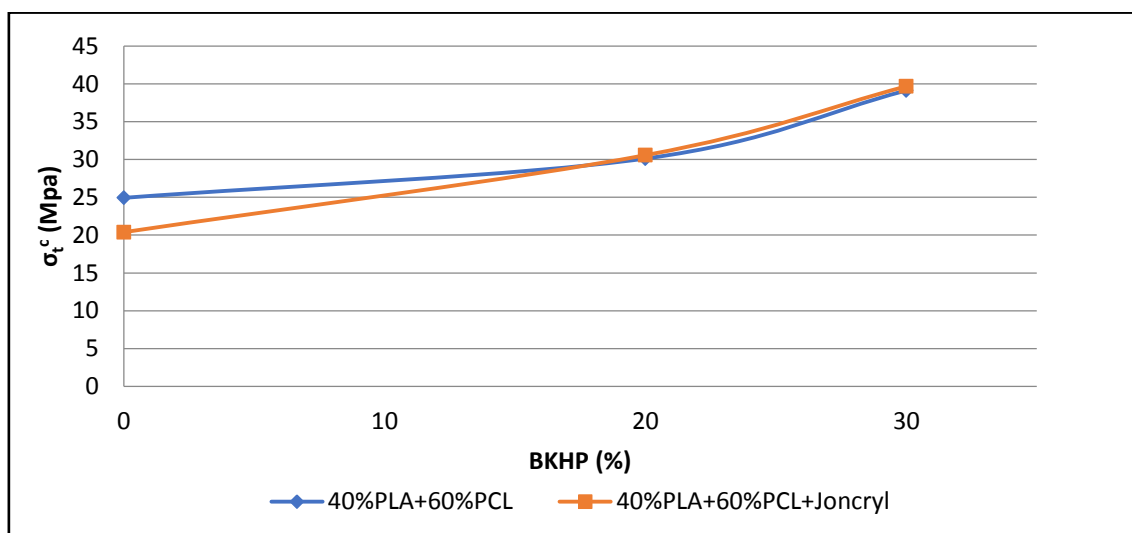


Figura 80: Comportament de la resistència a tracció del material compòsit amb matriu 40%PLA + 60%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.

Primerament s'aprecia amb claredat que el mòdul de Young, és a dir, la fragilitat del material, augmenta considerablement quan s'afegeixen fibres a la matriu. Tanmateix, realitzant la comparativa de les mostres amb Joncryn i sense, s'observa que al augmentar el percentatge de fibres, el *chain extender* deixa d'exercir influència sobre la fragilitat del material, ja que resulten tenint els mateixos valors de mòdul de Young.

En referència a la resistència del material passa quelcom semblant al mòdul de Young. La resistència a tracció augmenta quan s'afegeixen fibres a la matriu, però el Joncryn deixa d'influenciar al material compòsit quan aquest és reforçat amb fibres. Per tant, el

Joncryn modifica el comportament de l'híbrid, però al moment que s'afegeixen fibres deixa d'influenciar al material sense tenir més transcendència sobre aquest.

A continuació s'exposen els resultats obtinguts a tracció del material compòsit amb matriu 60%PLA+40%PCL.

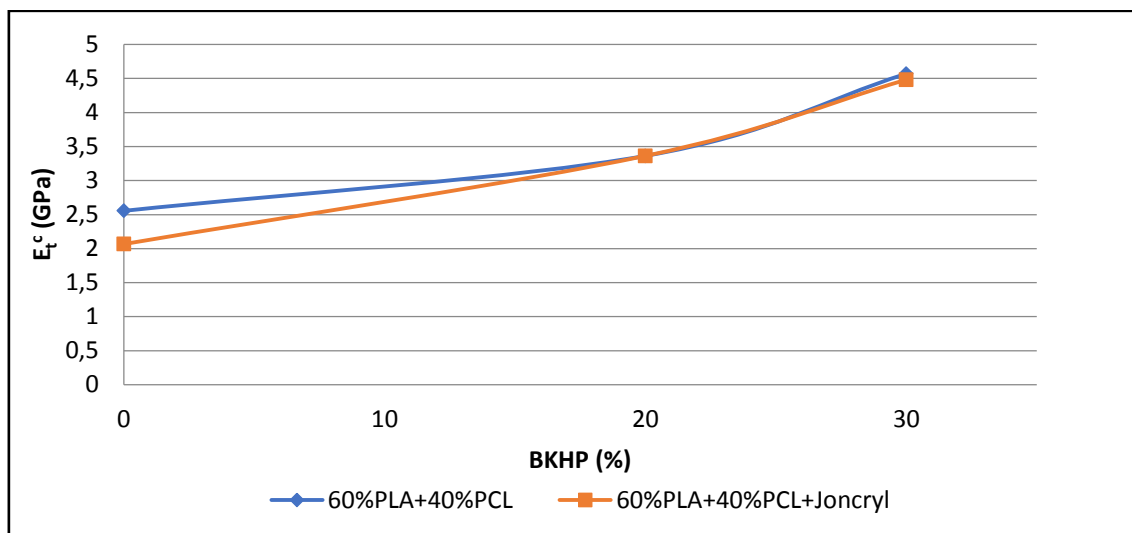


Figura 81: Comportament del mòdul de Young del material compòsit amb matriu 60%PLA+40%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.

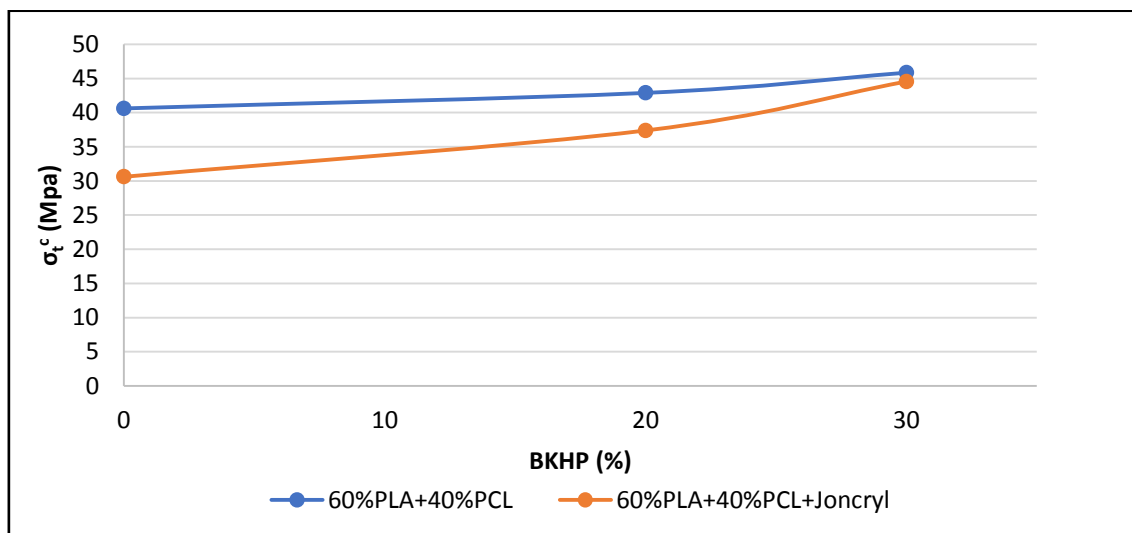


Figura 82: Comportament de la resistència a tracció del material compòsit amb matriu 60%PLA + 40%PCL. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.

S'observa que el mòdul de Young té el mateix comportament que en el cas de la matriu 40%PLA+60%PCL, ja que la fragilitat del material augmenta com és lògic, però no obstant el Joncryn deixa d'exercir influència sobre el material compòsit.



Tanmateix, ocorre quelcom estrany en els assajos de resistència mecànica. Rarament s'aprecia que en la mostra que no conté Joncryn, la resistència del material experimenta un increment poc significatiu en el pas del 0% al 20% de fibres, fet molt curiós ja que en el compost amb matriu 40%PLA/60%PCL si que es veia incrementada amb major severitat la resistència en aquest rang. A partir d'aquí, un cop s'incrementa el percentatge de fibra al 30% si que es pot apreciar un augment de la resistència, encara que tampoc existeixi una millora molt substancial. Aquest fet és degut molt probablement a la mala dispersió de les fibres pel cos de la matriu, a causa segurament a la seva dificultat a fluir en el seu interior, mentre que si la matriu disposa d'un percentatge superior de PCL, les fibres són capaces de dispersar-se millor, com s'ha comprovat en el cas del compost amb matriu 40%PLA/60%PCL, on realment s'ha apreciat una millora de la resistència. S'estudiarà més endavant el *Melt Flow Index* de cada un dels híbrids PLA+PCL, i en aquest cas la diferència que existeix entre aquests, provocant que les fibres tinguin una dificultat major per dispersar-se amb homogeneïtat i eficàcia per l'interior del cos de la matriu a elevats continguts de PLA.

Un cop vistos els mòduls i les resistències s'observarà el comportament de les deformacions a ruptura en assajos a tracció dels materials. El 0% de fibres no està inclòs ja que el material no trencava a aquesta composició.

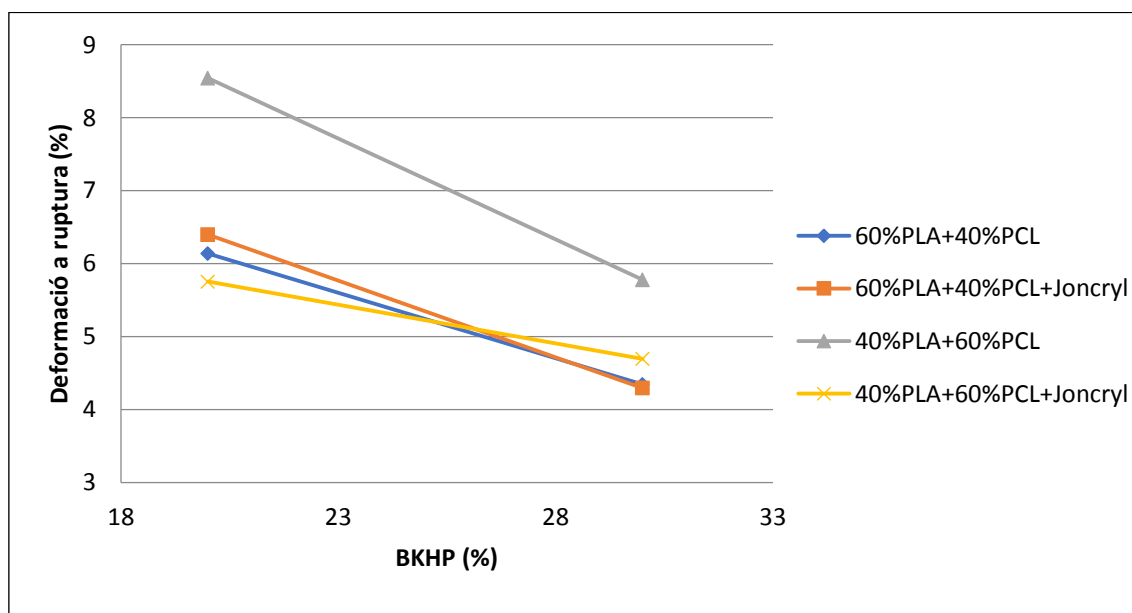


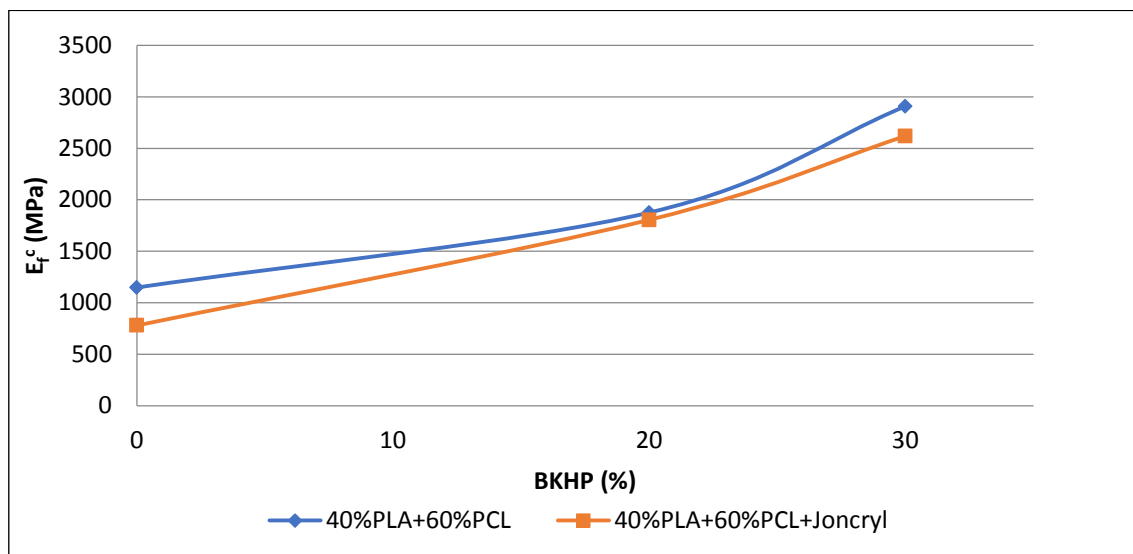
Figura 83: Comportament de la deformació a ruptura a tracció del material compost. Dades extretes de la Taula 39 dels Annexes.

Lògicament, s'ha vist que el mòdul de Young incrementava al afegir-se fibres al material, i per tant les deformacions a ruptura tendeixen a disminuir. Es pot corroborar que el Joncryl no exerceix cap influència en el compòsit de matriu 40%PLA+60%PCL en qüestions de mal·leabilitat i, no només això, si no que provoca una disminució de la deformació a ruptura del material tant al 20% com al 30% de fibres BKHP.

En el cas del 60%PLA+40%PCL, s'observa clarament que el Joncryl va disminuint la seva influència al augmentar el percentatge de fibres, ja que al 20% encara és capaç de millorar les propietats de deformació a ruptura en molt poca quantitat, però al 30% el comportament s'igualava en els dos casos. En els apartats de micromecànica i assajos tèrmics s'explicarà millor el perquè d'aquests fets.

#### 6.4.2 Assajos a flexió del compòsit

A continuació s'observarà el comportament mecànic a flexió, que segueix una tendència molt similar a la dels assajos a tracció. Primerament s'observarà el mòdul i la resistència a flexió dels compòsits amb matriu 40%PLA+60%PCL.



*Figura 84: Comportament del mòdul de Flexió del material compòsit amb matriu 40%PLA+60%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.*

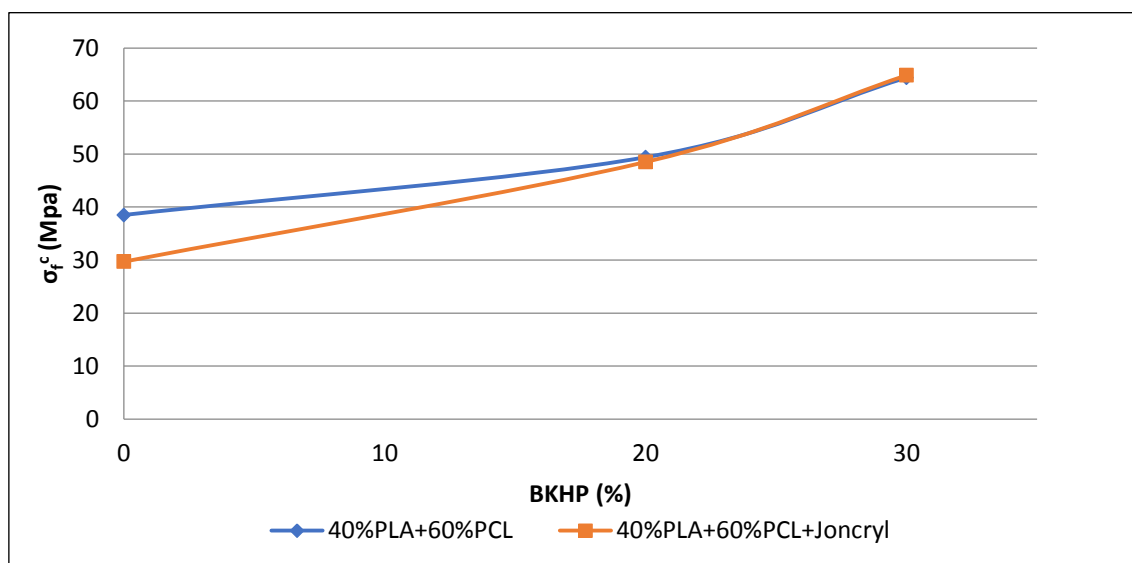


Figura 85: Comportament de la resistència a flexió del material compòsit amb matriu 40%PLA + 60%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.

En el cas de la matriu 40%PLA+60%PCL reforçada amb fibres s'observa el mateix comportament que a tracció. El Joncryn és capaç d'exercir una influència sobre l'híbrid PLA+PCL pur, però al addicionar fibres el comportament del compòsit s'igualava.

A continuació es pot observar el compòsit amb matriu 60%PLA+40%PCL.

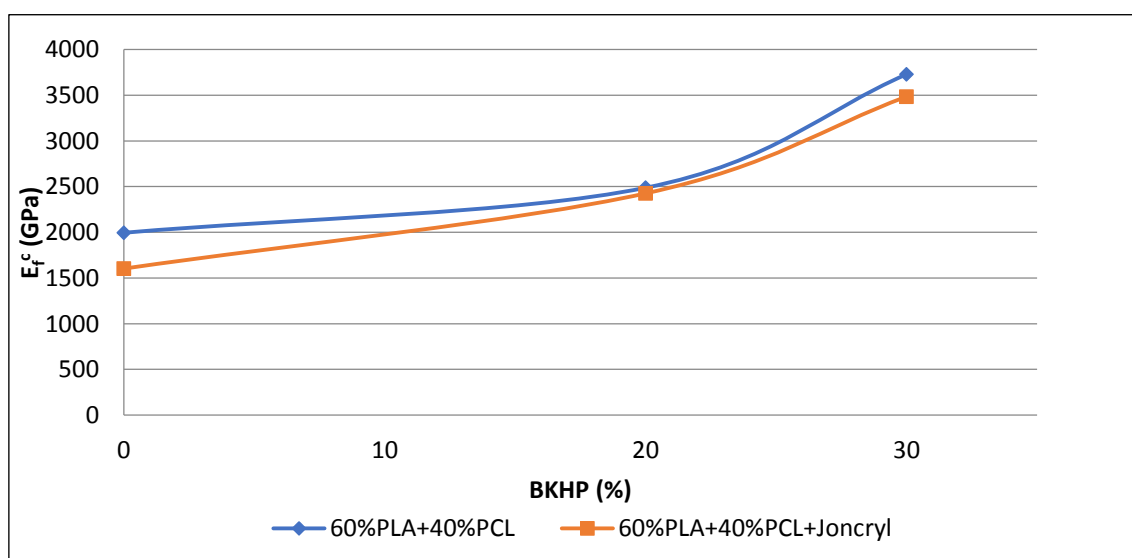


Figura 86: Comportament del mòdul de Flexió del material compòsit amb matriu 60%PLA+40%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.

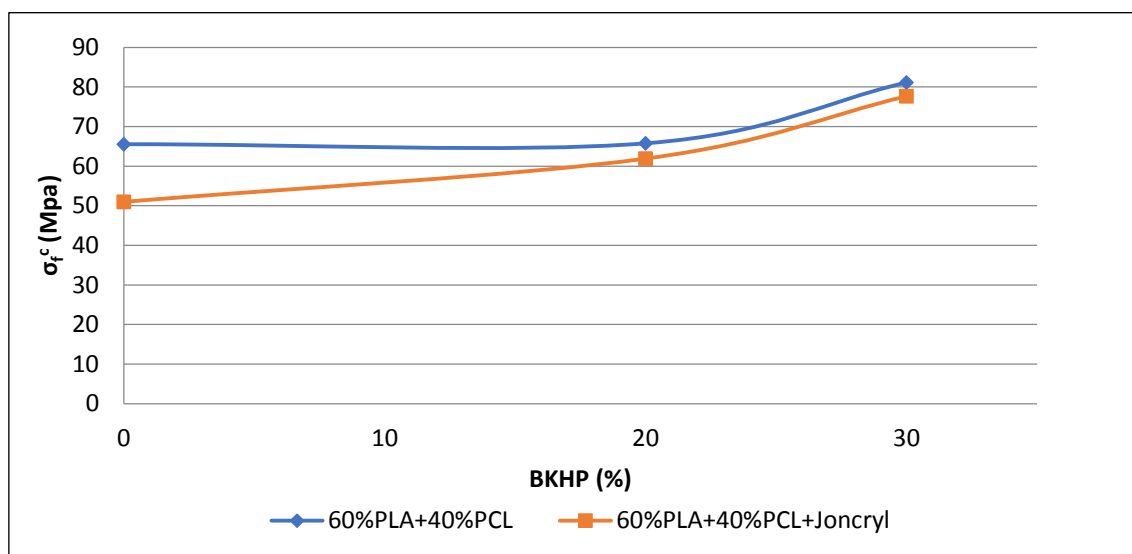


Figura 87: Comportament de la resistència a flexió del material compòsit amb matriu 60%PLA + 40%PCL. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.

En el cas del compòsit amb matriu 60%PLA+40%PCL també succeeix el mateix que a tracció. La resistència a flexió no es veu incrementada de manera transcendent en el pas del 0% al 20% de BKHP, mentre del 20% al 30% si que existeix un lleuger canvi. També s'observa que el Joncryn perd influència a mesura que s'afegeixen fibres. Seguidament es mostrarà el comportament de la deformació a ruptura en assajos a flexió del material compòsit.

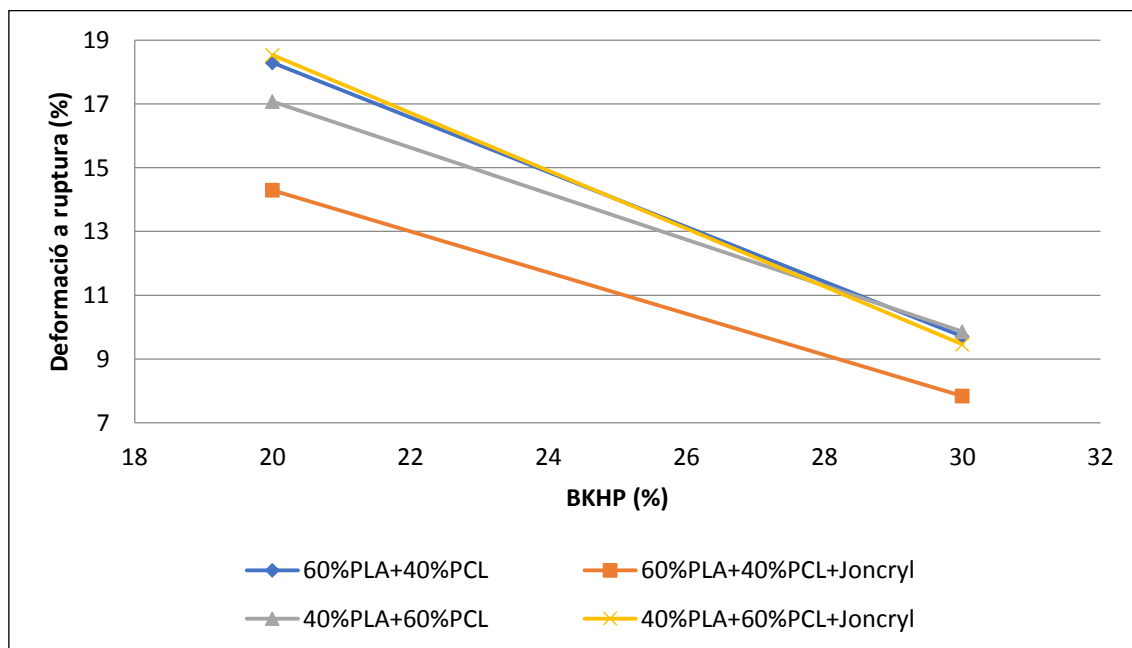


Figura 88: Comportament de la deformació a ruptura a flexió del material compòsit. Dades extretes de la Taula 40 dels Annexes.

Com s'ha avaluat anteriorment, en el cas del 60%PLA+40%PCL el Joncryl no només té influència nul·la, si no que al 20% de BKHP empitjora les propietats de deformació a ruptura, tal i com succeïa a deformació a tracció. En referència al 40%PLA+60%PCL, és cert que al 20% de BKHP s'obtenen unes millors propietats en qüestions de deformació a ruptura, però a mesura que s'incrementa el percentatge de fibra el Joncryl va perdent influència fins no tenir cap rellevància.

### 6.4.3 Assajos a impacte del compòsit

Primerament es mostraran els assajos practicats sense entalla, del 20% al 30% de BKHP ja que al 0% de reforç no trencaven.

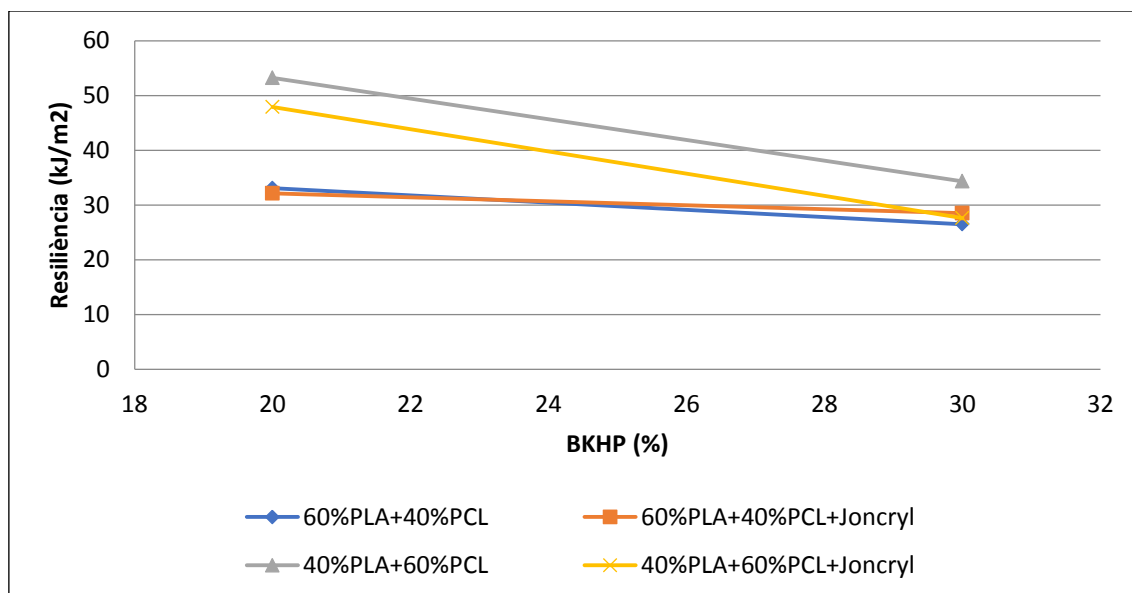


Figura 89: Comportament del material compòsit a impacte sense entalla. Dades extretes de la Taula 41 dels Annexes.

A mesura que la fragilitat del material augmenta degut a la incorporació de fibres, la resiliència disminueix de forma inversa. No obstant, la disminució no és molt gran sobretot en els casos del 60%PLA+40%PCL amb i sense Joncryl, on s'ha vist que aquest exercia una nul·la influència. En el cas del 40%PLA+60%PCL si que existeix una disminució més notable que en l'altre material amb major contingut de PLA.

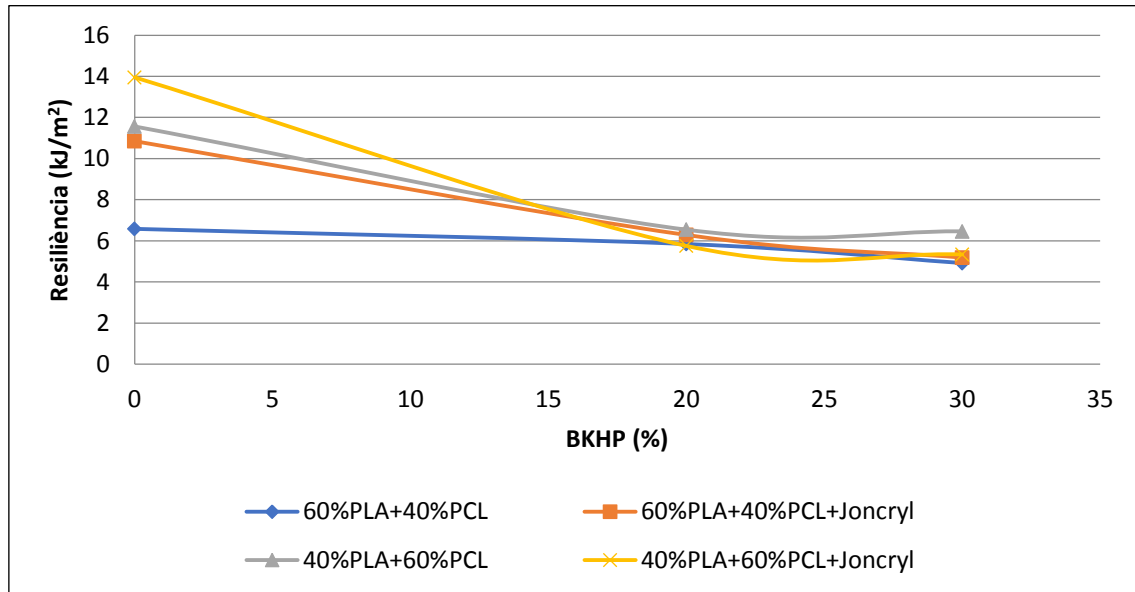
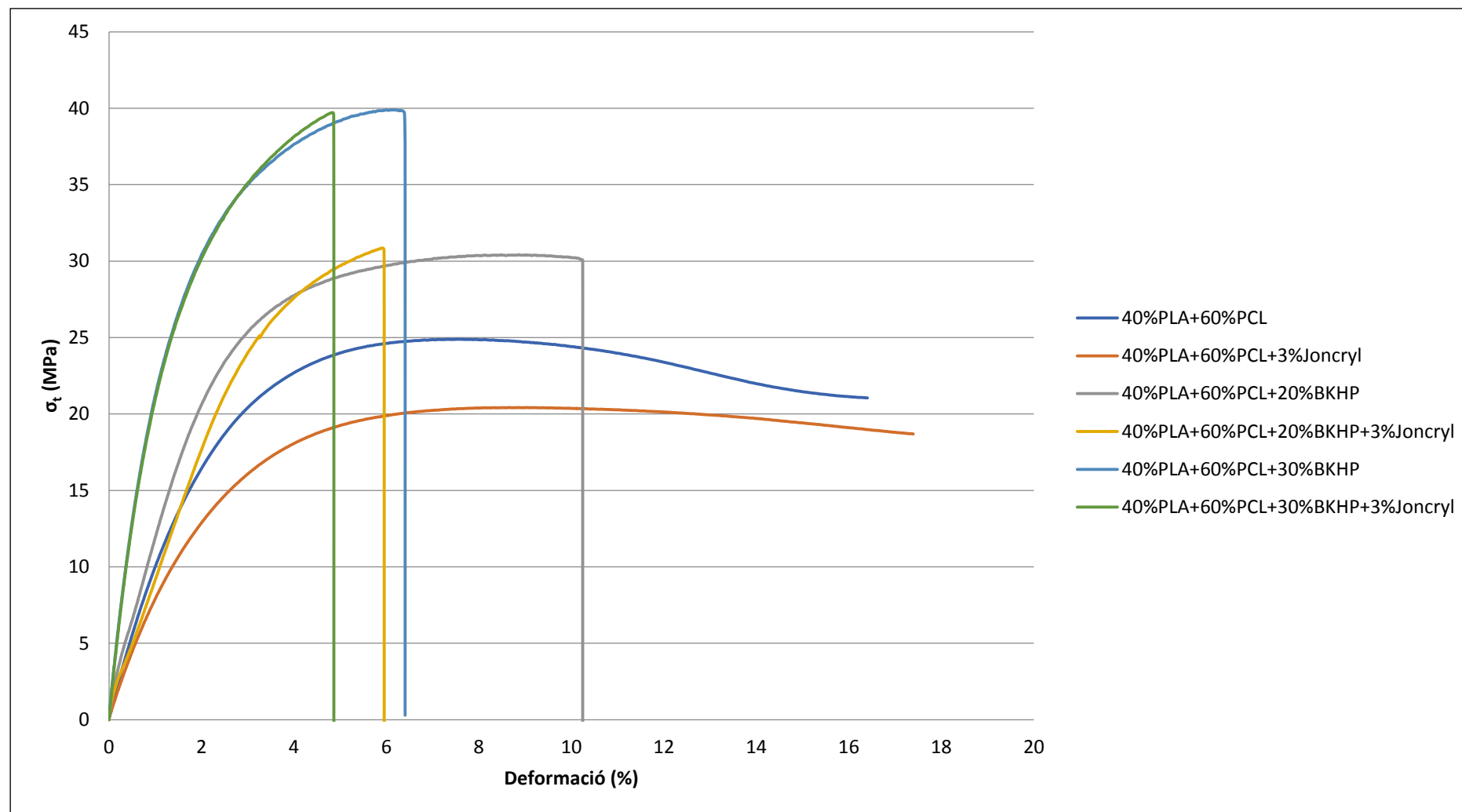


Figura 90: Comportament del material compost a impacte amb entalla. Dades extretes de la Taula 41 dels Annexes.

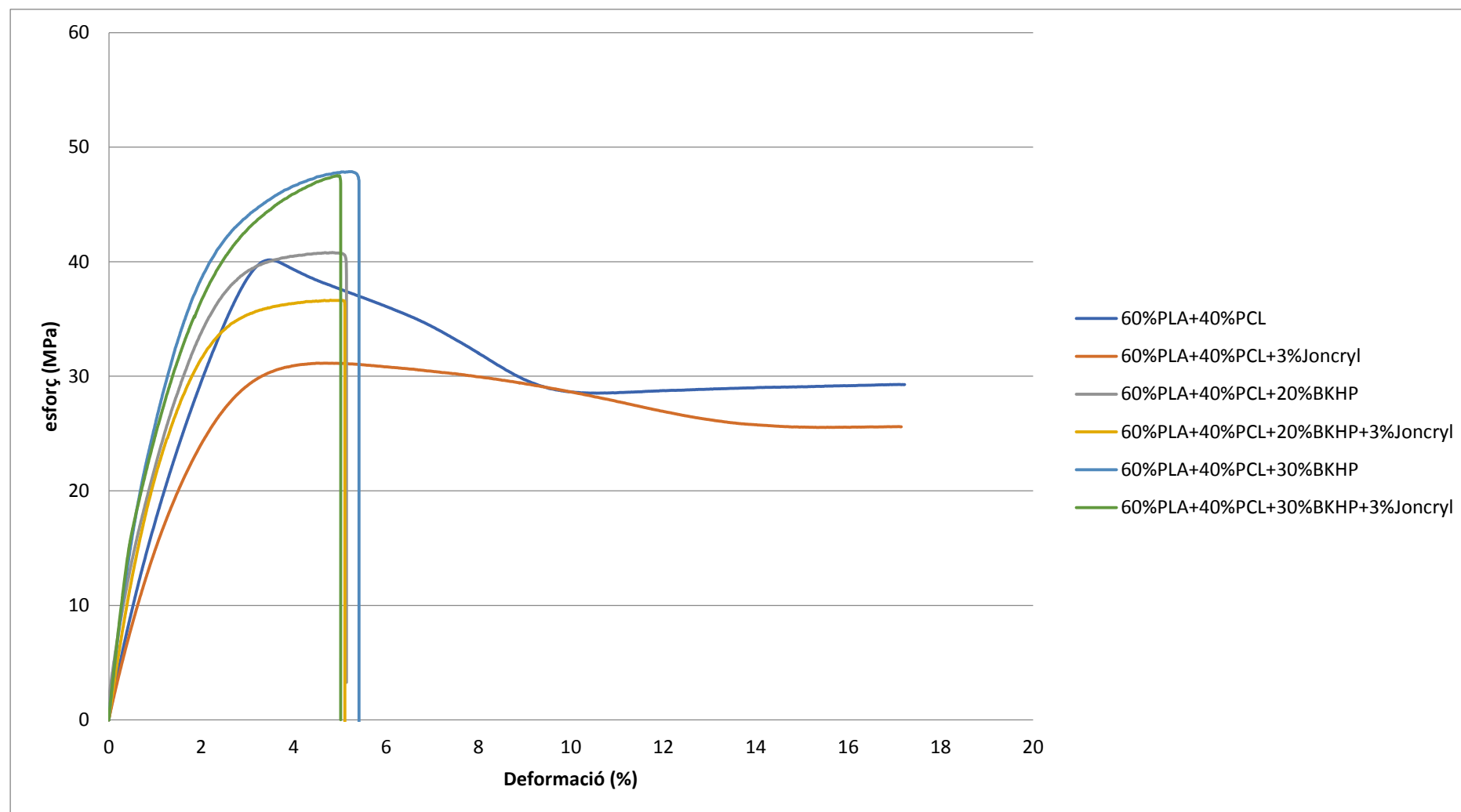
En aquesta imatge es pot apreciar millor el comportament en tot el rang de concentracions de fibres, des de el 0% fins el 30% de BKHP, en el qual es pot veure primerament, que el compost amb matriu 60%PLA+40%PCL manté un comportament quasi constant, ja que disposava d'una resiliència baixa des de l'inici. En les altres mostres la tendència és a disminuir la resiliència, com és lògic al augmentar la fragilitat. Pel que fa les mostres amb Joncryn i les que no, mentre no hi ha fibres si que s'aprecien diferències, mentre que al incorporar fibres aquestes diferències es difuminen anul·lant l'efecte del Joncryn.

#### 6.4.4 Corbes esforç-deformació del compost

Un cop el material ha estat caracteritzat de forma mecànica, s'il·lustraran les corbes esforç-deformació per cada un dels materials composts i es compararan amb les seves respectives referències.



*Figura 91: Corba esforç-deformació pel material compost amb matriu polimèrica 40%PLA+60%PCL.*



*Figura 92: Corba esforç-deformació pel material compost amb matriu polimèrica 60%PLA+40%PCL.*



Primerament s'observa que a la Figura 91, en el cas del 20% de fibra el material disposa aproximadament de la mateixa resistència a esforços màxims tant si conté Joncryn com si no, però no obstant el *chain extender* augmenta la fragilitat i provoca que el material trenqui abans d'hora. En el cas del 30% de fibra passa exactament el mateix, disposen de més o menys la mateixa resistència però el material que conté Joncryn trenca abans.

En el cas de la Figura 92 amb matriu 60%PLA+40%PCL succeeix com es pot veure quelcom semblant. Els compòsits tant si contenen Joncryn com si no trenquen aproximadament a la mateixa elongació, però s'aprecia que disposen d'una mica més de resistència els que no contenen Joncryn.

#### 6.4.5 Conclusions extretes del compòsit

S'ha observat que al addicionar fibres a la matriu polimèrica s'ha augmentat la resistència del material, però per contra la deformació a ruptura disminueix. En general, el Joncryn deixa d'influir en el material un cop s'hi addicionen fibres en termes de resistència i mòdul de Young, però no obstant la deformació a ruptura disminueix amb presència de Joncryn sobre tot en el cas del 40%PLA+60%PCL.

### 6.5 SELECCIÓ DE LA COMPOSICIÓ DEL COMPÒSIT OBJECTIU

En l'instant que ja s'han caracteritzat les mostres mecànicament, es poden extreure algunes conclusions bàsiques i escollir quin material s'extrudirà i s'imprimirà en 3D. S'ha avaluat que el compòsit desenvolupat que ofereix millors possibilitats és la Mostra 18, amb una composició 60%PLA+40%PCL/20%BKHP. No s'incorporarà Joncryn a la seva formulació per evitar efectes no desitjats, i perquè no perjudiqui la seva deformació a ruptura i mal·leabilitat. Altrament, s'ha cregut convenient no addicionar un 30% de fibres BKHP ja que resultaria en un material amb mòdul de Young massa elevat, i que seria complicat d'extrudir i d'imprimir en 3D. Tanmateix que la resistència no ha augmentat tot el pretès degut a la pobre interfase i dispersió entre la fibra i la matriu, el material segueix disposant de les millors propietats mecàniques. Addicionalment serà interessant avaluar i estudiar l'extrusió i impressió d'un material que sigui totalment biodegradable i que contingui fibres vegetals.

## 6.6 CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA DE LES FIBRES

En aquest apartat s'avaluarà la morfologia de les fibres extretes mitjançant el mètode Sohnhlet. Com s'ha argumentat a l'apartat de metodologia 5.4.2.4, s'han realitzat quatre proves morfològiques a les fibres, i a partir d'aquí s'ha disposat a fer la mitjana entre aquestes. Les característiques estudiades de les fibres han sigut el seu diàmetre, longitud, i la seva distribució tant per longitud com per diàmetre. Els resultats han sigut els següents:

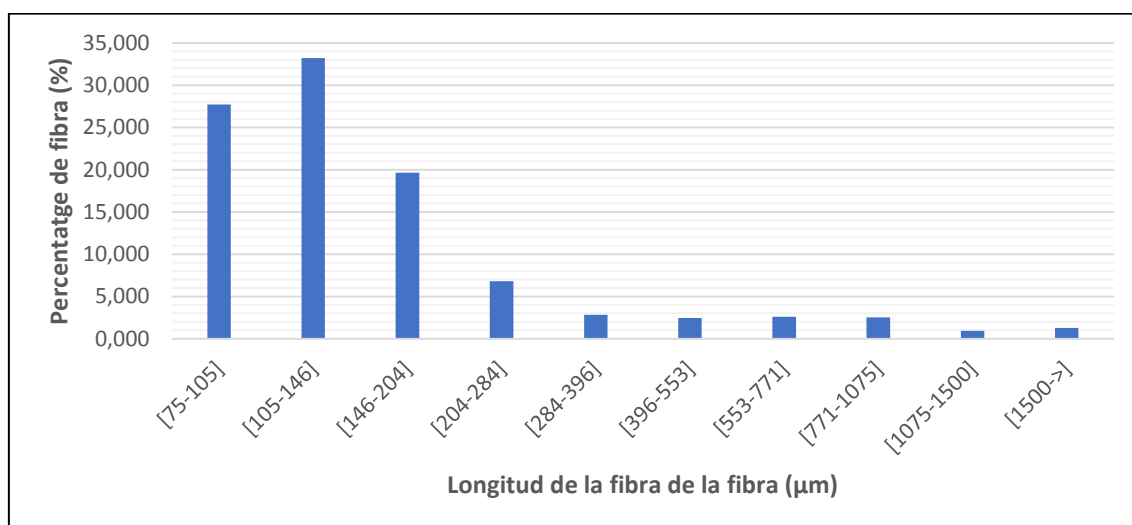


Figura 93: Distribució de les fibres per la seva longitud.

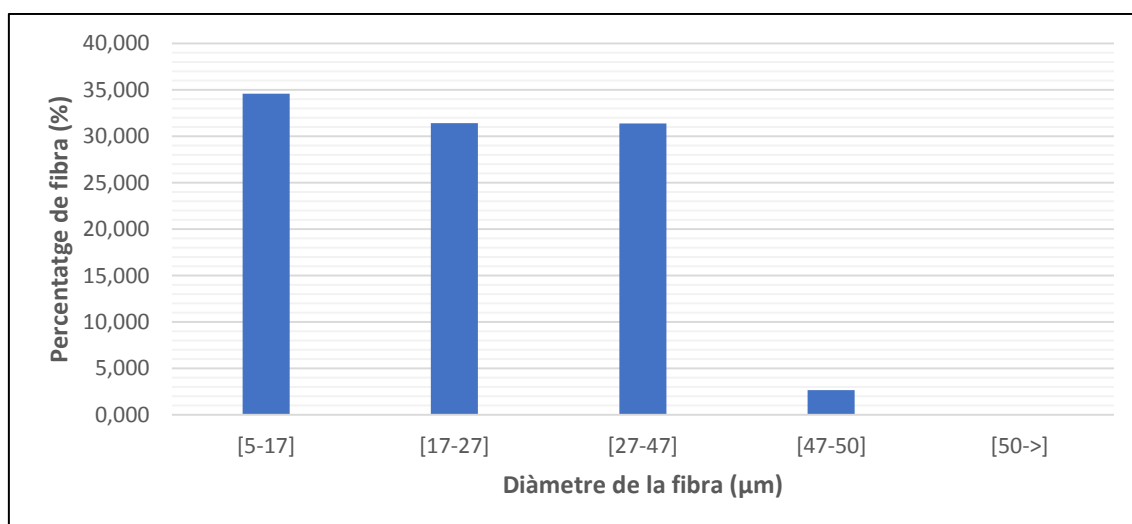


Figura 94: Distribució de les fibres pel seu diàmetre.

Referent al gràfic de distribució de longituds, existeix un percentatge de fibres que tenen una longitud inferior a 75 µm, anomenades *fiber fines*, que no hi estan

considerades. Breument, les *fiber fines* són considerades una fracció de les fibres de longituds inferiors a 75 µm, que pel fet de disposar de longitud molt menors a les fibres, exerceixen propietats diferents sobre el material, i per consegüent no s'inclouen en el diagrama percentual de fibres dispersades per longitud (Wolfgang Johann Fischer et al., 2017).

El percentatge de *fiber fines* obtingut fa referència a un 68,89% del total de fibres analitzades. El que significa aquest fet, és que la Figura 93 només té en compte un 31,11% de les fibres totals existents.

En relació amb els diàmetres es pot apreciar amb claredat a la Figura 94 que un percentatge elevat de fibres disposen d'un diàmetre que es distribueix en un rang de 5µm a 47 µm. Els resultats es poden contrastar a la bibliografia (Heidi Peltola et al., 2014), en un estudi on s'extreien fibres BKHP d'una matriu de PLA pura. Els resultats derivats de l'estudi declaren una longitud de fibra major que la nostra, tanmateix el diàmetre és del mateix ordre. Seguidament s'exposaran en una taula les mitjanes de longitud i diàmetre de les fibres.

	Valor
Longitud de les fibres (µm) <sup>2</sup>	135,01
Diàmetre de les fibres (µm)	23,25

Taula 12: Mitjana de les característiques morfològiques de les fibres BKHP en el material compòsit amb matriu PLA+PCL.

## 6.7 CARACTERITZACIÓ MICROMECAÀNICA

Considerant la morfologia de les fibres de l'apartat 6.6, es determinarà la micromecànica del material compòsit seleccionat, que disposa d'una matriu del 60%PLA+40%PCL amb un reforç del 20%BKHP. Es realitzarà un estudi de la micromecànica del mòdul, referent als valors obtinguts del mòdul de Young, i la micromecànica a tracció, referent als valors de resistència a tracció. La micromecànica segueix una sèrie de models matemàtics que s'especificaran a continuació, i que s'han dut a terme mitjançant el programari de *Maple18*.

---

<sup>2</sup> La mitjana de la longitud de les fibres no té en compte les anomenades *fiber fines*, ja que no s'inclouen dintre dels valors per realitzar la mitjana.

### 6.7.1 Micromecànica del mòdul

El mòdul de Young dels materials compòsits segueix una evolució lineal al augmentar la quantitat de fibra, degut això es pot establir una relació directe obtenint l'anomenada Regla Modificada de les mescles per el Mòdul (*modified Rule of Mixtures*). La formulació *mRoM* és la següent:

$$E_t^C = \eta_e \cdot E_t^F \cdot V^F + E_t^m \cdot (1 - V^F)$$

*Equació 3: Formulació de la Regla modificada de les Mescles per el Mòdul (Font: Tesis Doctoral Luis Granda)*

On  $E_t^C$  i  $E_t^m$  són el mòdul del material compòsit i de la matriu respectivament,  $E_t^F$  el mòdul intrínsec del reforç (fibres) i  $\eta_e$  el factor d'eficiència, essent aquests dos últims les incògnites de l'equació (Garcia, 2016). Existeixen dos mètodes per tal de determinar el valor de les incògnites. Primerament es disposa del Model de *Hirsch*, i en segon terme el Mètode *Halpin-Tsai*.

#### 6.7.1.1 Mòdul intrínsec de les fibres pel Model de *Hirsch*

El Model de *Hirsch* (Hirsch, 1962) modela el mòdul de Young dels material compòsits sense tenir en compte el ràtio entre la longitud i el diàmetre de les fibres. Es formula de la següent manera:

$$E_t^C = \beta \cdot (E_t^F \cdot V^F + E_t^m \cdot (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_t^F \cdot E_t^m}{E_t^m \cdot V^F + E_t^F \cdot (1 - V^F)}$$

*Equació 4: Formulació del Model de Hirsch (Font: Tesis Doctoral Luis Granda)*

$\beta$  és un paràmetre normalitzat que determina l'eficiència de transmissió d'esforços entre la fibra i la matriu. A la bibliografia s'ha trobat que valors de  $\beta$  iguals a 0,4 s'ajusten al comportament de materials compòsits amb fibres curtes semi alineades. Es resol l'equació i s'obté un valor de mòdul intrínsec de les fibres  $E_t^f$  de 11,23 GPa. S'observa a bibliografia un valor de 17 GPa, un valor pròxim però que no correspon amb l'obtingut (N.C. Loureiro et al., 2014).

#### **Factor d'eficiència a partir de la Regla de les Mescles**

Seguidament es procedeix a calcular el factor d'eficiència a partir de l'Equació 4, fent ús dels valors obtinguts del mòdul intrínsec de les fibres, i s'obté un valor de  $\eta_e$  de

0,65. S'aprecia que és un valor prou alt, atès que els valors de mòdul de Young del material compòsit es veuen incrementats en major mesura amb l'addició de fibres, a diferència de la resistència on l'increment es menor.

**Factor d'eficiència a partir del factor de longitud ( $\eta_l$ ) i el factor d'orientació ( $\eta_o$ )**

El valor del factor d'eficiència també pot ser calculat a partir del producte entre el factor de longitud ( $\eta_l$ ) i el factor d'orientació ( $\eta_o$ ) de les fibres. Per realitzar els respectius càlcul referents al factor de longitud s'utilitzarà el mètode *Cox-Krenchel* (Cox, 1952 ; Krenchel, 1964). La formulació del mètode és la següent:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta \cdot L^F}{2}\right)}{\frac{\beta \cdot L^F}{2}}, \quad \text{on} \quad \beta = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{E_t^m}{E_t^F \cdot (1 - \nu) \cdot \ln \sqrt{\pi/4 \cdot V^F}}}$$

*Equació 5: Formulació Cox-Krenchel pel factor de longitud (Font: Tesis Doctoral Luis Granda)*

A bibliografia es poden trobar els coeficients de Poisson tant del PLA (Charles Harris et al., 2007) com de la PCL (S.Iannace et al., 2000) per establir el valor de coeficient de Poisson de la matriu ( $\nu$ ). El del PLA és 0,333 i el de la PCL és 0,43, realitat un coeficient de la matriu de 0,37. El radi de les fibres ( $r$ ) es pot trobar a l'apartat de morfologia 6.6. S'obté un factor de longitud de 0,93.

El factor d'orientació es determinable a partir del model desenvolupat per Fukuda i Kawata (Hiroshi Fukuda & Kozo Kawata, 1974) anomenat *Square Packing*, en el qual s'estableix una orientació rectangular de la fibra a l'interior de la matriu.

$$\eta_o = \frac{\sin(\alpha_o)}{\alpha_o} \left( \frac{3 - \nu_m}{4} \frac{\sin(\alpha_o)}{\alpha_o} + \frac{1 + \nu_m}{4} \frac{\sin(3\alpha_o)}{3\alpha_o} \right)$$

*Equació 6: Model Square Packing pel factor d'orientació de les fibres (Font: Tesis Doctoral Luis Granda)*

$\alpha_o$  representa el valor d'orientació límit de la fibra amb un valor de 0,69289. Conseqüentment s'ha aïllat un valor de  $\eta_o$  que equival a 0,691.

Finalment es troba el factor d'eficàcia a partir del producte dels dos factors trobats anteriorment, i s'obté un valor de 0,642. A primera instància s'aprecia que el valor és

molt semblant a l'obtingut a partir de la Regla de les mescles, per el qual ambdós mètodes es consideren correctes i versemblants.

#### 6.7.1.2 Mòdul intrínsec de les fibres per *Halpin-Tsai*

Mentre en el model de *Hirsch* no es tenien en compte els ràtios entre la longitud i el diàmetre de les fibres, en el model *Halpin-Tsai* sí (J. C. Halpin Affdl & J. L. Kardos, 1976). El ràtio obtingut té un valor de 0,05. A partir d'aquest punt es torna a calcular el mòdul intrínsec de les fibres mitjançant el mètode *Halpin-Tsai*, i s'aïlla un valor de 9,28. S'aprecia que no es el mateix valor que l'obtingut en el mètode de *Hirsch*, però es força proper. A continuació es procedeix a calcular tots els valors expressats anteriorment en el mètode de *Hirsch*, però variant el valor del mòdul intrínsec de les fibres.

Concepte	Valor
<b>Factor d'eficiència a partir de la regla de les mescles a tracció</b>	0,79
<b>Factor de longitud Cox-Krenchel</b>	0,937
<b>Factor d'orientació Square Packing</b>	0,693
<b>Factor d'eficiència a partir del producte del factor de longitud i el d'orientació</b>	0,649

*Taula 13: Valors obtinguts de micromecànica del mòdul pel mètode Halpin-Tsai.*

S'observa que tot i que el factor d'eficiència a partir de la regla de les mescles ha augmentat degut a que el valor del mòdul intrínsec de les fibres també ho ha fet, el factor de longitud, orientació i el seu producte es manté inalterat, en un valor constant de 0,649 com a valor d'eficiència.

#### 6.7.2 Micromecànica a tracció

El progrés lineal de la resistència mecànica en funció de la quantitat de fibra fa que es puguin aplicar models matemàtics lineals. Un d'aquests és la regla de les mescles, aplicada en aquest cas als valors obtinguts de resistència a tracció.

$$\sigma_t^C = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}$$

*Equació 7: Regla de les mescles aplicada a la resistència mecànica (Font: Tesis Doctoral Luis granda)*

En aquest model  $\sigma_t^C$  (41,89 MPa) es la resistència a esforç màxim del compòsit,  $\sigma_t^F$  és la resistència màxima de la fibra,  $\sigma_t^{m*}$  (19,82 MPa) és la resistència de de la matriu en el punt de deformació màxim del material compòsit, i  $f_c$  el factor d'eficàcia. Així doncs, les incògnites són la resistència de la fibra a tracció i el factor d'eficàcia.

El factor d'eficàcia té en compte les pèrdues de propietats degut a la orientació de les fibres en el material compòsit, la longitud de les fibres i la interfase entre la fibra i la matriu.

$$f_c = \chi_1 \cdot \chi_2$$

*Equació 8: Formulació del factor d'eficàcia a tracció (Font: Tesis Doctoral UdG)*

$\chi_1$  té en compte el factor d'orientació, mentre  $\chi_2$  el factor de longitud i la interfase.

$$\chi_2 = \frac{L^F}{2 \cdot L_c^F} \text{ cuando } L^F < L_c^F ; \chi_2 = 1 - \frac{L_c^F}{2 \cdot L^F} \text{ cuando } L^F \geq L_c^F$$

$$L_c^F = \frac{d^F \cdot \sigma_t^F}{2 \cdot \tau}$$

*Equació 9: Factor  $\chi_2$  de la micromecànica a tracció (Font: Tesis Doctoral UdG)*

$L_c^F$  és la longitud de la mínima de la fibra per carregar-la completament en termes d'esforços, també anomenada longitud crítica. En el nostre cas li correspon un valor de 452,09  $\mu\text{m}$  i, conseqüentment, com més s'apropin a aquest valor les longituds de les fibres millor. No obstant, si s'observa el diagrama de dispersió de longituds de la Figura 93, existeix un percentatge molt petit en aquest rang de mesura, fet que indica que la càrrega no ha estat ben distribuïda per les fibres.

### **Model de Kelly-Tyson**

El model Kelly-Tyson (A. Kelly & W.R.Tyson, 1965) formula la regla de les mescles agrupant les fibres per longituds de manera que com major sigui la fibra, més gran serà la seva aportació. D'aquesta manera separa l'aportació de les fibres amb longituds

inferiors a la crítica (subcrítiques) i superiors (supercrítiques). Quan les fibres no estan orientades s'incorpora el factor d'orientació al model, obtenint la següent formulació.

$$\sigma_i^C = \chi_1 \left( \sum_i \left[ \frac{\tau \cdot l_i^F \cdot V_i^F}{d^F} \right] + \sum_j \left[ \sigma_i^F \cdot V_j^F \left( 1 - \frac{\sigma_i^F \cdot d^F}{4 \cdot \tau \cdot l_j^F} \right) \right] \right) + (1 - V^F) \cdot \sigma_i^{m*}$$

*Equació 10: Model Kelly-Tyson (Font: Tesis Doctoral UdG)*

S'introdueixen els valors al Maple18 i s'obtenen els següents resultats:

Concepte	Valor
X <sub>1</sub>	0,304
X <sub>2</sub>	0,5
f <sub>c</sub>	0,152
τ	6,85
L <sub>c</sub>	452,09
σ <sub>t</sub> <sup>F</sup>	266,30
X	7,36
Y	19,18
Z	33,83
X'	5,34%
Y'	13,91%
Z'	80,75%
σ <sub>t</sub> <sup>C</sup> (align)	60,37
σ <sub>t</sub> <sup>C</sup> (KT)	41,89
σ <sub>t</sub> <sup>C</sup> (Exp)	41,89

*Taula 14: Resultats de la micromecànica a tracció.*

La resistència a tracció de les fibres obtinguda és de 266,30MPa. S'aprecia a bibliografia que els valors de la resistència intrínseca de les fibres es situa entre els 800 i 900MPa (F. X. Espinach et al., 2017), valors més elevats que els obtinguts. Aquesta diferència és deguda al fet comentat anteriorment, el percentatge de fibres subcrítiques és molt elevat, provocant que aquestes no siguin capaces de carregar-se completament en termes d'esforços aplicats, i la seva resistència intrínseca sigui baixa.



El factor d'eficàcia de la resistència  $f_c$  és 0,2, un valor que encara que sigui baix, entre dintre els paràmetres dels materials compòsits.

La variable  $\tau$  fa referència a l'anomenada *Interfacial Shear Strength*. La resistència del compòsit és una combinació de les propietats de la matriu i el reforç, i l'habilitat de la interfase per transferir esforços, un concepte que indica la  $\tau$ . El valor obtingut és baix, ja que es poden considerar bons a partir de 15 (F. X. Espinach et al., 2017), per tant s'aprecia que la interfase no és bona entre la matriu i el reforç.

Les variables X, Y i Z amb els seus respectius percentatges X', Y' i Z' fan referència a la contribució de la matriu, de les fibres subcrítiques i supercrítiques a la resistència del compòsit. Tot hi haver-hi minoria de fibres supercrítiques, aquestes són les que aporten major resistència sobre el material compòsit, fins a un 80,75%.

Aquest fet desemboca en un material compòsit on la resistència no és suficientment elevada, degut primerament a la manca de fibres supercrítiques, i en segon terme a la baixa eficàcia de la interfase fibra-matriu.

Finalment s'obté el valor de resistència del compòsit si les fibres haguessin estat perfectament alineades, fet impossible ja que es considera un fet ideal, amb un valor de 60,37MPa, una dada allunyada de la real obtinguda (42MPa).

## 6.8 CARACTERITZACIÓ TÈRMICA

### 6.8.1 Assajos de TGA

En aquest apartat es mostraran les termogravimetries practicades a les mostres que s'han cregut convenient per tal de realitzar l'estudi de l'híbrid PLA+PCL i del material compòsit. Es realitzaran cinc gràfics comparatius extrets dels assajos tèrmics per tal de realitzar les comparacions necessàries de forma adequada. Tot i que les descomposicions de les mostres tinguin lloc en un rang de temperatures, es donarà una temperatura única i precisa extreta dels diagrames de la primera derivada del TGA.

Primerament es procedirà a l'estudi dels biopolímers purs PLA i PCL, i els híbrids 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL.

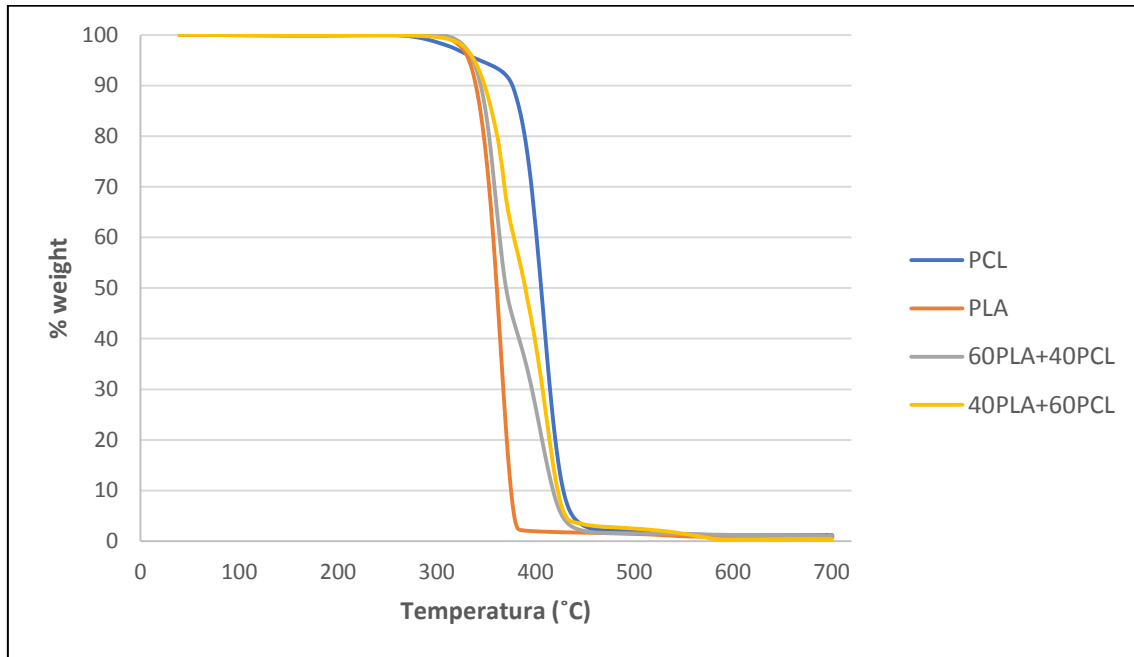


Figura 95: Assajos de TGA de PLA, PCL, 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL.

Primerament té lloc la descomposició del PLA 4043D a una temperatura situada a 363,33°C, fet contrastable en els següents articles de la bibliografia (X.Cao et al., 2013) (Marius Murariu et al., 2016). Finalment també s'observa la descomposició de la PCL a una temperatura de 406°C, quelcom apreciable en el següent article (C.R. di Franco et al., 2010). Lògicament els híbrids PLA+PCL descomponen a una temperatura que està situada entre les del PLA i PCL. Tanmateix no descomponen com si fossin un element pur, sinó que primerament té lloc la descomposició del PLA i seguidament la de la PCL. Aquest fenomen no és apreciable en la Figura 95, però realitzant la primera derivada d'aquest es pot constatar que descomponen en fases diferents.

A la Figura 96 s'aprecia amb claredat que tant el PLA com la PCL només tenen un pic de descomposició, mentre els híbrids tenen els dos pics de descomposició. També s'observa que a major quantitat de PLA a la barreja més gran és el pic de descomposició referent al PLA, i l'invers amb la PCL.

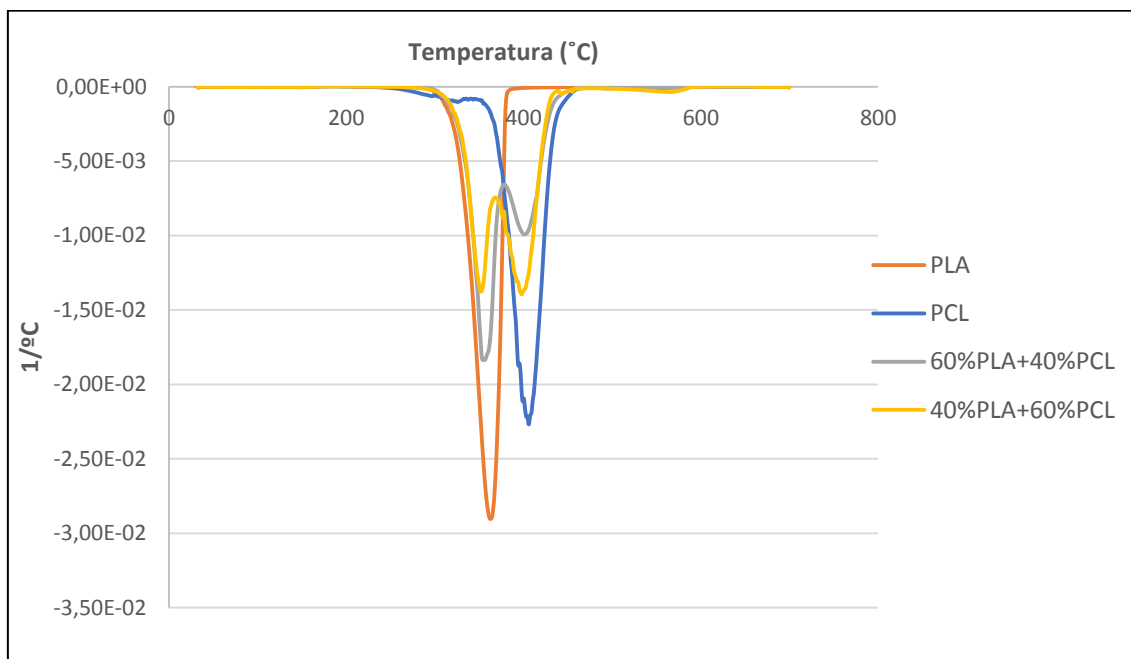


Figura 96: Primera deriva dels assajos de TGA de PLA, PCL, 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL.

Seguidament s'estudiarà el TGA del compòsit objectiu, és a dir 60%PLA+40%PCL amb 20%BKHP de reforç, en comparació amb la seva matriu polimèrica. S'inclourà el gràfic del TGA i la seva derivada posteriorment.

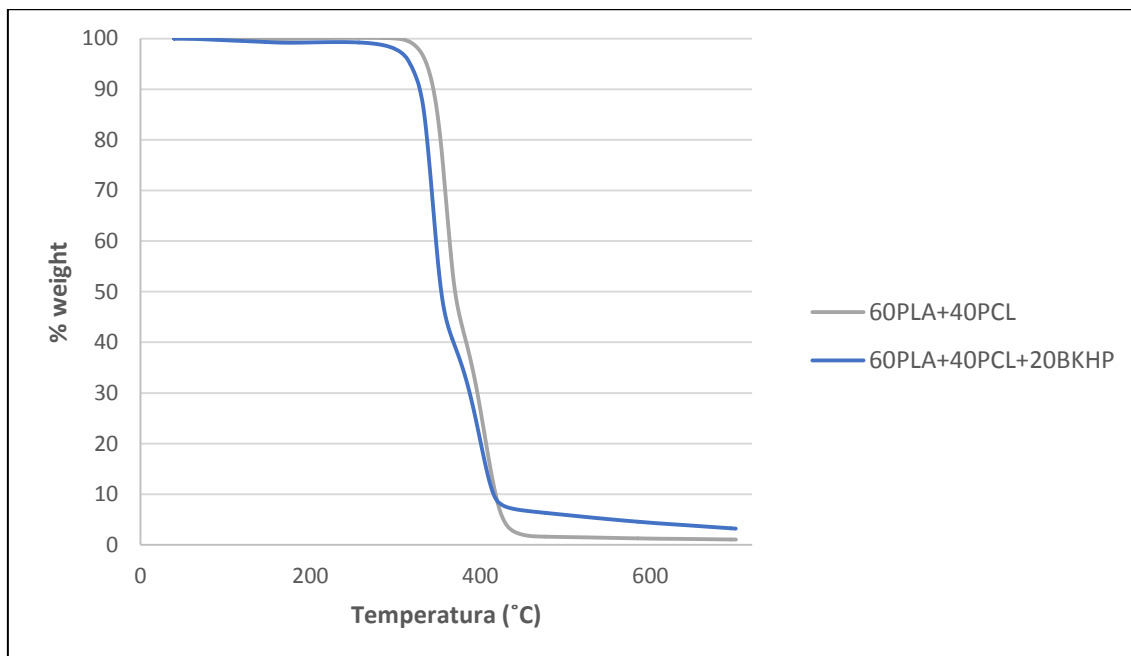
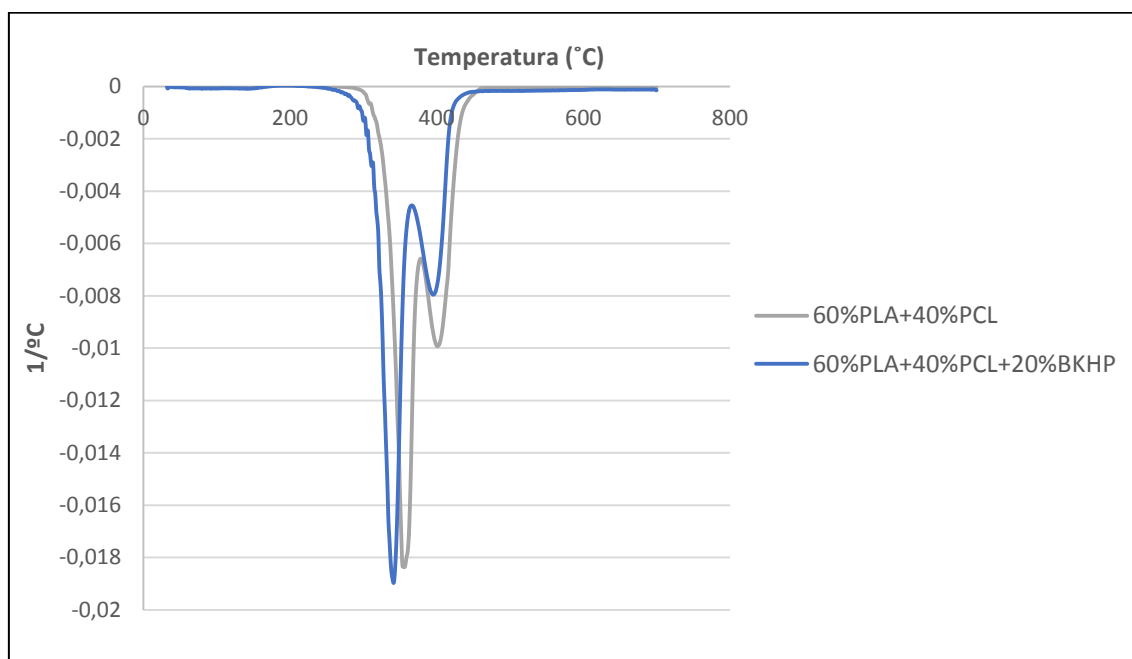


Figura 97: Assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP.

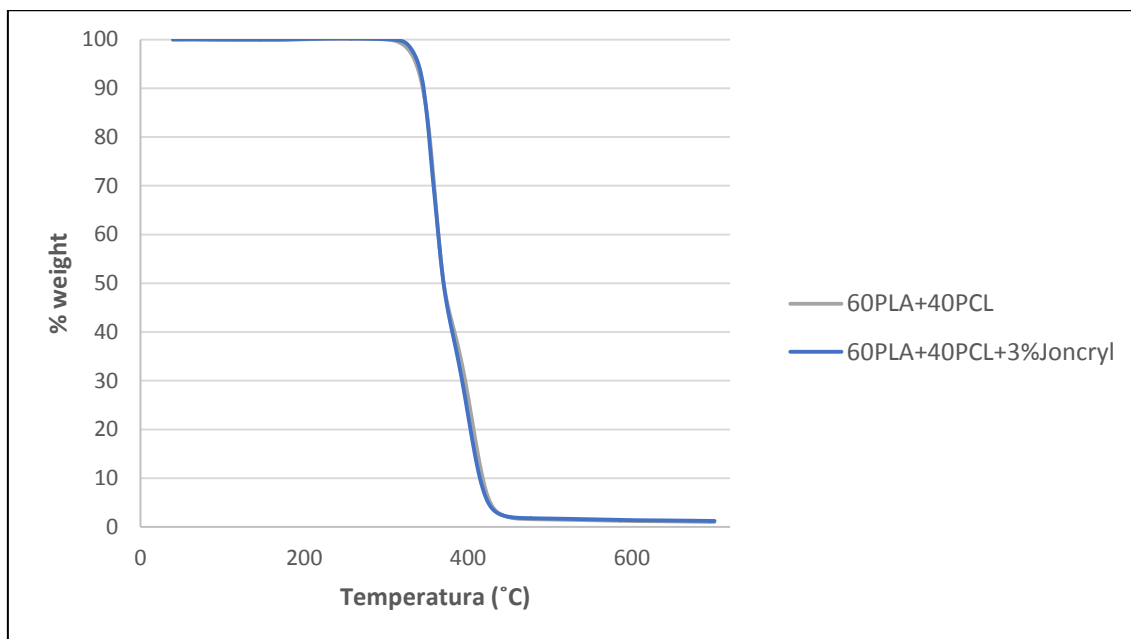


*Figura 98: Primera derivada dels assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP.*

Primerament s'observen els dos pics de PLA i PCL. Tanmateix, no s'observa cap pic que pugui ser directament identificat com a temperatura de descomposició de les fibres. A partir d'aquí, i tenint coneixement que les fibres s'han descompost ja que el gresol ha quedat buit, és segur que la seva temperatura de descomposició té lloc en el rang de temperatures. Així doncs, l'híbrid PLA+PCL del material compòsit suposa un 80% w/w del total, per el qual els seus pics haurien de sortir inferiors al del material que no conté fibres. Succeeix en el cas de la PCL, però en el cas del PLA el seu pic en el compòsit és major que en l'híbrid. Degut aquest fet, s'ha establert que la temperatura de descomposició de les fibres queda solapada amb la temperatura de descomposició del PLA, motiu pel qual no es pot veure en el diagrama de la primera derivada. Aquesta hipòtesi queda corroborada si s'observa la Figura 97, en la qual el canvi més gran es veu en la zona del PLA mentre que en la de la PCL les dos línies estan més juntes. Es considera doncs la temperatura de descomposició de les fibres entre 360-370°C<sup>3</sup>. Segons l'article de la bibliografia (Atika Oudia et al., 2007), la temperatura de descomposició de les fibres BKHP és de 369°C, el que significa que el rang establert és correcte.

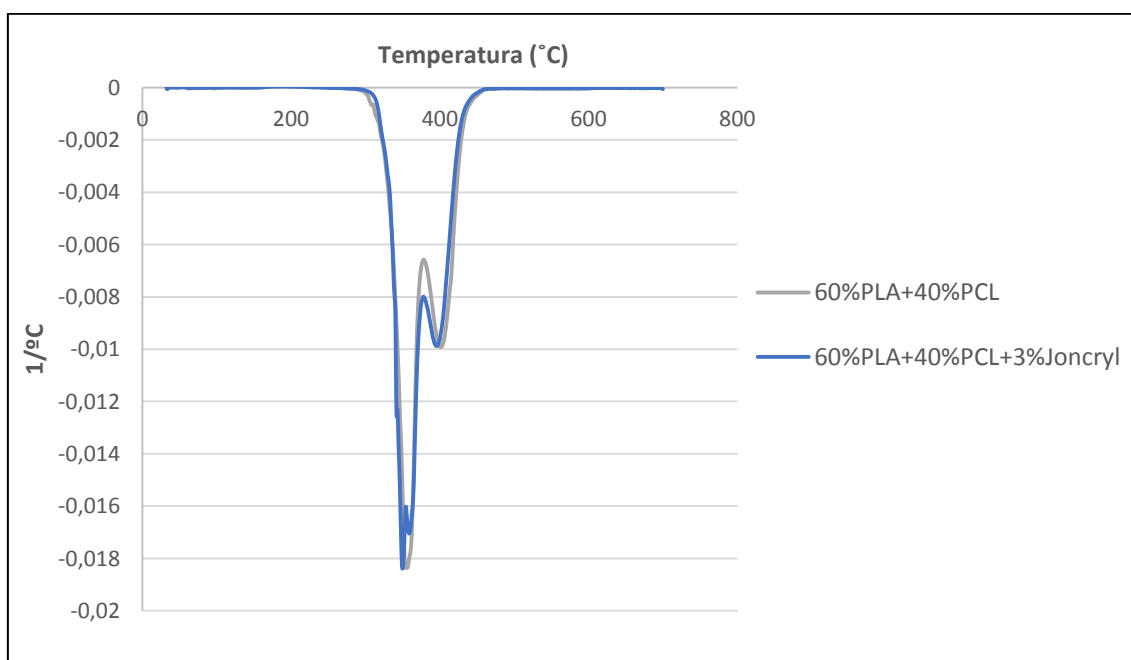
<sup>3</sup> En el cas de la temperatura de descomposició de les fibres no es pot donar una temperatura exacte ja que aquesta s'ha intuït i no és visible en el gràfic de la primera derivada del TGA.

A continuació s'observarà quina influència exerceix el Joncryl. Primerament s'estudiarà la seva influència sobre els híbrids 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL.



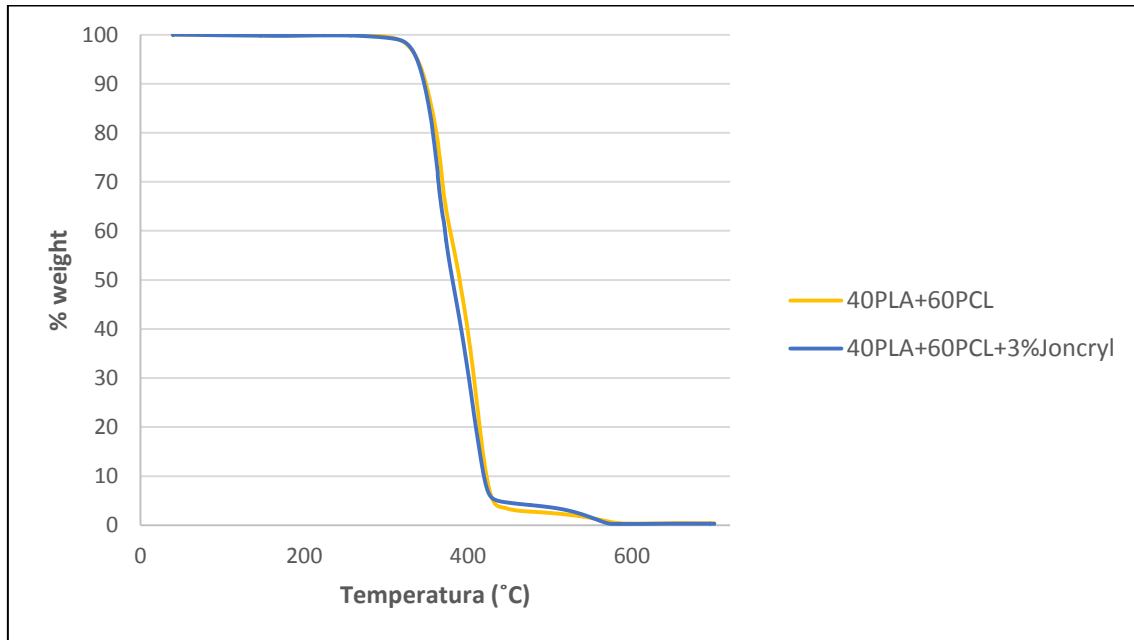
*Figura 99: Assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+3%Joncryl*

S'observa que l'addició de Joncryl a l'híbrid 60%PLA+40%PCL no fa variar la seva temperatura de descomposició. Tampoc s'aprecia un punt clar de descomposició del Joncryl, per el qual s'haurà de mirar en el gràfic de la primera derivada.



*Figura 100: Primera derivada dels assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+3%Joncryl*

En aquest gràfic s'observa que la línia del 60%PLA+40%PCL+3%Joncryn disposa d'un pic molt proper a la temperatura de descomposició del PLA, a una temperatura de 360,23°C. Seguidament s'observarà el comportament de la matriu 40%PLA+60%PCL amb addició de Joncryn.



*Figura 101: Assajos de TGA de 40%PLA+60%PCL i 40%PLA+60%PCL+3%Joncryn*

En aquest cas té lloc un fet molt semblant a l'altre híbrid, l'addició de Joncryn no fa variar substancialment la temperatura de descomposició del material.

En referència la derivada del assajos TGA de l'híbrid 40%PLA+60%PCL (Figura 102), també es pot apreciar un doble pic molt proper entre el PLA i el Joncryn, amb una temperatura de descomposició del Joncryn de 355,32°C. Segons la fitxa tècnica del Joncryn (BASF, 2006), aquest és estable a temperatures que arribin a 300°C.

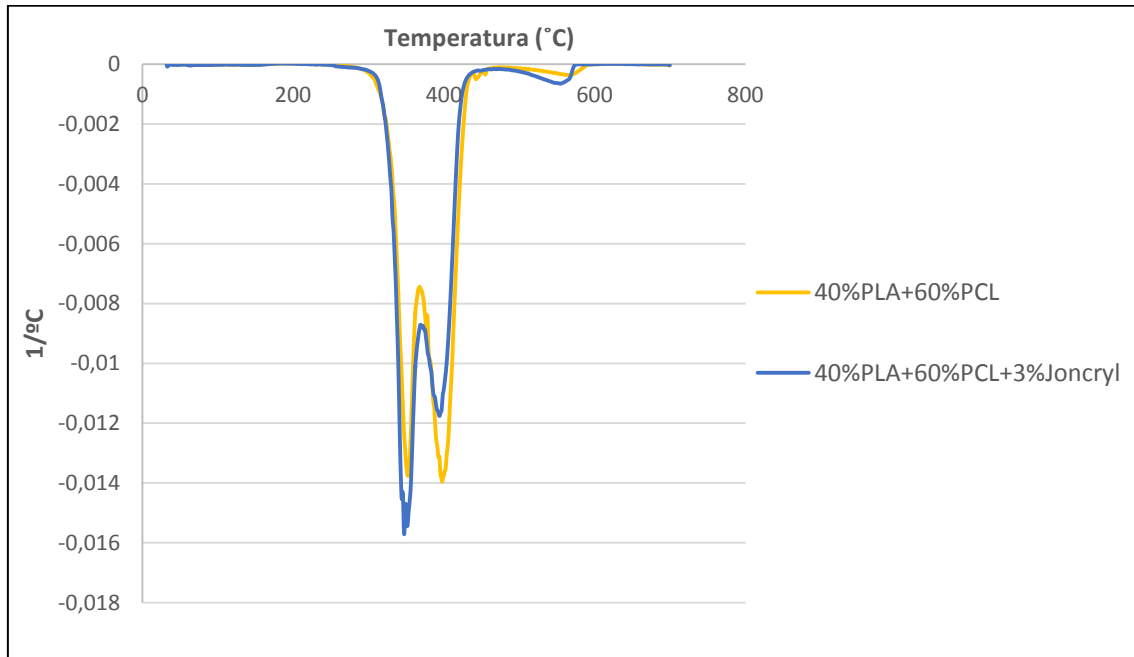


Figura 102: Primera derivada dels assajos de TGA de 40%PLA+60%PCL i 40%PLA+60%PCL+3%Joncryn.

A continuació s'avaluarà quina influència exerceix el Joncryn sobre el material compost reforçat amb fibres.

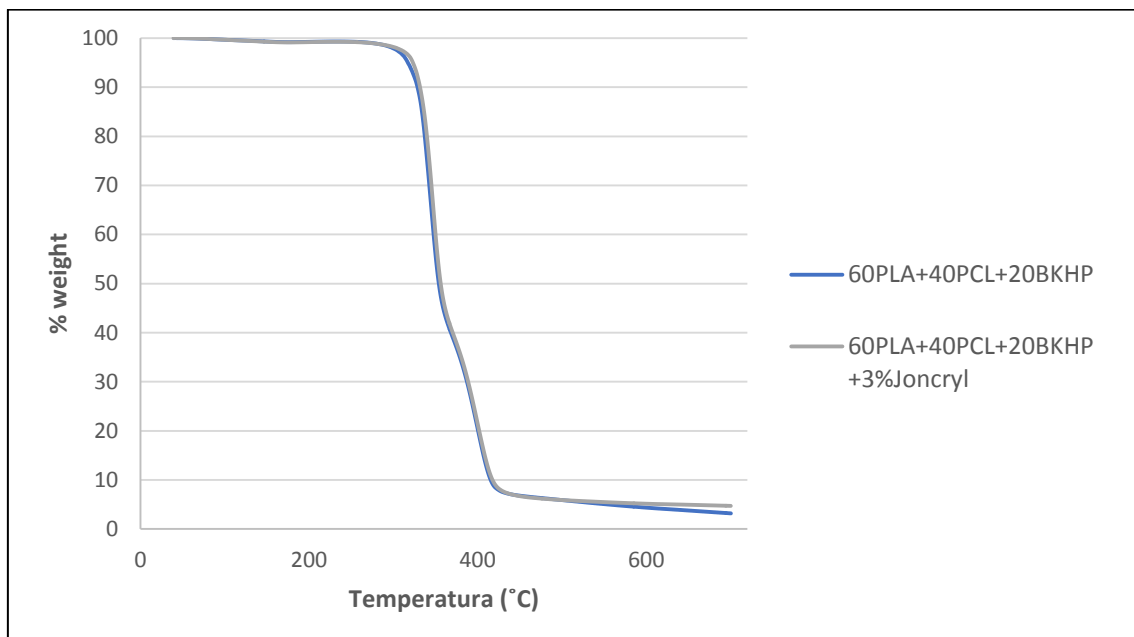
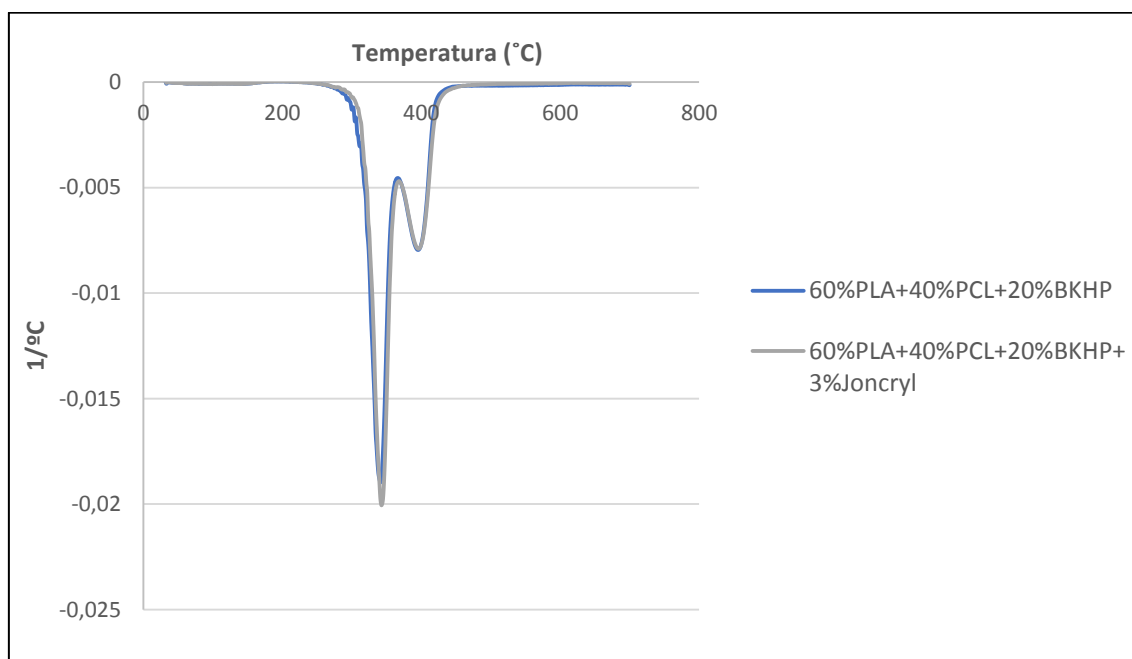


Figura 103: Assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL+20%BKHP i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP+3%Joncryn.



*Figura 104: Primera derivada dels assajos de TGA de 60%PLA+40%PCL+20%BKHP i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP+3%Joncryn.*

S'observa el mateix que ha succeït en l'híbrid, el Joncryn tampoc fa variar la temperatura de descomposició del material compost. No obstant, aquest cas és particular ja que el pic del Joncryn no es pot apreciar. Probablement el que succeeix és que el pic del Joncryn i del PLA es solapen.

Seguidament s'exposarà una taula resumint els valors donats de les temperatures de descomposició dels quatre materials utilitzats en el projecte.

Material	Temperatura de descomposició (°C)
PLA4043D	363,33
PCL	406
BKHP	360-370
Joncryn ADR	350-360

*Taula 15: Temperatures de descomposició dels materials emprats en el projecte.*

## 6.8.2 Assajos de DSC

En els assajos tèrmics DSC es podran extreure propietats del material necessàries per la seva completa caracterització tèrmica que el TGA no ha pogut donar. De la mateixa manera que s'ha procedit abans, es realitzaran gràfics comparatius per tal de poder obtenir informació útil, tanmateix, mentre en els TGA s'obtenien valors com la



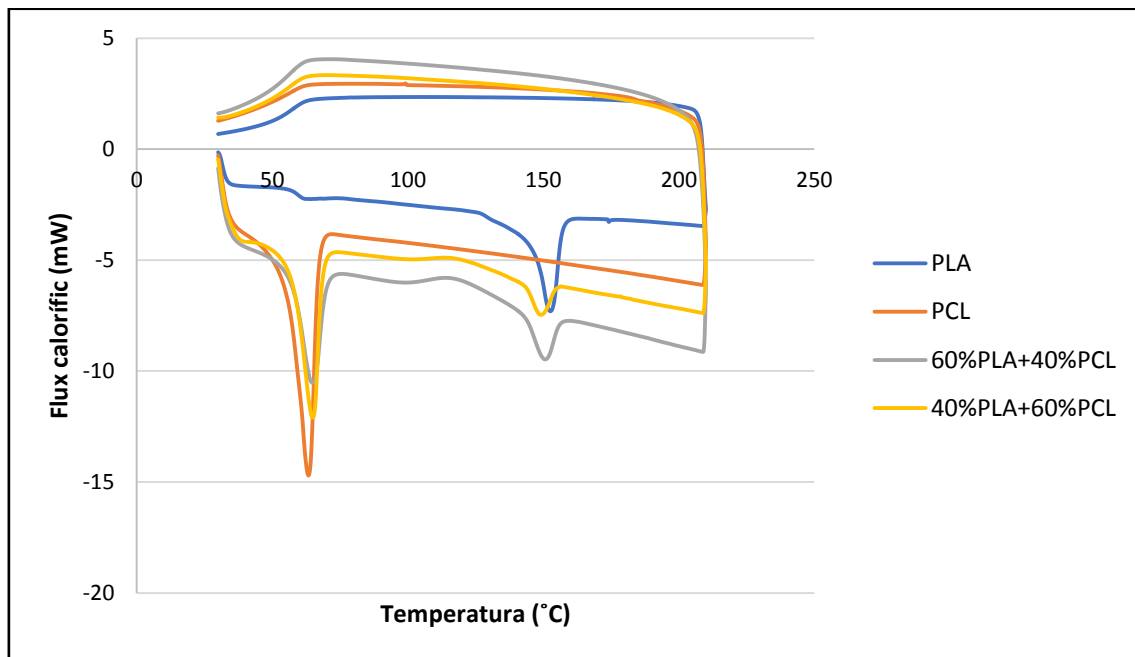
temperatura en els eixos de coordenades, en els DSC serà necessari realitzar les integrals dels diagrames per obtenir informació sobre les entalpies de fusió, cristal·lització, etc. Els valors d'aquestes integrals estan proporcionades per l'equip DSC i, per tant, no estan inclosos en els gràfics que es mostraran a continuació. També es procedirà a calcular el grau de cristal·linitat tant del PLA com de la PCL, a partir de la següent equació extreta d'articles com (Patrizia Cinelli et al., 2016) i (Zhaobin Tang et al., 2011):

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^{(X_c \rightarrow 100\%)}} * 100$$

*Equació 11: Equació de càlcul de la cristal·linitat.*

Essent  $\Delta H_m$  l'entalpia de fusió,  $\Delta H_c$  l'entalpia de cristal·lització durant l'escalfament en cas que existeixi, i  $\Delta H_m^{(X_c \rightarrow 100\%)}$  i l'entalpia de fusió en cas que la cristal·linitat del component sigui del 100%.

Els diagrames de DSC contenen una zona d'escalfament mostrada en la zona negativa del flux calorífic, i una zona de refredament a la part positiva del flux calorífic. S'observarà que la informació més important s'extreu de la part de l'escalfament



*Figura 105: Assajos de DSC de PLA, PCL, 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL.*

Primerament s'estudiarà la corba del PLA. En la zona d'escalfament s'observa un esglaó situat a una temperatura de 60-65°C, que fa referència al punt de transició vítria (T<sub>g</sub>). Aquesta temperatura pot ser contrastada a la seva fitxa tècnica (Works, 2014) i en el següent article (Gabriele Perego et al., 2006). Seguidament s'observa el seu punt de fusió, situat a una temperatura de 152,39°C. El PLA pur no conté una zona de cristal·lització durant l'escalfament, per el qual l'entalpia de fusió fa referència als cristalls inicials, ja que no se'n formen en cap altre moment. En l'article (T. Y. Qiu et al., 2016) on s'utilitza PLA4043D es pot apreciar el diagrama DSC, en el qual tampoc existeix cap cristal·lització durant l'escalfament i els valors coincideixen en gran mesura amb els obtinguts.

En el cas de la PCL s'observa el punt de fusió situat a una temperatura de 62,91°C. Com és conegut a l'apartat de propietats de la PCL 4.5.4, la temperatura de transició vítria és de -60°C, per el qual no es pot observar en el diagrama DSC. De la mateixa manera que succeeix en el PLA, la PCL no cristal·litza durant l'escalfament. Per poder contrastar aquestes fets, els articles (L.Averous et al., 2000) i (D.S. Rosa et al., 2005) reafirmen els valors obtinguts.

A continuació s'estudiaran els híbrids de PLA+PCL. Primerament, en la formulació 60%PLA+40%PCL s'observa el primer punt de fusió de la PCL a una temperatura de 64,36°C. Seguidament s'aprecia una cristal·lització referent al PLA, ja que la PCL ja ha fos, que resulta un procés exotèrmic a una temperatura de 116,63°C. Finalment s'obté la fusió del PLA a una temperatura de 150,14°C.

La temperatura de fusió de la PCL a l'híbrid 40%PLA+60%PCL és a 64,48°C i consta d'un procés més exotèrmic que en l'altra barreja, com és lògic al contenir més PCL dins del material. Seguidament existeix la cristal·lització del PLA i la seva fusió a unes temperatures respectives de 117,33°C i 148,72°C. A continuació s'estudiarà què succeeix quan s'afegeix Joncryl a la matriu.

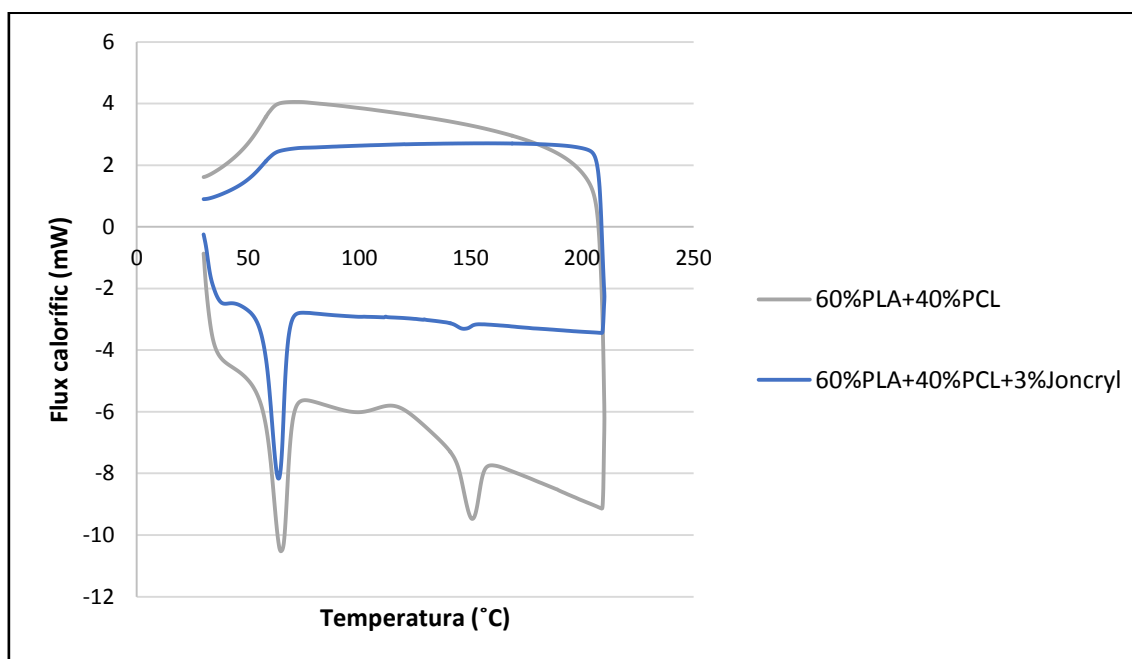


Figura 106: Assajos de DSC de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+3%Joncryl

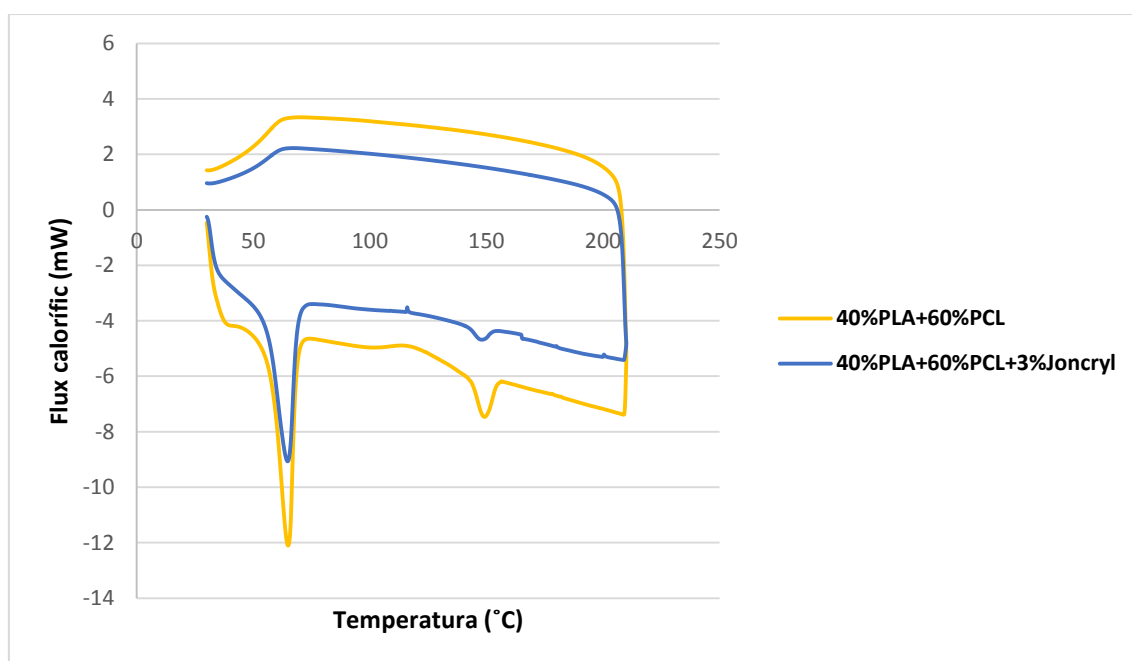


Figura 107: Assajos de DSC de 40%PLA+60%PCL i 40%PLA+60%PCL+3%Joncryl.

Els resultats obtinguts tant en el cas de l'híbrid 60%PLA+40%PCL i 40%PLA+60%PCL són molt semblats en termes de la influència exercida del Joncryl sobre la matriu, degut això s'ha decidit tractar els dos gràfics conjuntament. El PLA quasi bé no cristal·litza durant l'escalfament i conseqüentment l'entalpia de fusió del PLA disminueix. A la taula d'entalpies i grau de cristal·lització dels polímers s'estudiarà més detalladament la seva influència.

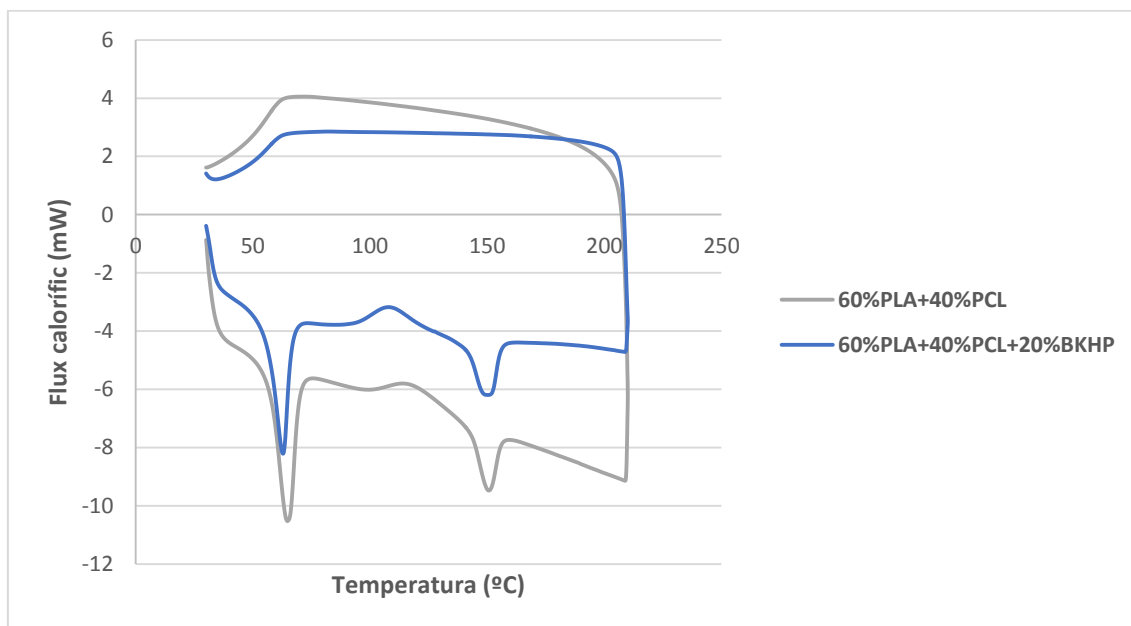


Figura 108: Assajos de DSC de 60%PLA+40%PCL i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP.

Amb addició de fibres sobre la matriu 60%PLA+40%PCL s'observa que les temperatures de fusió de la PCL i el PLA disminueixen, situant-se a una temperatura de 62,60 °C i 149,43 °C respectivament. També s'intueix un augment de la cristallinització del PLA durant l'escalfament del material. Aquest fet és degut a que les fibres actuen com a nuclis on les cadenes polimèriques s'orienten, augmentat d'aquesta manera l'entalpia cristallinització del PLA.

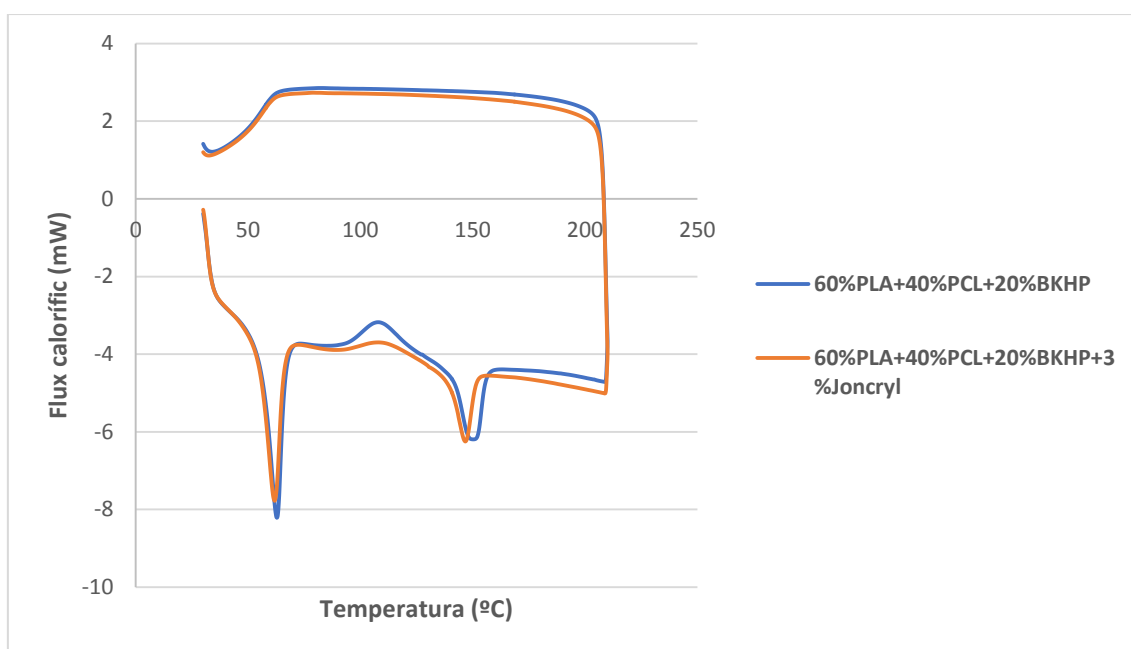


Figura 109: Assajos de DSC de 60%PLA+40%PCL+20%BKHP i 60%PLA+40%PCL+20%BKHP+3%Joncryl

En l'estudi del material compost amb i sense Joncryl es pot observar que la variació entre les dos mostres és mínima. En aquest cas també es veu que l'addició de Joncryl repercuteix en la cristallització del PLA durant l'escalfament.

Un cop realitzat un primer estudi sobre els gràfics DSC, s'exposaran tots aquells valors numèrics extrets de l'equip amb l'objectiu d'entendre millor les diferències entre les diferents composicions.

Les variables expressades seran la temperatura de fusió i la de transició vítria del PLA ( $T_m^{PLA}$  i  $T_g^{PLA}$ ), la temperatura de fusió i transició vítria de la PCL ( $T_m^{PCL}$  i  $T_g^{PCL}$ ), les entalpies de fusió de cada polímer ( $\Delta H_m^{PLA}$  i  $\Delta H_m^{PCL}$ ), les seves entalpies de cristallització en cas que hagi existit ( $\Delta H_c^{PLA}$  i  $\Delta H_c^{PCL}$ ), les entalpies de fusió ideal trobades a bibliografia en cas que el polímer sigui 100% cristal·lí ( $\Delta H_m^{(X_c \rightarrow 100\%), PLA}$  i  $\Delta H_m^{(X_c \rightarrow 100\%), PCL}$ ), i finalment el grau de cristallinitat dels polímers ( $X_c^{PLA}$  i  $X_c^{PCL}$ ).

### **Resum dels assajos tèrmics DSC**

A continuació s'exposaran resumits els resultats tèrmics expressats amb valors. S'ha trobat a bibliografia que el valor de l'entalpia de fusió del PLA quan aquest és totalment cristal·lí és -93,6 J/g (Patrizia Cinelli et al., 2016)(Zhaobin Tang et al., 2011). Pel que fa la PCL, s'ha trobat que la seva entalpia de fusió quan és totalment cristal·lina és de -136 J/g (Bénédicte Lepoittevin et al., 2002)(Hae Yong Kweon et al., 2003). El signe dels valors d'entalpia expressats a la taula indicaran si el procés és exotèrmic o endotèrmic, però no obstant el càlcul de la cristal·linitat de la Equació 11 es portarà a terme amb valors absoluts.

Mostra	% Mescla				Assajos DSC									
	% Matriu		Joncryl (%)	BKHP (%)	$T_m^{PLA}$ (°C)	$T_m^{PCL}$ (°C)	$T_g^{PLA}$ (°C)	$T_g^{PCL}$ (°C)	$\Delta H_m^{PLA}$ (J/g)	$\Delta H_m^{PCL}$ (J/g)	$\Delta H_c^{PLA}$ (J/g)	$\Delta H_c^{PCL}$ (J/g)	$X_c^{PLA, inicial}$ (%)	$X_c^{PCL, inicial}$ (%)
	PLA (%)	PCL (%)												
<b>M1</b>	100	0	0	0	152,39	-	60-65	-	-39,10	-	-	-	41,77	-
<b>M9</b>	0	100	0	0	-	62,91	-	-	-	-76,11	-	-	-	55,96
<b>M6</b>	60	40	0	0	150,14	64,36	- <sup>4</sup>	-	-19,90	-78,70	16,32	-	3,82	57,86
<b>M13</b>	60	40	3	0	146,54	63,43	-	-	-1,47	-71,45	1,28	-	0,20	52,53
<b>M7</b>	40	60	0	0	148,72	64,48	-	-	-19,76	-66,10	14,50	-	5,62	48,6
<b>M15</b>	40	60	3	0	147,49	64,40	-	-	-8,24	-66,03	8,08	-	0,17	48,55
<b>M18</b>	60	40	0	20	149,43	62,60	-	-	-32,39	-75,81	26,27	-	6,54	55,74
<b>M19</b>	60	40	3	20	146,43	61,61	-	-	-20,24	-74,87	15,73	-	4,81	55,05

*Taula 16: Informació extreta dels assajos DSC de les mostres estudiades.*

<sup>4</sup> La fusió de la PCL oculta la  $T_g$  del PLA en els *blends* de PLA i PCL i els materials compòsits.

Una manera de conèixer la compatibilitat entre els polímers és observant si els punts de fusió de cada un d'ells en material formulats tenen tendència a acostar-se, o per contrari es mantenen inalterats. S'aprecia a primera instància que el Joncryl, que actua com a *chain extender* entre les cadenes polimèriques, millora aquesta compatibilitat entre polímers ja que amb la seva addició, les temperatures de fusió del PLA i la PCL s'apropen en totes les mostres analitzades. La millora de la compatibilitat entre polímers per part del Joncryl ADR es pot veure en articles com el següent (Liliane CardosoArruda, 2015).

A partir de les dades s'ha extret que el grau de cristal·lització de la PCL pura és del 55,96%, fet contrastable en un article de la bibliografia que verifica que la cristal·linitat de la PCL és de 46,2 % (D.S. Rosa et al., 2005), un valor pròxim a l'obtingut. El PLA pur ha obtingut un valor de cristal·linitat de 41,77%, mentre que a la bibliografia s'ha trobat que la seva cristal·linitat es troba entre un 30% i 50% en funció de la mostra de PLA (Donald Garlotta, 2011), per tant s'estableix dins aquest rang.

L'addició de Joncryl disminueix el grau de cristal·lització tant en el PLA com en la PCL. Aquest fet té lògica, ja que si s'observen els resultats mecànics a l'apartat 6.3., la tendència de la matriu a l'addició de Joncryl és a augmentar al seva mal·leabilitat i disminuir la seva fragilitat i resistència. Per tant es conclou que el Joncryl disminueix la cristal·linitat dels polímers, i és degut això que les propietats mecàniques varien com s'ha avaluat.

Finalment es corrobora la hipòtesi formulada anteriorment en el material reforçat amb fibres. Les fibres actuen com a nuclis en els quals les cadenes polimèriques s'ordenen, motiu pel qual la cristal·linitat del PLA i la PCL augmenta quan hi ha fibres. Addicionalment, el Joncryl en el material compòsit no exerceix el mateix efecte que en l'híbrid PLA+PCL pur, ja que les elevades quantitats de fibres actuen amb major força sobre la cristal·linitat dels polímers, provocant la negligible influència del Joncryl.

## 6.9 EXTRUSIÓ DEL MATERIAL ESCOLLIT I IMPRESSIÓ 3D

### 6.9.1 Extrusió del material

Les condicions d'extrusió de cada material han variat en funció de la seva formulació, atès això s'ha hagut abans de realitzar una caracterització del *Melt Flow Index* de cadascuns dels materials amb l'objectiu de conèixer la seva capacitat de fluir. Els resultats dels MFIs referents a l'híbrid pur, l'híbrid més Joncryl i el material compòsit han sigut els següents:

Mostra	% Matriu		% Joncryl	% BKHP	MFI (g/10min)
	%PLA	%PCL			
M1	100	0	0	0	15,15
M2	95	5	0	0	15,33
M3	90	10	0	0	15,75
M4	85	15	0	0	16,31
M5	80	20	0	0	17,16
M6	60	40	0	0	18,96
M7	40	60	0	0	22,01
M8	20	80	0	0	27,52
M9	0	100	0	0	35,04
M12	60	40	3	0	19,17
M13	40	60	3	0	20,97
M18	60	40	0	20	2,49
M19	60	40	3	20	2,08
M22	40	60	0	20	2,62
M23	40	60	3	20	2,39

*Taula 17: Resultats dels MFI.*



A continuació s'il·lustraran els resultats de la matriu per veure la tendència que segueixen en un gràfic.

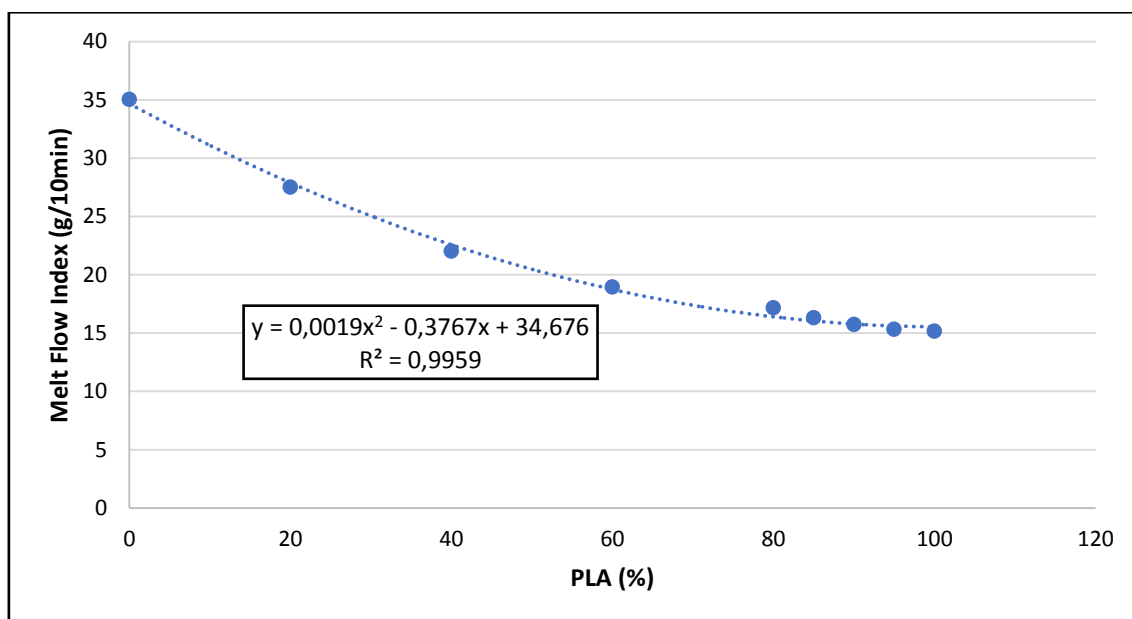


Figura 110: Gràfic il·lustratiu del Melt Flow Index de la matriu.

S'observa clarament una tendència polinòmica de grau dos amb una regressió molt bona. Anteriorment s'ha demostrat que el Joncryn exerceix una influència sobre l'híbrid quan no està reforçat amb fibres naturals, fet que es pot corroborar en els casos del *Melt Flow Index*. L'addició del Joncryn a l'híbrid PLA+PCL provoca una disminució del seu MFI, fet lògic, ja que s'ha vist anteriorment que el Joncryn augmenta l'adherència entre les cadenes polimèriques fent-les menys propenses a fluir. Aquest fet és apreciable a l'article de la bibliografia (Yodyhong Baimark et al., 2015).

En referència a les mostres amb fibres, s'observa que la tendència és a disminuir bruscament el MFI degut a que el material es torna molt poc propens a fluir. Un cop s'afegeix Joncryn al material reforçat amb fibres, el seu índex també disminueix, tal i com succeïa en el cas de l'híbrid, però en aquest cas quasi bé es podria dir que el comportament és constant.

A partir d'aquí s'han pogut establir les condicions d'extrusió per les mostres que s'han cregut convenients, amb el propòsit de crear filament que sigui imprimible en 3D. Les condicions de l'extrusora es poden trobar a l'apartat dels Annexes 11.2.2. A continuació es poden apreciar algunes de les mostres extruïdes en forma de bobina.



*Figura 111: Bobina de PLA4043D*



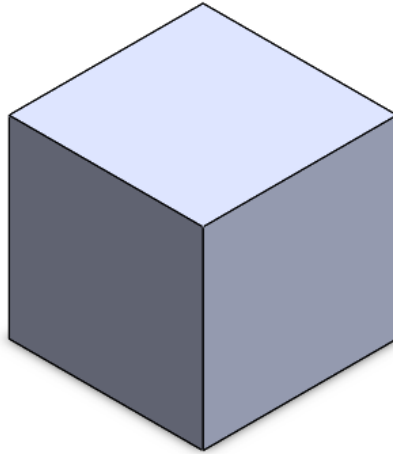
*Figura 112: Bobina de 60%PLA4043D+40%PCL (1) i 40%PLA4043D+60%PCL (2)*



*Figura 113: Bobina de material compòsit 60%PLA4043D+40%PCL/20%BKHP*

### 6.9.2 Impressió 3D

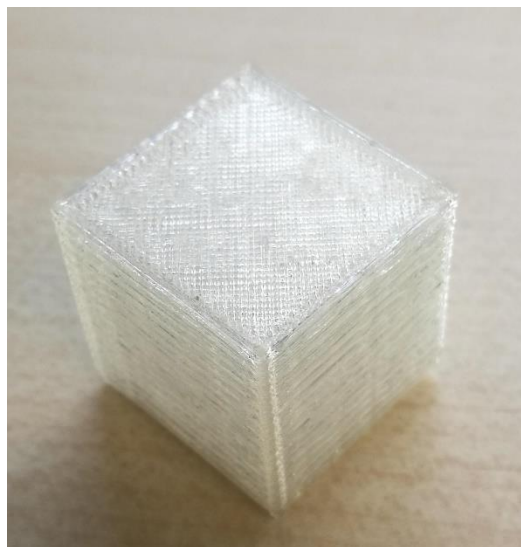
Una vegada s'ha obtingut filament del material ja es pot imprimir en 3D. La peça impresa ha estat dissenyada amb SolidWorks i ha estat introduïda al programari de la impressora. La peça és un cub de 20x20x20 mm<sup>3</sup>.



*Figura 114: Cub 20x20x20 mm<sup>3</sup>.*

Lògicament, cada material imprès disposarà d'unes paràmetres d'impressió 3D diferents que caldrà estudiar i investigar. Aquests es poden apreciar a l'apartat d'Annexes 11.2.3. Seguidament s'aprecien els resultats de les impressions realitzades en 3D i la qualitat dels acabats.

#### 6.9.2.1 PLA 4043D



*Figura 115: Cub imprès en 3D a partir de PLA 4043D*

El PLA no ha comportat cap problema durant la seva impressió 3D. Les dimensions de la peça impresa són 20,06x19,96x20,15 mm<sup>3</sup>. Per tant, l'error produït en el dimensionament de la peça impresa és mínim.

	Error relatiu (%)		
	Llargada	Amplada	Alçada
PLA4043D	0,30	0,20	0,75

Taula 18: Error produït en la impressió 3D del cub amb el material PLA4043D.

Com es pot apreciar l'error produït és mínim, i segurament es deu amb major part a la precisió i qualitat de la impressora, i no al material.

#### 6.9.2.2 Impressió 3D de la matriu PLA 4043D + PCL

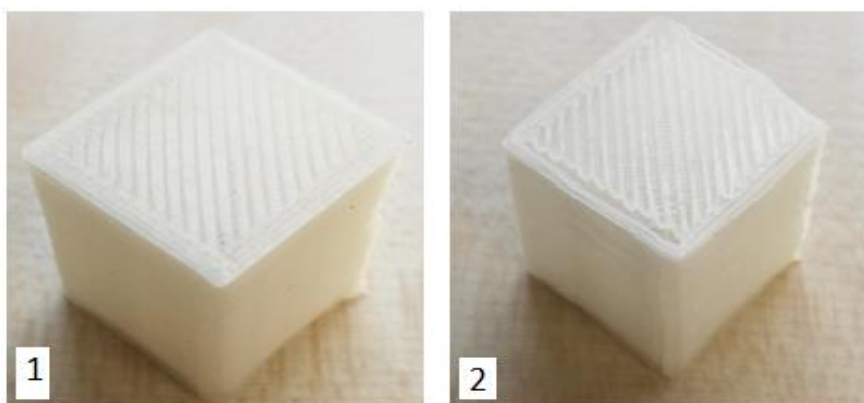


Figura 116: Cub imprès en 3D a partir de 60%PLA+40%PCL (1) i 40%PLA+60%PCL (2)

S'ha cregut convenient realitzar la impressió 3D dels híbrids PLA+PCL amb l'objectiu d'obtenir referències en termes d'acabats del material final, i condicions operacionals de la impressora pel material compost posteriorment imprès. Les dimensions del cub fabricat amb 60%PLA+40%PCL (1) i 40%PLA+60%PCL (2) són 19,62x19,02x20,33 mm<sup>3</sup> i 19,58x18,66x20,40 mm<sup>3</sup> respectivament. L'error produït és el següent:

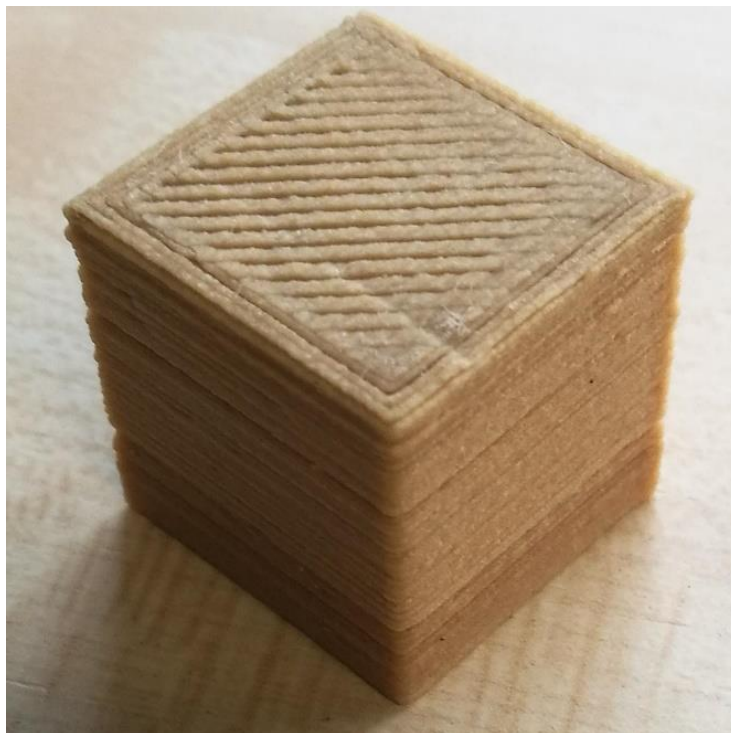
	Error relatiu (%)		
	Llargada	Amplada	Alçada
60%PLA4043D + 40%PCL (1)	1,90	4,90	1,65
40%PLA4043D + 60%PCL (2)	2,10	6,70	2,00

Taula 19: Error produït en la impressió 3D del cub amb el material 60%PLA+40%PCL (1) i 40%PLA+60%PCL (2)

En aquest cas ha existit algun problema durant la seva impressió degut a l'existència de PCL. Com ja és conegut i s'ha explicat anteriorment, la PCL a altes temperatures té un *Melt Flow Index* molt més elevat que el PLA, el que fa que el filament un cop toca el llit no tingui la consistència del filament de PLA pur. Addicionalment, un cop la PCL està fosa i solidifica, contrau bruscament afectant el dimensionament del cub, contribuint d'aquesta manera a la deformació de les arestes que realitzen una lleugera corba, i a l'increment de l'error produït en referència al dimensionament del material.

#### 6.9.2.3 Impressió 3D del material compòsit

El material compòsit imprès esmentat anteriorment en l'apartat 6.5 té una matriu híbrida del 60%PLA+40%PCL amb un reforç del 20% de BKHP. Degut el baix *Melt Flow Index* del material compòsit en comparació amb la matriu híbrida, ha sigut necessari augmentar la temperatura d'operació de la impressora. La impressió del material s'ha dut a terme eficaçment, atès que el filament no ha trencat tot i disposar d'un 20% de fibres. Els resultats es poden apreciar a la següent figura:



*Figura 117: Cub imprès en 3D a partir de material compòsit de matriu híbrida 60%PLA+40%PCL amb reforç fibrós del 20% de BKHP.*

La peça impresa disposa d'unes dimensions de 19,92x20,12x20,14 mm<sup>3</sup>.

	Error relatiu (%)		
	Llargada	Amplada	Alçada
<b>60%PLA4043D + 40%PCL / 20%BKHP</b>	0,40	0,60	0,70

*Taula 20: : Error produït en la impressió 3D del cub amb el material compòsit.*

Primerament s'observa que l'error produït en el material compòsit és mínim i està a la mateix nivell d'error que el PLA, i molt per sota que el produït per l'híbrid PLA+PCL. Atès que el material compòsit disposava d'un índex de fluïdesa molt menor al de l'híbrid pur, la impressió s'ha realitzat de forma molt més eficient i eficaç que en els anteriors casos. Un cop s'extreia filament del capçal de la impressora, aquesta no es contreia i s'adheria molt millor al llit, repercutint en uns acabats molt més correctes.

## 7 CONCLUSIONS

---

Les principals conclusions del Treball Final de Grau es detallen a continuació:

1. L'híbrid 60%PLA+40%PCL disposa de la millor relació resistència-rigidesa amb valors de resistència a tracció de 40,6 MPa i deformació a esforços màxims del 3,6%, mentre no trenca per sota una elongació del 20%. El 80%PLA+20%PCL és un híbrid massa fràgil per posteriorment addicionar-li fibres, i concedir-li aplicacions d'impressió 3D. L'híbrid 40%PLA+60%PCL tot i disposar d'unes molt bones condicions de rigidesa, les prestacions de resistència mecànica no són suficientment elevades.
2. El Joncryn ADR augmenta la deformació a màxims esforços de l'híbrid 60%PLA+40%PCL un 40%, disminuint la resistència a tracció un 25%. El Joncryn no exerceix la mateixa influència sobre l'híbrid 80%PLA+20%PCL, on la deformació a màxims esforços disminueix un 5% i la resistència a tracció un 17%, provocant una influència negativa quan l'híbrid disposa d'un major contingut de PLA. La deformació de l'híbrid 40%PLA+60%PCL incrementa un 17%, mentre la seva resistència disminueix un 18% en presència de Joncryn.
3. L'addició de fibres BKHP sobre la matriu híbrida 60%PLA+40%PCL comporta un augment del 3,2 % de la resistència a tracció en un 20% de fibres i un 12,87% en un 30% de reforç. En referència al compòsit amb matriu 40%PLA+60%PCL, la resistència a tracció incrementa un 20,5% i un 55% amb un 20% i 30% de reforç respectivament. Les fibres es dispersen millor en matrius amb continguts menors de PLA degut al MFI de l'híbrid, i per aquest motiu el percentatge incrementat és major quan menor és el contingut de PLA.
4. L'addició de Joncryn sobre material compòsit comporta una influència negligible sobre el mateix. Tot i que el Joncryn exerceix una influència notable sobre l'híbrid, un cop s'addicionen fibres aquest actua com un obstacle a les propietats mecàniques del material, atès que no les millora, sinó el contrari.
5. El material compòsit seleccionat ha sigut el 60%PLA+40%PCL amb reforç fibrós del 20%. Tot i que les seves propietats no són les esperades degut a la pobre

- interfase fibra-matriu, s'ha cregut convenient avaluar l'extrusió i impressió 3D d'un material compòsit totalment biodegradable amb reforç del 20% en fibres.
6. Existeix un bon factor d'eficàcia referent al mòdul de Young, amb un valor de 0,65, encara que el mòdul intrínsec no és tant elevat l'obtingut a bibliografia.
  7. La interfase fibra-matriu és molt pobre en el material seleccionat degut a una  $\tau$  (interfase de propagació d'esforços) menor a l'esperada. Addicionalment, les fibres supercrítics, que són les que exerceixen major influència sobre la resistència del material, són minoria, i tanmateix aporten un 80% de la resistència del material compòsit. Per tant, la interfase i dispersió referent a la fibra i la matriu s'ha establert com a problema de major incidència.
  8. Existeix una bona interfase a l'híbrid PLA+PCL degut a la major proximitat dels punts de fusió vistos en els assajos tèrmics. El Joncryl millora la compatibilitat de l'híbrid PLA+PCL i disminueix la cristal·linitat del PLA, provocant una disminució de la rigidesa i la resistència.
  9. La cristal·linitat del PLA quan s'afegeixen fibres al material augmenta, ja que les fibres actuen com a nuclis on les cadenes polimèriques s'ordenen. Degut aquest fet el Joncryl deixa d'exercir influència en el material compòsit, atès que aquest queda inhibat per l'existència de les fibres.
  10. L'extrusió de material compòsit ha resultat eficaçment, amb un diàmetre de filament molt més uniforme i amb menys irregularitats que l'híbrid pur, degut a les diferències de MFI.
  11. La impressió 3D del compòsit extruït s'ha dut a terme de forma efectiva. Els acabats del material compòsit han sigut molt millors que els de l'híbrid, amb error relatiu no superiors al 1%. Conseqüentment s'ha determinat que el material compòsit reforçat amb fibres vegetals és imprimible en 3D amb bona qualitat d'acabats.



## 8 RESUM DEL PRESSUPOST

A continuació s'exposarà un resum del pressupost requerit per la realització del projecte.

### 8.1 INVERSIÓ INICIAL

La inversió inicial tindrà en compte aquells aparells i màquines que han sigut estrictament necessaris per la realització del projecte, i per tant no es tindran en compte aquells equips dels quals ja es disposava. S'estima que el valor final de vida del producte (VFV) és el 10% del valor inicial.

Equip	Preu inicial (€)	VFV (€)
Extrusora	3000	300
Trituradora de fibra	300	30

*Taula 21: Inversió inicial en equips i amortització anual d'aquests*

### 8.2 CÀLCULS NECESSARIS PER LA REALITZACIÓ DEL PRESSUPOST

El cost dels diners (CD) es calcularà com el preu inicial multiplicat per una taxa d'interès (I) que s'ha suposat d'un 2%.

$$CD = \text{Preu inicial} \cdot I$$

*Equació 12: Càlcul dels cost dels diners*

Per calcular el cost de manteniment (CM) s'ha de multiplicar el preu inicial de l'equip per un factor (f) ,que depèn de cada màquina, i per les hores de funcionament. L'equació és la següent:

$$CM = \text{Preu inicial} \cdot E \cdot f$$

*Equació 13: Càlcul del cost de manteniment*

El càlcul corresponent al cost d'operació (CO) s'ha realitzat en base la potència consumida per cada equip (PC), el preu de l'electricitat, i les hores de funcionament de l'equip. El càlcul és el següent:

$$CO = PC \cdot E \cdot \text{Preu electricitat}$$

Equació 14: Càlcul del cost d'operació

Es considera el preu de l'electricitat 0,13 €/kW·h.

Es poden veure els valors de CD, CM i CO a la següent taula:

Equip	Preu inicial (€)	E (h)	CD (€)	CM (€)	PC (kW)	CO (€)
Estufes	1.000	100	-	5	27	351
Balances	500	2	-	0,5	2	0,52
Trituradora de fibra	300	5	6	30	28	18,2
Brabender	20.000	100	-	35	25	325
Molí de ganivetes	3.000	4	-	20	15	7,8
Injectora	30.000	100	-	90	35	455
Equip d'assajos a tracció i flexió	10.000	60	-	12	-	-
Extrusora	3.000	100	60	85	10	130
Cambra climàtica	15.000	1.000	-	20	5,5	715/4 = 178 <sup>5</sup>
Pèndol de Charpy	5.000	10	-	7	-	-
Impressora 3D	2.000	20	-	55	22	57,5
Equip de MFI	1.500	5	-	23	20	13
<b>TOTAL</b>	<b>91.000</b>	<b>1506</b>	<b>-</b>	<b>382</b>	<b>-</b>	<b>1.339,3</b>

Taula 22: Costos corresponents a AH, CD, CM i CO

Tant el preu inicial dels equips com la potència consumida per cada un d'ells han sigut consultats en el departament LEPAMAP, i en el cas que no disposessin d'aquesta informació s'ha recorregut als manuals dels equips per tal d'obtenir la informació. S'observa que en algun equip la potència consumida es aproxima a 0. Aquest fet és

<sup>5</sup> Com que érem quatre persones fent ús al mateix moment de la cambra climàtica, hem dividit el valor de 712 € per quatre, i ens ha donat un resultat de 178 €.

degut al fet que la potència consumida per l'equip era quasi bé insignificant comparada amb els altres aparells. També cal mencionar que alguns dels equips utilitzats per la caracterització completa dels material no s'han inclòs, ja que quasi bé no se'n va fer ús.

## 8.3 MATERIAL

A continuació s'exposarà la quantitat de material utilitzat i el cost que ha suposat.

Material	Quantitat (kg)	Preu unitari (€/kg)	Cost total (€)
PLA	10	5	50
PCL	8	5	40
Joncryl	1	6	6
Fibres BKHP	8	- <sup>6</sup>	-
TOTAL			96

Taula 23: Quantitat, preu unitari i cost total del material utilitzat

## 8.4 MÀ D'OBRA

A continuació es veuran els costos de mà d'obra derivats del projecte. S'inclouran les hores realitzades per cada persona que ha intervingut en el projecte i el cost total de mà d'obra extret del programari *Microsoft Project* a l'apartat de Planificació del projecte.

Treballador	Cost per hora (€/h)	Hores (h)	Cost total (€)
Enginyer químic	8	445,5	3564
Director del projecte	10	50	500
Supervisor	10	6	60
Tècnic	8	102,5	820
TOTAL			4944

Taula 24: Cost de mà d'obra

El cost total invertit en mà d'obra és 4944 €.

---

<sup>6</sup> El cost de les fibres és nul ja que aquestes provenen del mateix departament LEPAMAP en el qual es realitzava el projecte.

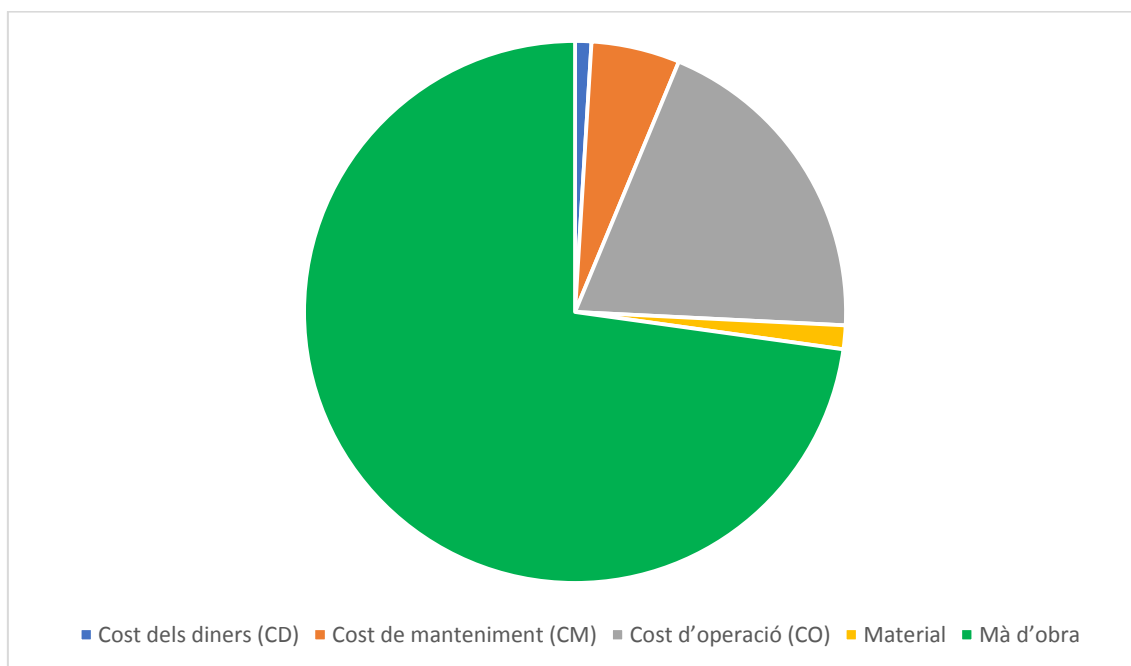
## 8.5 COST TOTAL DEL PROJECTE

Per finalitzar el resum del pressupost, es mostraran en una taula els costos provinents de totes les partides.

Concepte	Cost (€)
Cost dels diners (CD)	66
Cost de manteniment (CM)	359
Cost d'operació (CO)	1.326,3
Material	96
Mà d'obra	4.944
<b>TOTAL</b>	<b>6.791,3 €</b>

*Taula 25: Costos provinent de totes les partides del projecte*

Per tant, es pot veure que el projecte ha significat un cost de 6.791,3 €. Per tal d'exemplificar millor els resultats s'il·lustraran en un diagrama de sectors per tal d'apreciar-los millor.



*Figura 118: Resum dels pressupostos del projecte en un gràfic de sectors*

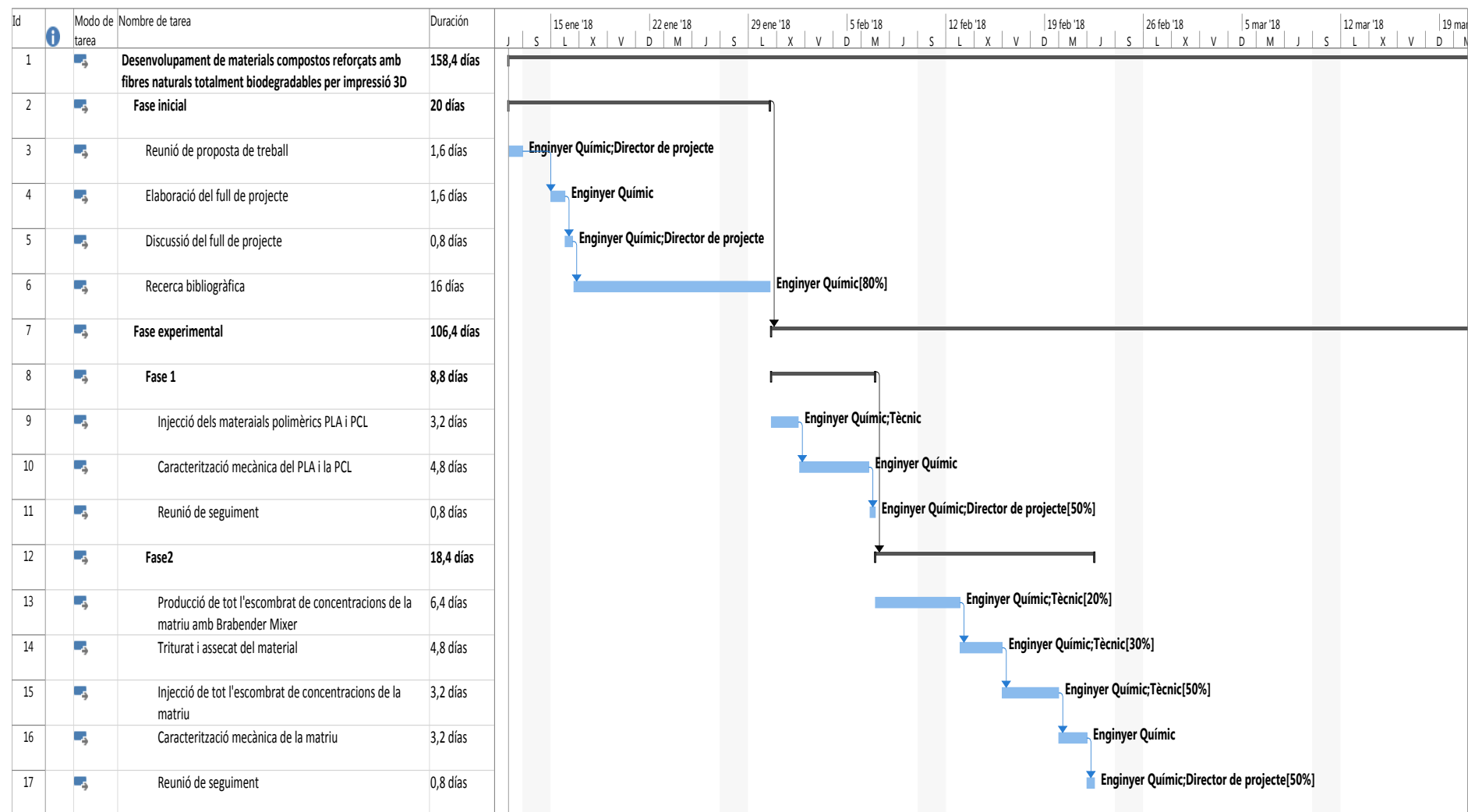
Es pot veure que la mà d'obra ocupa en major part els pressupostos.

## 9 PLANIFICACIÓ DEL PROJECTE

---

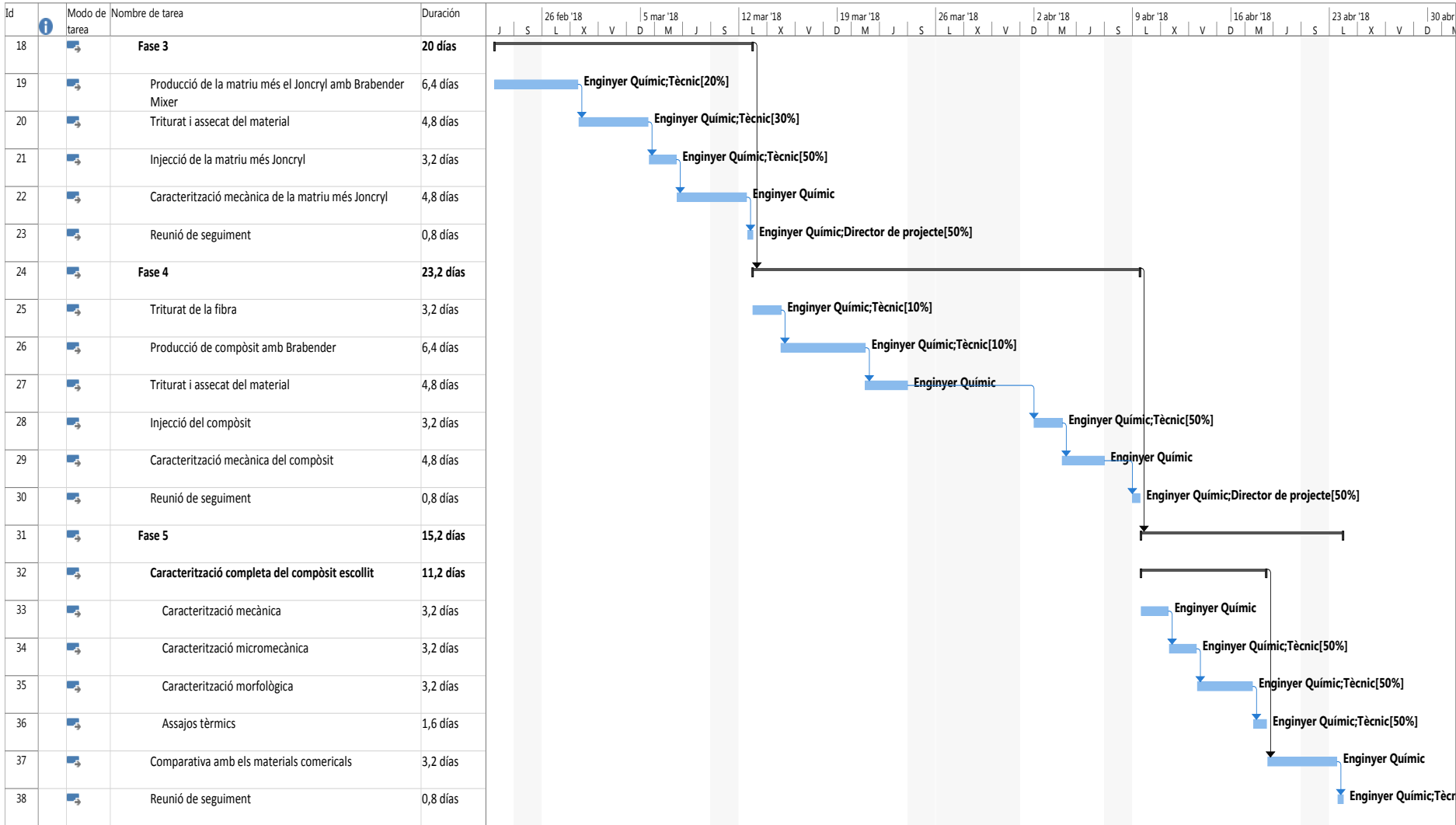
En aquest apartat s'estructurarà i s'exposarà la planificació que s'ha portat a terme durant el projecte. Per tal de realitzar aquest apartat es farà ús del programari de Microsoft Project realitzat un Diagrama de Gantt. En aquest s'ha tingut en compte els dies festius, la capacitat dels recursos, la taxa per hora de cada recurs, l'ordre cronològic dels fets i la durada de les tasques. Es pot observar la planificació en les següents il·lustracions.

*Desenvolupament de materials compostos reforçats amb fibres naturals totalment biodegradables per impressió 3D*



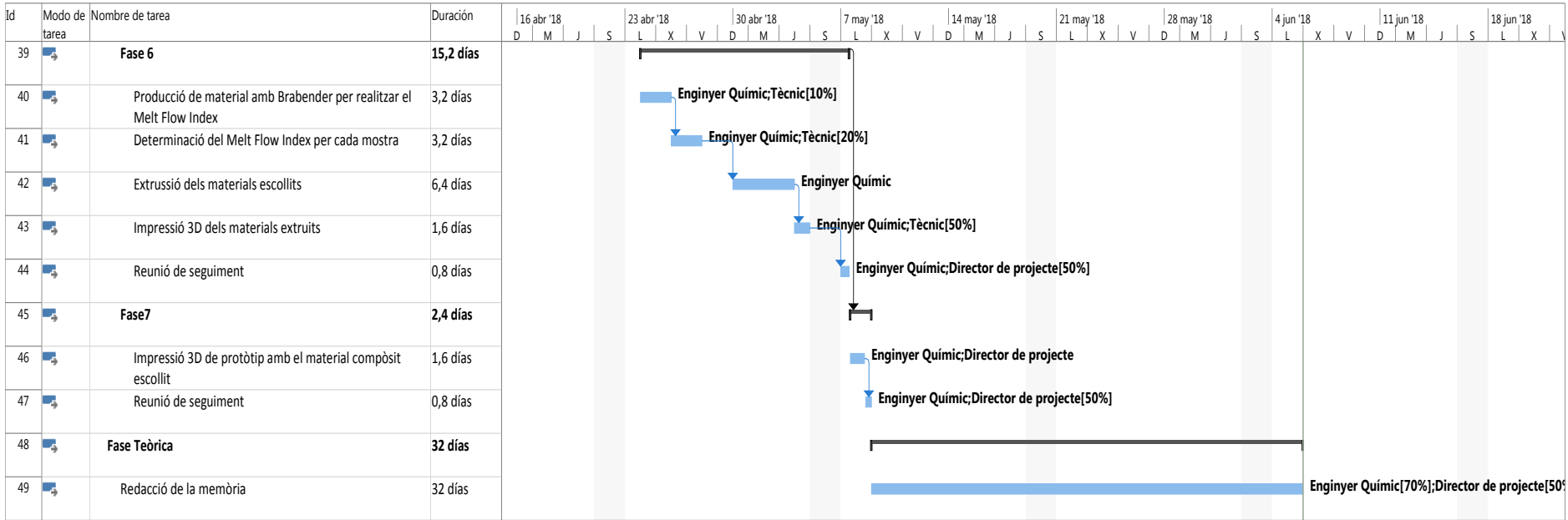
*Figura 119: Diagrama de Gantt 1 referent a la fase inicial del projecte, i la fase 1 i 2 de la part experimental.*

## *Desenvolupament de materials compostos reforçats amb fibres naturals totalment biodegradables per impressió 3D*



*Figura 120: Diagrama de Gantt 2 referent a la fase 3, 4 i 5 de la part experimental*

*Desenvolupament de materials compostos reforçats amb fibres naturals totalment biodegradables per impressió 3D*



*Figura 121: Diagrama de Gantt 3 referent a la fase 6 i 7 de la part experimental i la fase teòrica*



## 10 BIBLIOGRAFIA

---

- A. Kelly & W.R.Tyson. (1965). Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(6), 329 - 338. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022509665900359>
- A. Serrano et al. (2013). Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites. *ElSevier*, 50, 232 - 238. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836813000735>
- Andreas Gebhardt. (2016). Understanding Additive Manufacturing. *Hanser*, 1(3-4), 12.
- ASTM International. (2000). Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing.
- Atika Oudia et al. (2007). Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp. *ElSevier*, 78(2), 233-242.
- Atom. (2015). Tecnología de los Plásticos. *Tecnología de los Plásticos*.
- Avérous, L. (2008). Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. *Science Direct*, 21(Composites), 450. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080453163000211>
- Badiola, G. B. (2017). *Materiales compuestos poliméricos*.
- Basf. (2006). Joncryl Adr-4380.
- Bénédicte Lepoittevin et al. (2002). Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *ElSevier*, 43(14), 4017-4023.
- Brydson, J. (2015). *Plastics Materials* (Seventh ed). (S.I.): Butterworth Heineman. Repéré à [https://books.google.es/books?hl=ca&lr=&id=OlGSAEZYmmoC&oi=fnd&pg=PP1&dq=PLASTICS+DEMAND+IN+THE+WORLD&ots=CHF-c9-ZMq&sig=X75\\_KDIcRCNdfmrYdu3KQKr3tlQ#v=onepage&q=publisher&f=false](https://books.google.es/books?hl=ca&lr=&id=OlGSAEZYmmoC&oi=fnd&pg=PP1&dq=PLASTICS+DEMAND+IN+THE+WORLD&ots=CHF-c9-ZMq&sig=X75_KDIcRCNdfmrYdu3KQKr3tlQ#v=onepage&q=publisher&f=false)
- C. L. Simo et al. (2010). Mechanical Properties of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Poly(lactic acid) Blends. *Wiley interscience*, 112(345), 8.
- C.R. di Franco et al. (2010). Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. *ElSevier*, 86(1), 95-103.
- Carolina Gracia Villegas et al. (2011). *ESTADO DEL ARTE DE LA BIOIMPRESIÓN 3D*.
- Charles Harris et al. (2007). Mechanical and structural characterisation of completely degradable polylactic acid/calcium phosphate glass scaffolds. *ElSevier*, 28(30), 4429 - 4438. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014296120700508X>

- Costas Velis. (2016). *Global recycling markets: plastic waste*.
- COTEC. (2015). *DOCUMENTOS COTEC SOBRE OPORTUNIDADES TECNOLÓGICAS - Fabricación aditiva*.
- Cox, H. L. (1952). *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. British Journal of Applied Physic.* (S.I.): (s.n.). Repéré à <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0508-3443/3/3/302/meta>
- Cruz, D. M. G. (2010). *Materiales macroporosos biodegradables basados en quitosano para la ingeniería tisular*. Universidad de Valencia.
- D.S. Rosa et al. (2005). Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(3-caprolactone) with starches. *ElSevier*, 24(6), 756-761.
- Delgado-Aguilar, M. (2018). *Adecuación de Procesos de Producción de Nanofibras de Celulosa a su Aplicación Final: Fit-For-Purpose Philosophy*.
- Donald Garlotta. (2011). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- EcuRed. (2012). Celulosa. Repéré à <https://www.ecured.cu/Celulosa>
- European comission. (2015). *A EUROPEAN STRATEGY FOR PLASTICS IN A CIRCULAR ECONOMY*.
- F. X. Espinach et al. (2017). Mechanical and micromechanical tensile strength of eucalyptus bleached fibers reinforced polyoxymethylene composites. *ElSevier*, 116, 333-339.
- Fred W.Billmeyer, J. (2010). *Ciencia de los polimeros* (First). (S.I.) : Wiley\_interscience. Repéré à <https://books.google.es/books?hl=ca&lr=&id=vL9QrpOKsQcC&oi=fnd&pg=PA1&dq=propiedades+de+los+polimeros&ots=yxLucftqEn&sig=HDVwg4uAKbeHP4wfivAOldpkbLc#v=onepage&q=editor&f=false>
- Gabriele Perego et al. (2006). Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 37-43. Repéré à [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960103\)59:1%3C37::AID-APP6%3E3.0.CO;2-N](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1%3C37::AID-APP6%3E3.0.CO;2-N)
- Garcia, L. A. G. (2016). *Evaluación de las propiedades de materiales compuestos fabricados a partir de fibras semiquímicas de Leucaena collinsii y polipropileno*. UdG.
- González, S., & Ariel, E. (2016). *Diseño , caracterización y comportamiento en servicio de materiales basados en ácido poliláctico ( PLA ) con potencial utilidad en el empaquetado de alimentos*. Leganes. Repéré à <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/23514>
- GwanPark, T. (2000). Degradation of poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres: effect of copolymer composition. *ElSevier*, 16(15), 5. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014296129593575X>

- Hae Yong Kweon et al. (2003). A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. *ElSevier*, 24(5), 801-808.
- Heidi Peltola et al. (2014). Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. *ElSevier*, 61, 13 - 22. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X14000335>
- Hiroshi Fukuda & Kozo Kawata. (1974). On Young's modulus of short fibre composites. *Fibre Science and Technology*, 7(3), 207 - 222. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0015056874900189>
- Hirsch, T. J. (1962). *Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate*. *Journal of American Concrete Institute* (Vol. 59). (S.I.) : (s.n.). Repéré à <https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal/m/details/id/7924>
- Hod Lipson. (2013). *The new world of 3D printing*. (S.I.) : John Wiley & Sons, Inc.
- International, A. (1995a). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- International, A. (1995b). Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- International, I. (2010). Plastics — Determination of Charpy impact properties —.
- J. C. Halpin Affdl & J. L. Kardos. (1976). The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering & Science*, 16(5). Repéré à <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760160512>
- Jeffrey W. Stansbury. (2015). 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *demajournal*, 32(1), 10.
- Joan pere López et al. (2012). Analysis of the tensile modulus of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers. *dugidocs*, 7(1), 1310-1323. Repéré à <https://dugi-doc.udg.edu/handle/10256/7588>
- Jose M.Ferri et al. (2016). Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends. *Wiley interscience*, 10.
- Krenchel, H. (1964). *Fibre reinforcement*. (S.I.) : (s.n.). Repéré à <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300590965>
- L.Averous et al. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *ElSevier*, 41(11), 4157-4167.
- Leonard, R. K. K. E. G. M. A. F. H. F. (2015). Biodegradable poly(lactic acid) polymers. *Wiley Online Library*, 1(Biodegradable poly(lactic acid) polymers), 5.
- Liliane Cardoso Arruda et al. (2015). Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *ElSevier*, 43, 27 - 37. Repéré à

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294181500029X>
- Liliane CardosoArruda. (2015). Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *ElSevier*, 43, 27-37.
- M.E. Broz et al. (2008). Structure and mechanical properties of poly(d,l-lactic acid)/poly(ε-caprolactone) blends. *ElSevier*, 24(23), 4181-4190.
- M.F. Maitz. (2015). Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *ElSevier*, 1(3), 161 - 176. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405451815000434>
- Manuel Rodríguez Monteagudo. (2014). *EVALUACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POR INYECCIÓN A PARTIR DE FIBRAS PROCEDENTES DE LA BIOMASA DE MAIZ (ZEA MAYS L.) Y POLIPROPILENO*. Universitat de Girona.
- Manuel Zahera. (2012). *LA FABRICACIÓN ADITIVA, TECNOLOGÍA AVANZADA PARA EL DISEÑO Y DESARROLLO DE PRODUCTOS*.
- Maria Laura Ortiz Hernandex. (2014). El imapcto de los plasticos en el ambiente. *La jornada ecologica*.
- Marius Murariu et al. (2016). PLA composites: From production to properties. *ElSevier*, 107, 17 - 46. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X16301028>
- Materialise. (2015). Modelado por deposición fundida (FDM). *materialise*.
- Mora, W. J. (2013). DEVELOPMENT OF BIOCOMPOSITES MATERIALS REINFORCED WITH COLOMBIAN'S NATURAL FIBERS. *REVISTA AMBIENTAL*, 7.
- N.C. Loureiro et al. (2014). Development of polyhydroxyalkanoates/poly(lactic acid) composites reinforced with cellulosic fibers. *El Sevier*, 60, 603-611. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836814000031>
- Naqi Najafi. (2015). Mechanical and morphological properties of injection molded linear and branched-poly(lactide (PLA) nanocomposite foams. *ElSevier2*, 73, 455-465.
- Patrizia Cinelli et al. (2016). Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7(2), 1-4.
- Plabs 3D. (2014). *Reciclaje materiales 3D*. Repéré à <https://recicla3dplabs.wordpress.com/2014/09/26/tecnologia-de-modelado-por-deposicion-fundida-fdm/>
- Plastics Europe. (2017). Plastics - The facts 2017. *PlasticsEurope*. Repéré à [https://www.plasticseurope.org/application/files/2415/1689/2630/2017plastics\\_the\\_facts.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/2415/1689/2630/2017plastics_the_facts.pdf)
- Press, P. (2010). *Polymer science and technology* (First). (S.I.) : Plenum Press, London. Repéré à

- [https://books.google.es/books?hl=ca&lr=&id=L6HqBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=polymers+environmental+problems&ots=KMOywwRCm&sig=ThbbSN6yS6MeP0WTneY\\_ihHcmoc#v=onepage&q=polymers environmental problems&f=false](https://books.google.es/books?hl=ca&lr=&id=L6HqBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=polymers+environmental+problems&ots=KMOywwRCm&sig=ThbbSN6yS6MeP0WTneY_ihHcmoc#v=onepage&q=polymers environmental problems&f=false)
- Química, A. a la. (2014). Clasificación de los polímeros. *Adicción a la química*. Repéré à <https://adiccionalaquimica.wordpress.com/2012/04/02/clasificacion-de-los-polimeros/>
- Red Sostenible. (2010). Soluciones para los residuos plásticos. *Red Sostenible*. Repéré à <http://www.sostenibleycreativa.org/la-red/easyblog/entry/opinion/c2-bfsoluciones-para-los-residuos-plasticos>
- Rubio, A. L. (2015). Biopolímeros: los plásticos del futuro. *20minutos*.
- S.C. Tjong et al. (2000). Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends. *Science Direct*, 36(1), 123-129.
- S. Iannace et al. (2000). Physical characterization of incompatible blends of polymethylmethacrylate and polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 2691 - 2704. Repéré à <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.1990.070411116>
- ScienceLab. (2005). TECHNICAL AND SAFETY DATA SHEET - Methylene chloride. Repéré à <https://wcam.engr.wisc.edu/Public/Safety/MSDS/Dichloromethane.pdf>
- Stupeneng, F. (2011). Materiales y materias primas. *Guía Didáctica*, 10, 27. Repéré à <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/materiales-compuestos.pdf>
- T. Y. Qiu et al. (2016). Testing, characterization and modelling of mechanical behaviour of poly (lactic-acid) and poly (butylene succinate) blends. *Download PDF Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes*, 2(7), 1-11.
- Tarrés Farrés, J. A. (2017). Endo- $\beta$ -1,4-glucanasa para la fabricación de micro/nanocelulosa: propiedades y aplicaciones. *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. Repéré à <http://www.tdx.cat/handle/10803/456211>
- TEXTOS CIENTÍFICOS. (2015). Ácido poliláctico (PLA). *First*.
- Torres, M. (2013). *Pulpaje Kraft con trozas de eucalipto* (Thrid). (S.I.) : Bosque.
- UNAM. (2010). *Importancia de los polímeros*.
- Uniovi. (2016). *MATERIALES POLIMÉRICOS Y COMPUESTOS*.
- United Nations. (2015). Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. *SUSTAINABLE DEVELOPMENT KNOWLEDGE PLATFORM*.
- Valero, M. F. (2013). BIOPOLÍMEROS: AVANCES Y PERSPECTIVAS. *bdigital*, 80(Biopolymers), 10. Repéré à <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/20642/45329>
- Velde, K. de. (2005). Biopolymers: overview of several properties and consequences

- on their applications. *ElSevier*, 21(4), 9.
- Wolfgang Johann Fischer et al. (2017). Pulp Fines—Characterization, Sheet Formation, and Comparison to Microfibrillated Cellulose. *polymers*, 9(366), 1-12.
- Works, N. (2014). *Ingeo<sup>TM</sup> Biopolymer 4043D Technical Data Sheet*.
- X.Cao et al. (2013). DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends. *ElSevier*, 406(1-2), 115-127.
- Xin Wang et al. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *ElSevier, Composites*(110), 442-458.
- Yodyhong Baimark et al. (2015). Influence of chain extender on thermal properties and melt flow index of stereocomplex PLA. *El Sevier*, 45, 52-57.
- Yongjin Li et al. (2009). Improvement in toughness of poly(l-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer (ABS): Morphology and properties. *ScienceDirect2009*, 45(3), 738-746.
- Zhaobin Tang et al. (2011). The Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polylactic Acid in the Presence of a Crystal Nucleating Agent. *Wiley Periodicals, Inc.*, 125, 1108-1115.

## 11 ANNEXOS

### 11.1 ANNEXOS A: TAULA DE MOSTRES

#### 11.1.1 Nomenclatura de les composicions de les mostres expressades

Per tal d'anomenar els percentatges i composicions de cada un dels materials i mescles que es preparen, cal saber com s'expressarà la seva nomenclatura. Com és conegut, es disposa dels materials polimèrics (matriu híbrida), les fibres (reforç), i el Joncryn (additiu). Els percentatges pes/pes s'expressaran de la següent manera.

**Matriu híbrida:** El percentatge de PLA i PCL vindran donats sobre el total de la matriu híbrida, no sobre el total del material compòsit, pel qual la seva suma sempre serà del 100%. En el cas que només es disposi d'un material que contingui polímer (híbrid), el percentatge de PLA+PCL serà el mateix per l'híbrid que pel material sencer.

**Joncryn:** El percentatge de Joncryn s'afegirà sobre la suma de matriu híbrida+reforç. D'aquesta manera, si es disposa de 100g de matriu + fibra i es vol un 3% de Joncryn, el que s'haurà de realitzar és el 3% de 100g, que són 3g, i afegir-lo sobre aquests 100g, realitzant un total de material de 103g.

**Fibra:** El percentatge de fibra vindrà donat sobre el global de matriu + fibra. Per tant si es disposa d'un compòsit de 100g amb 30% de fibra, això voldrà dir que el material està compostat per 30g de fibra més 70g de matriu d'una composició determinada.

#### Exemple:

Mostra	% Mescla			
	% Matriu		Joncryn (%)	BKHP (%)
	PLA (%)	PCL (%)		
M17	60	40	3	30

*Taula 26: Exemple demostratiu de la expressió de % en les taules*

Per preparar 100g d'aquest compòsit es necessitaran primer 30g de fibra BKHP, i per tant 70g de matriu híbrida. D'aquests 70g de matriu híbrida, un 60% serà de PLA, 42g, i un 40% serà de PCL, 28g. A partir d'aquí s'afegiran 3g de Joncryn fent un total de mescla de 103 g. Resumint: 30g de fibra, 42 g de PLA, 28 g de PCL i 3g de Joncryn.

### 11.1.2 Taula de mostres

A continuació es mostraran totes les mostres analitzades durant el projecte.

Mostra	% Matriu		% Joncryl	% BKHP
	%PLA	%PCL		
M1	100	0	0	0
M2	95	5	0	0
M3	90	10	0	0
M4	85	15	0	0
M5	80	20	0	0
M6	60	40	0	0
M7	40	60	0	0
M8	20	80	0	0
M9	0	100	0	0
M10	80	20	1,5	0
M11	80	20	3	0
M12	60	40	1,5	0
M13	60	40	3	0
M14	40	60	1,5	0
M15	40	60	3	0
M16	60	40	0	30
M17	60	40	3	30
M18	60	40	0	20
M19	60	40	3	20
M20	40	60	0	30
M21	40	60	3	30
M22	40	60	0	20
M23	40	60	3	20

*Taula 27: Taula de mostres analitzades amb les respectives composicions*



## 11.2 ANNEXOS B: CONDICIONS OPERACIONALS DELS EQUIPS

### 11.2.1 Condicions operacionals de la injectora

Les variables de la injectora són:

Pressió (bar): Pressió d'injecció del material al motlle, T1 (°C): Temperatura a l'entrada de material granulat, T2, T3, T4 (°C): Temperatures al tronc de la injectora, T5 (°C): Temperatura a la broqueta de sortida del material fos, Volum injectat (cc) i Temps d'injecció (s).

Mostra	% Mescla			Condicions operacionals de la injectora							
	% Matriu		Joncryl (%)	Pressió (bar)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	Volum injectat(cc)	Temps d'injecció (s)
	PLA (%)	PCL (%)									
M1	100	0	0	500	170	180	185	185	190	27,5	20
M2	95	5	0	500	170	180	185	185	190	27,5	20
M3	90	10	0	500	170	180	185	185	190	27,5	20
M4	85	15	0	450	170	180	185	185	190	27,5	20
M5	80	20	0	430	170	180	185	185	190	27,5	20
M6	60	40	0	350	170	180	185	185	190	27,5	30
M7	40	60	0	330	170	180	180	185	185	28,5	30
M8	20	80	0	300	170	175	175	180	180	28,5	50
M9	0	100	0	350	140	130	130	140	140	28	50

*Taula 28: Condicions operacionals de la injectora per la matriu*

Mostra	% Mescla			Condicions operacionals de la injectora							
	% Matriu		Joncryl (%)	Pressió (bar)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	Volum injectat(cc)	Temps d'injecció (s)
	PLA (%)	PCL (%)									
M10	80	20	1,5	530	170	180	185	185	190	28,5	20
M11	80	20	3	600	170	180	185	185	190	28,6	20
M12	60	40	1,5	500	170	180	180	185	185	28,6	40
M13	60	40	3	500	170	180	180	185	185	28,6	40
M14	40	60	1,5	410	170	180	180	185	185	28,5	40
M15	40	60	3	450	170	180	180	185	185	28,5	40

*Taula 29: Condicions operacionals de la injectora per la matriu més Joncryl*

Mostra	% Mescla				Condicions operacionals de la injectora							
	% Matriu		Joncryl (%)	BKHP (%)	Pressió (bar)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	Volum injectat(cc)	Temps d'injecció (s)
	PLA (%)	PCL (%)										
M16	60	40	0	30	680	180	185	190	190	190	28,2	30
M17	60	40	3	30	600	180	185	190	190	190	28,5	30
M18	60	40	0	30	520	180	185	190	190	190	27,5	30
M19	60	40	3	30	700	180	185	190	190	190	28,2	30
M20	40	60	0	20	530	175	180	185	185	190	27,3	35
M21	40	60	3	20	570	175	180	185	185	190	27,5	45
M22	40	60	0	20	570	175	180	185	185	190	27,8	45
M23	40	60	3	20	570	175	180	185	185	190	27,8	45

*Taula 30: Condicions operacional de la injectora pel material compost*

### 11.2.2 Condicions operacionals de l'extrusora

Les variables de l'extrusora són:

T1, T2, T3, i T4 (°C): Temperatures del tronc de l'extrusora, v (rpm): Velocitat de rotació de la bobina, FFS (%): Potència del ventilador.

Mostres	% Mescla				Condicions operacionals de l'extrusora					
	% Matriu		Joncryl (%)	BKHP (%)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	V (rpm)	FFS (%)
	PLA (%)	PCL (%)								
<b>M1</b>	100	0	0	0	180	190	185	170	5	70
<b>M6</b>	60	40	0	0	175	185	180	170	5	100
<b>M17</b>	60	40	3	0	175	185	180	170	5	100
<b>M7</b>	40	60	0	0	150	165	175	165	4,6	100
<b>M19</b>	40	60	3	0	150	165	175	165	4,3	100
<b>M18</b>	60	40	0	20	190	190	195	195	7	70
<b>M19</b>	60	40	3	20	190	190	195	195	7	70
<b>M22</b>	40	60	0	20	190	190	190	195	7	70
<b>M23</b>	40	60	3	20	190	190	190	195	7	70

*Taula 31: Condicions operacionals de l'extrusora*

### 11.2.3 Condicions operacionals de la Impressora 3D

Els paràmetres a controlar per poder realitzar les impressions 3D de cada material de manera adequada són:

Temperatura de l'extrusor, Temperatura del llit, Distància entre l'extrusor i el llit, Velocitat d'impressió al perímetre de la peça i la velocitat d'impressió a l'interior de la peça. El diàmetre del fil imprès ve determinat per la geometria de l'extrusor i és de 0,3 mm.

Mostres	% Mescla				Condicions operacionals de l'extrusora					
	% Matriu		Joncryl (%)	BKHP (%)	T. extrusor (°C)	T. llit <sup>7</sup> (°C)	Distància extrusor-llit <sup>8</sup> (mm)	Velocitat d'impressió del perímetre (mm/s)	Velocitat d'impressió de l'interior (mm/s)	Diàmetre del fil imprès (mm)
	PLA (%)	PCL (%)								
M1	100	0	0	0	220	T.ambient	0,3	20	60	0,3
M6	60	40	0	0	210	T.ambient	0,2	20	20	0,3
M7	40	60	0	0	210	T.ambient	0,2	20	20	0,3
M18	60	40	0	20	230	T.ambient	0,3	20	20	0,3

*Taula 32: Condicions operacionals de la impressora 3D.*

<sup>7</sup> El llit estava a temperatura ambient ja que estava calefactat.

<sup>8</sup> En funció del material la distància de l'extrusor i el llit era importantíssima de cara als acabats de la peça

## 11.3 ANNEXOS C: ASSAJOS MECÀNICS

A continuació s'exposaran totes les taules que recullen les dades dels assajos mecànics que duts a terme, ja siguin a tracció, a flexió i/o a impacte amb les respectives desviacions.

Mostra	% Matriu		$E_t^m$ (Gpa)	Desv.	$\sigma_t^m$ (Mpa)	Desv.	$\epsilon_t^m$ max (%)	Desv.	$\epsilon_t^m$ ruptura (%)	Desv.
	%PLA	%PCL								
M1	100	0	3,821	0,109	63,13	1,407	3,27	0,071	3,681	0,031
M2	95	5	3,701	0,089	59,22	0,695	3,634	0,018	3,983	0,103
M3	90	10	3,602	0,0899	58,38	0,68	3,642	0,026	9,826	1,652
M4	85	15	3,376	0,0202	53,39	0,589	3,501	0,028	10,07	1,895
M5	80	20	3,323	0,0445	52,51	0,882	3,439	0,097	15,32	2,137
M6	60	40	2,555	0,0230	40,62	0,75	3,438	0,064	No trenca	No trenca
M7	40	60	1,34	0,0324	24,93	0,37	7,556	0,374	No trenca	No trenca
M8	20	80	0,804	0,0124	19,95	0,069	10,39	0,016	No trenca	No trenca
M9	0	100	0,5657	0,027	18,25	0,246	12,65	0,123	No trenca	No trenca

*Taula 33: Resultats dels assajos a tracció de la matriu*

Mostra	% Matriu		$E_f^m$ (Mpa)	Desv.	$\sigma_f^m$ (Mpa)	Desv.	$\epsilon_f^m$ max. (mm)	Desv.	$\epsilon_f^m$ ruptura (mm)	Desv.
	%PLA	%PCL								
<b>M1</b>	100	0	3445	1218	113,2	2,36	6,952	0,088	Trenca	Trenca
<b>M2</b>	95	5	2842	54	102,4	1,484	6,812	0,062	No trenca	No trenca
<b>M3</b>	90	10	2834	137,5	98,47	2,65	6,732	0,088	No trenca	No trenca
<b>M4</b>	85	15	2797	178,6	94,34	1,32	6,203	0,218	No trenca	No trenca
<b>M5</b>	80	20	2690	56,1	86,49	0,569	6,193	0,113	No trenca	No trenca
<b>M6</b>	60	40	1995	128	65,54	1,997	6,751	0,343	No trenca	No trenca
<b>M7</b>	40	60	1148	61,24	38,51	0,793	10,25	0,569	No trenca	No trenca
<b>M8</b>	20	80	648,5	32,7	27,71	0,417	10,54	0,328	No trenca	No trenca
<b>M9</b>	0	100	342	53,2	20,23	0,66	11,941	0,048	No trenca	No trenca

*Taula 34: Resultats dels assajos a flexió de la matriu*

Mostra	% Matriu		I. amb entalla (kJ/m2)	I. sense entalla (kJ/m2)
	%PLA	%PCL		
<b>M1</b>	100	0	2,8858	20,537
<b>M2</b>	95	5	2,95925	21,253
<b>M3</b>	90	10	2,9675	24,321
<b>M4</b>	85	15	3,1765	25,151
<b>M5</b>	80	20	5,735	25,991
<b>M6</b>	60	40	6,583	No trenca
<b>M7</b>	40	60	11,563	No trenca
<b>M8</b>	20	80	24,325	No trenca
<b>M9</b>	0	100	33,253	No trenca

*Taula 35: Resultats dels assajos d'impacte de la matriu*

Mostra	% Matriu		% Joncryn	$E_t^m$ (Gpa)	Desv.	$\sigma_t^m$ (Mpa)	Desv.	$\epsilon_t^m$ max (%)	Desv.	$\epsilon_t^m$ ruptura (%)	Desv.
	%PLA	%PCL									
M10	80	20	1,5	3,141	0,06526	43,9	0,648	3,317	0,071	No trenca	No trenca
M11	80	20	3	3,083	0,00597	43,66	1,117	3,267	0,047	No trenca	No trenca
M12	60	40	1,5	2,085	0,04488	31,23	0,599	4,821	0,231	No trenca	No trenca
M13	60	40	3	2,067	0,01169	30,61	0,381	4,835	0,198	No trenca	No trenca
M14	40	60	1,5	1,061	0,01868	20,42	0,141	8,637	0,332	No trenca	No trenca
M15	40	60	3	1,094	0,01396	20,392	0,211	8,821	0,123	No trenca	No trenca

*Taula 36: Resultats dels assajos a tracció de la matriu +Joncryn ADR*

Mostra	% Matriu		% Joncryn	$E_f^m$ (Mpa)	Desv.	$\sigma_f^m$ (Mpa)	Desv.	$\epsilon_f^m$ max. (mm)	Desv.	$\epsilon_f^m$ ruptura (mm)	Desv.
	%PLA	%PCL									
M10	80	20	1,5	2542	31,04	70,6	0,253	6,72	0,006	No trenca	No trenca
M11	80	20	3	2318	194,4	72,05	1,835	7,011	0,173	No trenca	No trenca
M12	60	40	1,5	1625	49,34	51,32	1,001	8,199	0,28	No trenca	No trenca
M13	60	40	3	1603	58,59	50,98	0,549	8,375	0,42	No trenca	No trenca
M14	40	60	1,5	781	15,27	30,56	0,818	10,47	0,209	No trenca	No trenca
M15	40	60	3	779,2	104,1	29,71	1,402	10,55	0,279	No trenca	No trenca

*Taula 37: Resultats dels assajos a flexió de la matriu +Joncryn ADR*



Mostra	% Matriu		% Joncryl	I. amb entalla (kJ/m <sup>2</sup> )	I. sense entalla (kJ/m <sup>2</sup> )
	%PLA	%PCL			
<b>M10</b>	80	20	1,5	7,233	No trenca
<b>M11</b>	80	20	3	8,032	No trenca
<b>M12</b>	60	40	1,5	8,083	No trenca
<b>M13</b>	60	40	3	10,849	No trenca
<b>M14</b>	40	60	1,5	12,862	No trenca
<b>M15</b>	40	60	3	13,952	No trenca

*Taula 38: Resultats dels assajos a impacte de de la matriu + Joncryl ADR*

Mostra	% Matriu		% Joncryn	% BKHP	$E_t^c$ (Gpa)	Desv.	$\sigma_t^c$ (Mpa)	Desv.	$\epsilon_t^c$ max (%)	Desv.	$\epsilon_t^c$ ruptura (%)	Desv.
	%PLA	%PCL										
<b>M16</b>	60	40	0	30	4,57	0,02932	45,85	0,593	4,281	0,667	4,344	0,667
<b>M17</b>	60	40	3	30	4,482	0,08595	44,56	1,244	4,245	0,571	4,294	0,601
<b>M18</b>	60	40	0	20	3,363	0,06698	41,89	0,283	4,835	0,437	5,137	0,478
<b>M19</b>	60	40	3	20	3,335	0,0588	37,39	0,301	6,301	0,125	7,397	0,366
<b>M20</b>	40	60	0	30	3,634	0,022	39,13	0,393	5,668	0,521	5,779	0,583
<b>M21</b>	40	60	3	30	3,552	0,04782	39,68	0,145	4,663	0,146	4,694	0,143
<b>M22</b>	40	60	0	20	2,29	0,03053	30,13	0,569	7,643	1,11	8,541	1,721
<b>M23</b>	40	60	3	20	2,31	0,0453	30,58	1,351	5,696	0,613	5,754	0,615

*Taula 39: Resultats dels assajos a tracció del material compòsit*

Mostra	% Matriu		% Joncryl	% BKHP	$E_f^c$ (Mpa)	Desv.	$\sigma_f^c$ (Mpa)	Desv.	$\epsilon_f^c$ max (mm)	Desv.	$\epsilon_f^c$ rotura (mm)	Desv.
	%PLA	%PCL										
<b>M16</b>	60	40	0	30	3729	246,9	81,14	0,774	7,848	0,362	9,708	0,407
<b>M17</b>	60	40	3	30	3485	297,1	77,67	0,442	7,302	0,34	7,838	0,505
<b>M18</b>	60	40	0	20	2488	115,4	65,77	1,136	8,17	0,597	18,29	1,307
<b>M19</b>	60	40	3	20	2426	150,7	61,91	2,777	7,978	0,574	14,29	0,345
<b>M20</b>	40	60	0	30	2908	272,9	64,42	0,728	7,944	0,118	9,859	1,098
<b>M21</b>	40	60	3	30	2619	100,9	64,86	0,974	8,316	0,187	9,459	0,651
<b>M22</b>	40	60	0	20	1876	29,23	49,41	0,14	8,886	0,031	17,07	1,321
<b>M23</b>	40	60	3	20	1805	156,2	48,51	1,811	9,114	0,45	18,53	1,875

*Taula 40: Resultats dels assajos a flexió del material compòsit*

Mostra	% Matriu		% Joncryl	% BKHP	I. amb entalla (kJ/m <sup>2</sup> )	I. sense entalla (kJ/m <sup>2</sup> )
	%PLA	%PCL				
<b>M16</b>	60	40	0	30	5,846	33,09
<b>M17</b>	60	40	3	30	5,185	28,525
<b>M18</b>	60	40	0	20	4,921	26,492
<b>M19</b>	60	40	3	20	6,287	32,139
<b>M20</b>	40	60	0	30	6,543	53,215
<b>M21</b>	40	60	3	30	5,756	47,899
<b>M22</b>	40	60	0	20	6,463	34,332
<b>M23</b>	40	60	3	20	5,338	27,631

*Taula 41: Resultats dels assajos a impacte del material compòsit*