

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
INDUSTRIAL DE TERRASSA

**CARACTERITZACIÓ MICROESTRUCTURAL I
MECÀNICA DE COMPÒSITS HDPE/FIBRES
LIGNOCEL·LULÒSIQUES**

TESI DOCTORAL

Xavier Colom Fajula

AGRAÏMENTS

Voldria expressar el meu més sincer agraïment a totes aquelles persones que al llarg d'aquests anys han contribuït, de maneres diverses, a que pogués gaudir de l'estabilitat suficient per dedicar el temps que he necessitat a la realització d'aquesta Tesi, però especialment a les següents persones:

Al Dr. Pere Pagés Figueras i al Dr. Félix Carrasco Alonso directors d'aquesta Tesi, pels consells que he rebut, pel seus constants ajuts en les diferents tasques de preparació d'aquesta Tesi i per la predisposició que han mostrat i que ha fet possible un marc idoni per la realització d'aquest treball.

Donar les gràcies als meus companys del grup de recerca i del laboratori de polímers: Fernando González, Xavier Cañavate, M.J.Lis, Joaquim Pérez, Francesc Nogués, Fernando Carrillo i Francesc Andreu pel seu ajut manifestat de forma molt particular per cada un d'ells així com per el companyerisme i amistat que en tot moment m'han demostrat.

Al Dr. Joan Saurina del Departament d'Enginyeria Industrial de la Universitat de Girona, pel seu ajut en l'anàlisi tèrmica i pels seus consells dins d'aquesta àrea. Tanmateix també voldria agrair la col·laboració del Servei de Microscòpia de la Universitat de Girona i en especial a Jordi Blavia.

Gràcies també a la meva família, a la meva dona Núria per demostrar-me en tot moment recolzament, comprensió i saber motivar-me per tirar endavant, a la meva filla Anna i als meus pares sense l'ajut dels quals mai hauria arribat on soc.

RESUM

A partir de polietilè d'alta densitat i de fibres lignocel·lulòsiques provinents del trèmol (*Populus tremula*) s'han obtingut uns materials amb propietats úniques denominats compòsits. Aquests compòsits, amb un màxim de 40% de fibres lignocel·lulòsiques, han estat tractats i modificats amb diferents agents (silà A-174, i epolè C-18) per millorar la compatibilitat entre la matriu de polietilè i el reforç fibrós.

En una primera etapa les fibres lignocel·lulòsiques han estat pretractades amb cada un dels diferents tipus d'agents d'adhesió utilitzats i comentats prèviament, per seguidament barrejar aquestes fibres amb la proporció corresponent (10,20,30 i 40%) de matriu HDPE.

Una vegada els dos components s'han homogeneïtzat es sotmeten a un procés de molturació per aconseguir, mitjançant compressió, les provetes corresponents. Tanmateix, obtingudes les diferents sèries de provetes halterio, s'han exposat a condicions climàtiques dràstiques (baixa temperatura i fatiga tèrmica, dues característiques significatives de l'hivern canadenc) durant períodes variables de temps (0,15,30,60 i 90 dies).

Per tal de poder avaluar tots i cada un dels paràmetres més significatius d'aquests compòsits s'ha fet una caracterització orientada en dues vessants: estudi de la compatibilitat entre components del compòsit i estudi dels canvis estructurals que pateixen els compòsits degut a fenòmens d'envelliment provocats per exposició a les condicions climàtiques prèviament comentades.

L'estudi de compatibilitat es fonamenta en les possibles interaccions que s'originen entre els dos components en funció del tipus de tractament al que ha estat sotmès el compost (silà i epolè). Per valorar aquestes interaccions s'han estudiat diferents propietats mecàniques com ara la resistència a la tracció, mòdul d'elasticitat, deformació a trencament, resiliència i tenacitat, mitjançant una màquina universal

d'assaigs. Tanmateix també s'ha fet una caracterització espectrefotomètrica amb FT-ir per comprovar els diferents mecanismes d'adhesió que actuen en la interfase fibra-matriu en funció del tipus de tractament i una caracterització morfològica, utilitzant la tècnica de microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Amb els resultats obtinguts de la caracterització espectrefotomètrica també s'ha realitzat un seguiment de la influència que cada component fa en la modificació del grau de cristal·linitat de d'altre.

L'estudi dels canvis estructurals que pateixen els compòsits degut a fenòmens d'envelliment, s'ha fet partint de l'evolució de les propietats mecàniques bàsiques en funció dels diferents períodes d'exposició, on s'han caracteritzat els mateixos paràmetres definits anteriorment. Mitjançant valoració espectrefotomètrica s'han mesurat els canvis microestructurals (principalment de configuració), així com les modificacions en el grau de cristal·linitat que han tingut lloc sobre cada un dels diferents components del compòsit.

Cal afegir que les possibilitats que ofereix la tècnica espectrefotomètrica FT-ir ha permès dur a terme la realització d'aquesta tesi. L'estudi dels canvis en la microestructura dels compòsits esdevinguts a partir dels fenòmens prèviament esmentats no hauria pogut fer-se sense la possibilitat d'un processat adequat dels espectres, així com d'una subtracció espectral que permet la detecció de moltes bandes complexes i difícils de detectar mitjançant altres tècniques d'anàlisi.

ÍNDIX

CAPÍTOL 1.- INTRODUCCIÓ	1
1.1.- Generalitats	3
1.2.- Revisió teòrica	4
1.2.1.- Comportament del reforç en els compòsits no estructurals	4
1.2.1.1.- Predicció de les propietats elàstiques en compòsits de fibra curta	5
1.2.1.2.- Predicció de la resistència a la tracció	7
1.2.1.3.- Efecte de la interfase	9
1.2.2.- Agents d'acoblament tipus silà	10
1.2.2.1.- Silans polimèrics i silans monomèrics	10
1.2.2.2.- Interfase fibra-matriu amb presència d'agent d'acoblament silà	13
1.2.2.3.- Agents d'acoblament silà per a matrius poliolefíniques	16
1.2.3.- Polímers d'epolè com additius modificadors	16
1.2.3.1.- Epolè C-18 (maleat d'etil)	16
1.2.4.- Fenòmens de degradació microestructural	17
1.2.4.1.- Característiques generals dels processos de degradació	17
1.2.4.2.- Mecanismes de reacció en la degradació de polímers poliolefínics	23
1.2.4.3.- Mecanismes de reacció en la degradació dels components de les fibres lignocel·lulòsiques	28

1.3.- Tècniques instrumentals utilitzades	34
1.3.1.- Espectroscòpia FT-ir	34
1.3.1.1.- Generalitats	34
1.3.1.2.- L'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier	35
1.3.1.3.- Avantatges de l'espectroscòpia FT-ir	38
1.3.1.4.- Resolució en FT-ir	38
1.3.1.5.- Tècniques per la preparació de mostres en espectroscòpia infraroja no dispersiva	39
1.3.1.6.- Aplicació de la tècnica a l'estudi de compòsits	41
1.3.2.- Anàlisi tèrmica	44
1.3.2.1.- Introducció	44
1.3.2.2.- Anàlisi Calorimètric Diferencial (DSC)	44
1.3.2.3.- Aplicacions del DSC	48
1.3.2.4.- Caracterització de compòsits mitjançant DSC	52
1.3.3.- La microscòpia electrònica en la caracterització morfològica dels polímers	54
1.3.3.1.- Introducció	54
1.3.3.2.- Descripció del mecanisme de formació d'imatge	55
1.3.3.3.- Caracterització de la morfologia de polímers i compòsits mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	57
 CAPÍTOL 2.- OBJECTIUS I ANTECEDENTS	 61
 2.1.- Objectius	 63
2.2.- Antecedents	65

CAPÍTOL 3.- PART EXPERIMENTAL 75

3.1- Materials utilitzats 77

3.1.1.- Polietilè d'alta densitat (HDPE) 77

3.1.2.- Fibres lignocel·lulòsiques 77

3.1.3.- Agents d'adhesió utilitzats 77

3.2.- Obtenció dels compòsits 78

3.2.1.- Pretractament de les fibres lignocel·lulòsiques amb epolè C-18 (maleat d'etil) 78

3.2.2.- Pretractament de les fibres lignocel·lulòsiques amb silà A-174 (γ .metacriloxi-propil-trimetoxi-silà) 78

3.2.3.- Preparació de les mostres per envellir-les i realitzar els assaigs mecànics 79

3.2.4.- Envelliment de les mostres 79

3.3.- Mètodes de caracterització utilitzats 82

3.3.1.- Caracterització de les propietats mecàniques 82

3.3.2.- Caracterització estructural 83

3.3.2.1.- Estudi mitjançant FT-ir 83

3.3.2.2.- Estudi mitjançant DSC 86

3.3.2.3.- Estudi morfològic 87

CAPÍTOL 4.- RESULTATS I DISCUSIÓ 89

4.1.- Compòsits HDPE/fibres lignocel·lulòsiques: estudi de compatibilitat 91

4.1.1.- Comportament mecànic bàsic	91
4.1.2.- Interaccions i canvis estructurals generats en la interfase HDPE/fibres lignocel·lulòsiques	98
4.1.2.1.- Evolució de la banda de 1740 cm^{-1} en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i del tipus de tractament realitzat	103
4.1.2.2.- Evolució de la banda de 1640 cm^{-1} en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i del tipus de tractament realitzat	105
4.1.2.3.- Evolució de la banda de 1386 cm^{-1} en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i del tipus de tractament realitzat	109
4.1.2.4.- Evolució de la banda de 1375 cm^{-1} en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i del tipus de tractament realitzat	113
4.1.2.5.- Evolució de la banda de 1332 cm^{-1} en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i del tipus de tractament realitzat	113
4.1.2.6.- Evolució de la banda de 1162 cm^{-1} en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i del tipus de tractament realitzat	115
4.1.2.7.- Evolució de la banda de 908 cm^{-1} en funció del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques i del tipus de tractament realitzat	118
4.1.2.8.- Aspectes més rellevants de l'estudi de les bandes espectrals	121
4.1.3.- Canvis de cristal·linitat en la matriu poliolefinic induïts per la presència del reforç lignocel·lulòsic	122
4.1.3.1.- Criteris a considerar per l'estudi de la cristal·linitat de la matriu poliolefinica mitjançant FT-ir i DSC	122
4.1.3.2.- Estudi de la cristal·linitat mitjançant anàlisi espectrofotomètric	123
4.1.3.3.- Estudi de l'entalpia de fusió mitjançant anàlisi calorimètric (DSC)	130
4.1.4.- Caracterització morfològica de l'adhesió en la interfase dels compòsits HDPE/fibres lignocel·lulòsiques	136
4.1.4.1.- Estudi morfològic de l'adhesió en la interfase dels compòsits HDPE-fibres lignocel·lulòsiques sense tractar	137

4.2.3.2.- Estudi de l'entalpia de fusió mitjançant anàlisi calorimètrica (DSC)	215
---	-----

CAPÍTOL 5.- CONCLUSIONS	225
--------------------------------	-----

CAPÍTOL 6.- RECOMANACIONS	235
----------------------------------	-----

CAPÍTOL 7.- BIBLIOGRAFIA	239
---------------------------------	-----