

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

CAPÍTOL 3.- PART EXPERIMENTAL

3.- PART EXPERIMENTAL

3.1.- MATERIALS UTILITZATS

3.1.1.- Polietilè d'alta densitat (HDPE)

El polímer que s'ha utilitzat ha estat el polietilè d'alta densitat (HDPE) 2909 de Du Pont Canadà, amb les característiques tècniques següents: índex de fluïdesa de 1.35 g/min i una densitat de 960 kg/m³.

3.1.2.- Fibres lignocel·lulòsiques

Les fibres lignocel·lulòsiques utilitzades han estat fibres curtes de trèmol (*Populus tremula*), amb una relació longitud /diàmetre (L/D) de 8.7.

El trèmol és un arbre frondós de ràpid creixement, fins a 30 m, de la família de les "saliaceas". La seva escorça és llisa i d'un color gris grogenc o gris negrós amb una fusta blanca i elàstica molt resistent a l'aigua.

3.1.3.- Agents d'adhesió utilitzats

Els agents d'adhesió que s'han emprat per millorar la compatibilitat entre components així com l'estabilitat hidrolítica de la interfície han estat el maleat d'etilè (epolè C-18 de Eastman Chemical Products) i el γ -metacriloxi-propil-trimetoxi-silà (silà A-174 de Unió Carbide).

3.2.- OBTENCIÓ DELS COMPÒSITS

En la preparació dels compòsits corresponents, el primer que s'ha fet ha estat pretractar les fibres lignocel·lulòsiques amb l'agent d'adhesió dins mesclador (C.W. Brabender N° 065), abans de dispersar-les en la matriu polimèrica de HDPE. Tanmateix per aconseguir el compòsit que no ha estat tractat amb cap agent de unió, anomenat de referència, s'ha seguit el mateix procediment.

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

Es sequen les fibres lignocel·lulòsiques dins un forn a 55°C duran 14 h, seguidament es barregen amb l'epolè (2% en pes de les fibres) i HDPE (5% en pes de les fibres). Aquesta barreja s'alimenta a un corró prèviament preescalfat a 160°C, on romanen durant 10 min. Després de la barreja íntima, es molturen les fibres pretractades fins a un tamany de 250 µm. Finalment aquestes fibres lignocel·lulòsiques es barregen en una proporció del 40% amb HDPE utilitzant un corró escalfador a una temperatura de 160°C. El compòsit obtingut, mitjançant un procés de molturació es redueix fins a un tamany de 830 µm, abans de emmotllar-lo. Les altres composicions (30%, 20% i 10%) s'obtenen seguint el mateix procediment .

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

20 g de fibres lignocel·lulòsiques seques es barregen amb 150 g de tetraclorur de carboni, 0.2 g de clorur de benzoil i 0.4 g de silà A-174. La barreja es sotmet a escalfament a reflux durant 3 h, seguidament s'evapora el dissolvent i es tornen a secar les fibres pretractades en un forn a 55°C durant 24 h. Aquesta barreja s'alimenta a un corró preescalfat a 160°C, i es procedeix d'igual manera que en l'apartat anterior.

Els compòsits que no han estat pretractats es preparen seguint el mateix procediment que s'ha explicat en l'apartat 3.2.1.

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

S'han obtingut mostres en forma "halterio" segons norma ASTM (American Standard Testing Materials) D-638, tipus V, mitjançant compressió en una premsa de laboratori Carver. Les mostres han estat premsades a 150°C i 3.2 MPa durant 20 min, abans de refredar-les lentament fins a temperatura ambient. Les dimensions de les provetes obtingudes es mostren en la figura 3.1.

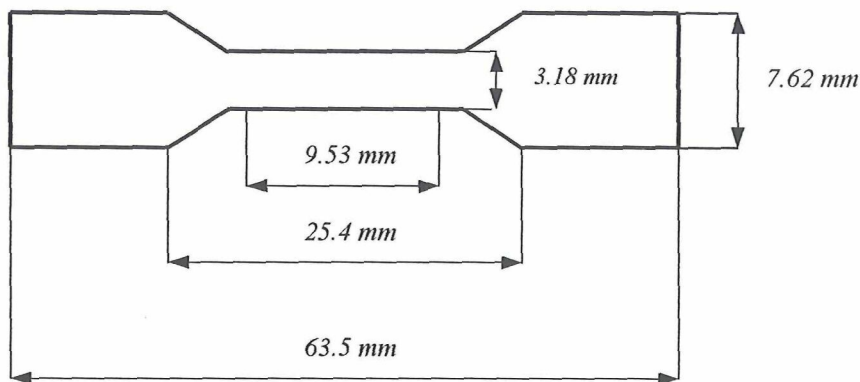


Figura 3.1.- Provena de tracció "tipus V" segons norma ASTM D.

3.2.4.- Envelliment de les mostres

Les mostres de compòsit, subministrades pel Professor Félix Carrasco Alonso, han estat envellides durant l'hivern canadenc a Trois Rivières (Québec), mitjançant exposició a la intempèrie durant diferents períodes de temps (0, 15, 30, 60 i 90 dies).

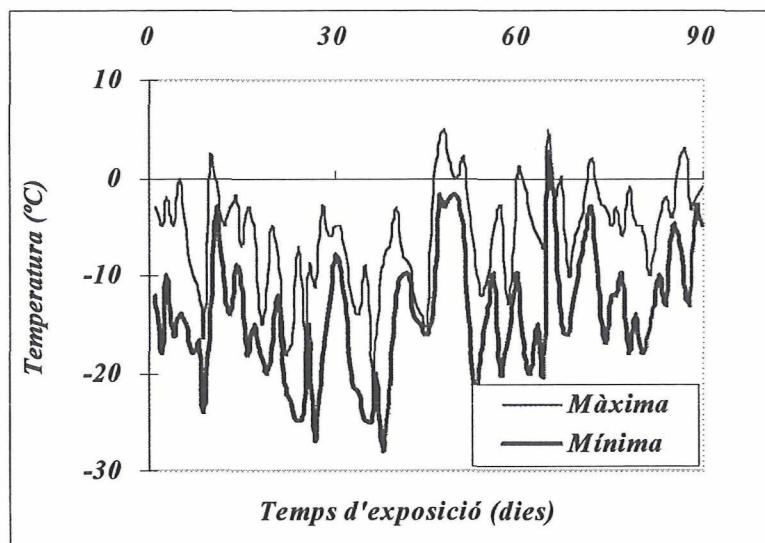


Figura 3.2.- Temperatures màximes i mínimes a les que han estat sotmesos els materials compòsits en funció del temps d'exposició.

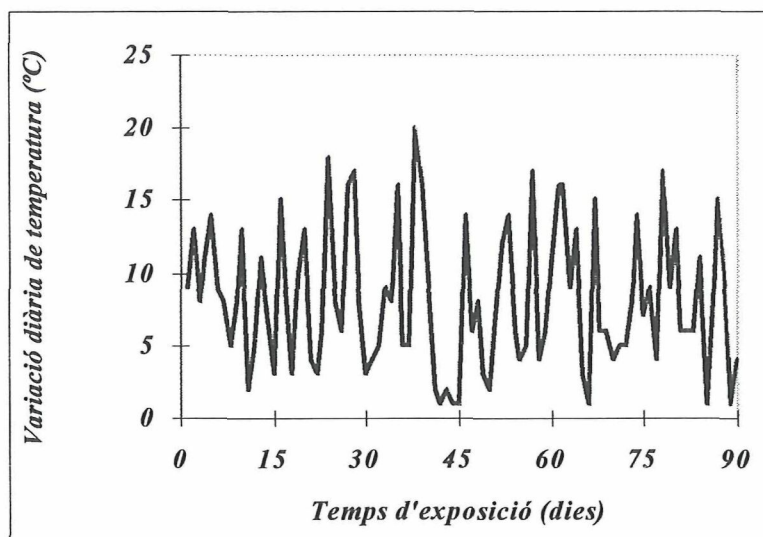


Figura 3.3 .- Variacions de temperatura diàries a les que han estat sotmesos aquests compòsits.

Les temperatures a les que han estat sotmesos aquests compòsits varien en un ample rang tal com pot observar-se en la figura 3.2. Aquests compòsits han estat exposats a condicions de fred rigorós, on s'han enregistrat màxims de temperatura de tan sols 6°C i mínims que han arribat a -28°C. La mitja dels valors mínims enregistrats durant tot el

període d'exposició s'ha mogut al voltant de -14°C , mentre que la dels valors màxims ha estat de -6°C . Tanmateix també cal assenyalar que les variacions de temperatura en un mateix dia han estat força considerables tal com es pot comprovar en la figura 3.3, fet que provoca una important fatiga tèrmica en aquests materials.

La humitat absorbida durant 90 dies, que es mostra en la figura 3.4 també és un paràmetre molt important a considerar. Els resultats demostren que en la matriu de HDPE no es detecta absorció d'aigua, degut a la seva naturalesa hidròfoba. Es coneix que l'increment de pes que "pateix" l'HDPE al estar en contacte amb aigua a 20°C durant 30 dies és inferior al 0.01% (Brydson, 1989)), fet que corrobora els resultats experimentals. Ara bé totes les mostres de compòsit que contenen 40% de fibres lignocel·lulòsiques (pretractades o no amb agents d'unió) absorbeixen quantitats variables d'aigua. El compòsit que més quantitat d'aigua reté és el denominat de referència (obtingut sense tractar prèviament les fibres lignocel·lulòsiques).

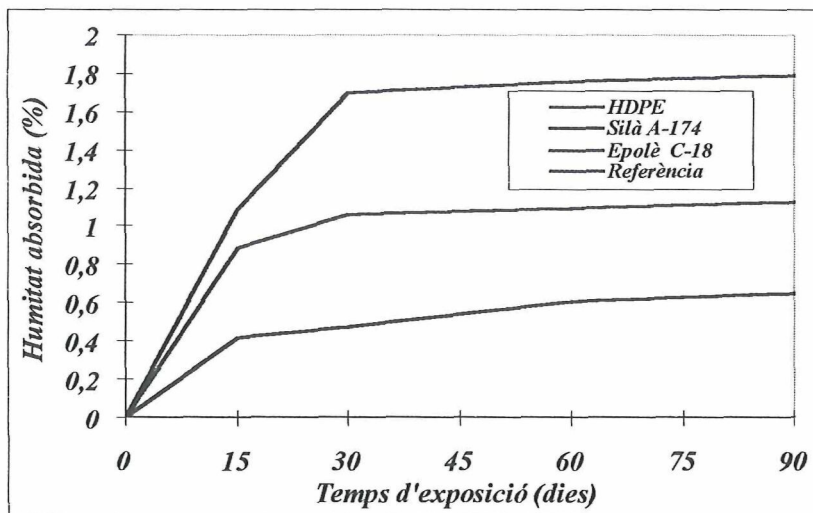


Figura 3.4.- Humitat absorbida pel compòsit en funció del temps d'exposició

La presència d'agents d'adhesió fa disminuir l'absorció d'humitat, fet que comporta un efecte benèfic, tal com es veurà més endavant. La forma de les corbes indica que la velocitat d'absorció d'humitat és elevada en els primers dies d'exposició, arribant a un valor assintòtic una vegada superats els 30 dies. Els valors màxims d'absorció d'aigua

són en cada cas de: referència 1.8%, material modificat amb epolè 1.2%, material pretractat amb silà 0.7%. a partir d'aquests resultats es evident que el tractament amb silà A-174 protegeix els materials compostos dels entorns humits, fet que millora l'estabilitat hidrolítica de la interfase i consegüentment, disminueix la capacitat d'alteració del compòsit davant d'entorns hostils.

Cal esmentar que la humitat absorbida per qualsevol mostra de compòsit és inferior a la que podrien absorbir les fibres lignocel·lulòsiques a temperatura ambient. En el pitjor dels casos (referència), l'absorció de la humitat de la mostra és de 1.8%, fet que implica que s'han absorbit 4.5 g d'aigua per 100 g de fibra (cal recordar que els compòsits presenten un 40% de fibres lignocel·lulòsiques). Aquest valor és inferior a la humitat de saturació, que és de l'ordre del 20-25%, per una majoria d'espècies (Parham, 1983). Aquest fenomen es deu principalment a tres factors:

- La matriu de HDPE provoca un efecte barrera que inhibeix l'entrada d'aigua.
- Els enllaços polímer-agent d'adhesió-fibra bloquegen els grups hidroxil de les fibres.
- L'existència de temperatures per sota dels zero graus provoca la congelació de l'aigua absorbida en les parets cel·lulars de la fibra, restringint la capacitat d'inflat de la mateixa.

3.3.- MÈTODES DE CARACTERITZACIÓ UTILITZATS

3.3.1.- Caracterització de les propietats mecàniques

Per a cada sèrie d'assaigs, s'han analitzat sis mostres segons el mètode estàndard ASTM D-638 (ASTM, 1989). Les proves de tracció s'han realitzat en un analitzador Instron 2412005 amb una càrrega màxima de 500 N i una velocitat de capçal de 10 mm/min i les proves d'impacte en un analitzador TMI 43-01. La variació de resultats per a cada una de les series estudiades ha estat inferior al 6%.

3.3.2.- Caracterització estructural

3.3.2.1.- Estudi mitjançant FT-ir

3.3.2.1.1.- Instrument utilitzat: NICOLET 510 M

L'aparell utilitzat és un NICOLET model 510M amb òptica de CsI. El sistema òptic és purgable (completament tancat) i utilitza el principi d'interferòmetre de MICHELSON d'escombrat continu amb conducció de mirall mòbil amb pivot. La seva excepcional estabilitat, característica fonamental en un sistema FT-ir, està totalment garantida mitjançant la construcció d'un suport amb alumini emmotllat sota pressió.

Presenta una sensibilitat sense precedents en els equipaments IR gràcies al convertidor analògic-digital de 18 bits, que optimitza la sensibilitat per mostres molt difícils (micromostres i mesures per reflexió). L'òptica colimada té un feix més petit de 7 mm de focus, que permet obtenir una alta densitat d'energia per unitat de superfície.

Pel registre dels espectres, l'espectrofotòmetre NICOLET 510 FT-ir utilitza un software denominat "Nicolet Analytical Instruments" i el tractament dels espectres obtinguts es fa amb un programa anomenat "Omic".

3.3.2.1.2.- Preparació de les mostres

El mètode que hem utilitzat en el present estudi, i que generalment es fa servir per l'anàlisi de mostres sòlides és el de matriu de KBr, on les mostres sòlides necessiten ser triturades i consolidades en una pastilla de matriu de KBr.

Per poder utilitzar aquest mètode tenim que conèixer exactament quina és la quantitat de mostra a analitzar que es barreja amb la matriu de bromur potàssic, degut a que la banda més intensa de l'espectre que volem aconseguir té que tenir una unitat d'absorbància al voltant de 1 per considerar-la correcta, en el nostre cas la relació correcta és de 9 mg de mostra en una matriu de 300 mg de KBr.

Per preparar una pastilla de KBr amb una concentració de 9 mg tenim que llimar i pesar la mostra, es barreja i es tritura aquesta quantitat juntament amb els 300 mg de KBr dins d'un morter d'àgata o carbur de bor per homogeneïtzar perfectament la barreja fins aconseguint una pols molt fina.

La barreja s'introdueix dins d'un motlle i es prensa amb un Beckman P16 M fins a un màxim de 10 tones. Es desemmotlla i s'aconsegueix una pastilla que ja es pot posar en el porta que permet realitzar l'anàlisi IR.

3.3.2.1.3.- Condicions de registre dels espectres

La descripció de l'espectròmetre i les condicions de registre dels espectres venen definides en les taules 3.1 i 3.2, i són les pròpies que especifica l'aparell per a cada un dels espectres obtinguts.

Taula 3.1.- Descripció de l'espectrofotòmetre

DESCRIPCIÓ DE L'ESPECTRÒMETRE	
ESPECTRÒMETRE	510 M
DETECTOR	DTGS amb finestra de CsI
SEPARADOR DE FEIX	Ge o CsI
ESPAIAT DE MOSTRA	2.0
BITS DE DIGITALITZADOR	18
VELOCITAT DEL MIRALL	0.633 (cm/sec)
DIÀMETRE D'OBERTURA	5.0 mm.

Taula 3.2.- Descripció dels paràmetres de processat de la mostra

DESCRIPCIÓ DELS PARÀMETRES DE PROCESSAT DE LA MOSTRA	
NOMBRE D'ESCOMBRATS	100
TEMPS DE PROCESSAT	45 sec
RESSOLUCIÓ	1.0 cm ⁻¹
PUNTS D'ESCOMBRAT	6144
PIC D'INTERFEROGRAMA	2048
FREQÜÈNCIA DEL LÀSER	15802.830 cm ⁻¹
ESCOMBRATS DE BACKGROUND	100

3.3.2.1.4.- Espectres obtinguts

S'han realitzat diferents espectres corresponents a cada un dels percentatges de reforç lignocel·lulòsic que presenten els compòsits (0, 10, 20, 30 i 40%), per a cada tipus de tractament (sense tractar, modificats amb epolè i tractats amb silà A-174) i per a cada temps d'exposició a que s'han vist sotmeses les mostres (0, 15, 30, 60 i 90 dies).

Tanmateix una vegada obtinguts aquests registres espectrals que denominem "bàsics", s'han observat les variacions que han tingut lloc en quan a formació/eliminació de grups funcionals, creixement, decreixement i desplaçaments de bandes que és comenten detingudament en l'apartat corresponent a resultats i discussió.

Els espectres que s'han definit com a "bàsics" corresponen als registres espectrals de cada una de les mostres de compòsit en funció del paràmetres prèviament esmentats en tot l'interval de nombre d'ona definit per la radiació electromagnètica de l'infraroig [400 cm⁻¹ (25 μm) i 4000 cm⁻¹ (2.5 μm)].

Un altres tipus d'espectres que s'han utilitzat són les subtraccions espectrals obtingudes a partir dels diferents components dels espectres bàsics, per tal d'estudiar individualment la influència de l'envelliment sobre cada un dels components.

També s'han estudiat els espectres de les zones característiques de la cristal·linitat del la matriu d'HDPE, que corresponen a dues regions específiques de tot l'espectre (700 cm^{-1} a 800 cm^{-1} i 1400 cm^{-1} a 1530 cm^{-1}) (Zerbi *et al.*, 1989).

3.3.2.2.- Estudi mitjançant DSC

Per la realització dels assaigs dinàmics s'ha utilitzat el calorímetre DSC 30 Mettler amb nitrogen líquid, de flux de calor amb doble forn.

Inicialment, per caracteritzar de forma general el comportament tèrmic dels compòsits HDPE/fibra lignocel·lulòsica s'han realitzat assaigs dinàmics amb DSC, utilitzant una velocitat d'escalfament de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ i refredament de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, velocitats normals en aquests tipus d'estudis, amb un pes de mostra entre 2.6 i 4.0 mg.

Dels corresponents termogrames s'han obtingut els següents paràmetres :

- Temperatura de fusió (T_m). La fusió és un canvi d'estat endotèrmic, representat en un termograma mitjançant un pic negatiu. S'agafa com a punt de fusió el mínim de la corba, referit a una mostra patró de Indi sotmesa al mateix règim d'escalfament que la mostra problema.
- Entalpies de fusió i cristal·lització (ΔH_m i ΔH_c). L'àrea del pic corresponent a una fusió o cristal·lització és proporcional a la variació d'entalpia de la mostra en el procés d'escalfament o refredament a través d'una constant de calibració.

Les mostres es varen escalfar des de 323 K fins 573 K a una velocitat de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, mantenint-se a 573 K durant 5 min per eliminar la història tèrmica. Posteriorment les mostres es varen refredar fins a 323 K a una velocitat de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ per aconseguir els registres associats a la cristal·lització de la matriu de polietilè d'alta densitat.

Seguidament les mostres varen tornar a escalfar-se fins a la mateixa temperatura a una velocitat de 10°C/min. Tot i que les velocitats dels dos escalfaments son diferents, les entalpies són comparables ja que les velocitats no afecten a l'energia total de la transició.

A partir dels termogrames obtinguts en aquests assaigs es determinen les temperatures de fusió i cristal·lització així com les entalpies associades a aquests canvis d'estat (ΔH_m i ΔH_c).

Amb els valors d'entalpia de fusió corregits de forma lineal en funció de la composició del compòsit, és pot estimar un grau de cristal·linitat (X_c) associat al polietilè d'alta densitat en cada compòsit HDPE/fibra lignocel·lulòsica, com a quocient entre ΔH_m i el valor teòric de l'entalpia de fusió de l'HDPE 100% cristal·lí i monodispers ($\Delta H_{m(HDPE)}$).

3.3.2.3.- Estudi morfològic

Utilitzant tècniques de microscòpia electrònica s'ha observat la morfologia de les diferents seccions obtingudes mitjançant fractura dels compòsits. On a partir d'aquestes observacions poden apreciar-se les diferents formes de trencament que presenten els compòsits en funció del tipus de tractament al que han estat sotmesos.

L'anàlisi morfològic de les provetes emmotllades per compressió s'han fet mitjançant Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM). L'equip utilitzat és el ZEISS DSM 960, amb les característiques tècniques que es mostren en la taula 3.3.

Taula 3.3.- Característiques tècniques del ZEISS DSM 960

CARACTERÍSTIQUES TÈCNIQUES DEL MICROSCOPI ELECTRÒNIC D'ESCOMBRAT	
RESOLUCIÓ	3.5 nm
VOLTATGE D'ACCELERACIÓ	1 a 30 kV
AUGMENT ÚTIL	50 a 100.000
DETECTORS	D'electrons secundaris