

Efectos Higrotérmicos sobre los Materiales Compuestos con Matriz de Sulfuro de Polifenileno

Resumen del PFC realizado en inglés sobre el efecto de la absorción de humedad y la temperatura en las propiedades mecánicas de compuestos de matriz de sulfuro de polifenileno, reforzado con fibras de vidrio y carbono.

Autor:

Emmanuel Suárez Cabrera



Delft University of Technology



**Universidad
Carlos III de Madrid**

PREFACIO

Este es el resumen del PFC realizado en inglés de Emmanuel Suárez Cabrera, estudiante en la Universidad Carlos III de Madrid, Escuela Politécnica Superior. Este documento se presenta como parte del proceso de graduación del alumno.

RESUMEN

Este proyecto fue llevado a cabo en el Grupo de Durabilidad del Departamento de Producción y Diseño de Materiales Compuestos de la Facultad de Aeroespacial en la universidad TU Delft (Holanda). Se estudiaron los efectos higrotérmicos en los materiales compuestos de matriz de sulfuro de polifenileno (PPS) reforzado con fibras de carbono (FC) y vidrio (FV) para entender mejor la durabilidad de este material.

Los objetivos del proyecto eran determinar la absorción de agua como una función del tiempo en condiciones de alta temperatura y humedad, como éstas afectaban las propiedades mecánicas del material y conocer el mecanismo de degradación que se producía.

Los dos materiales se procesaron mediante apilamiento manual y posteriormente prensado en caliente. La técnica de ultrasonido no destructiva C-scan se utilizó como control de calidad de los paneles producidos. De los paneles se cortaron los especímenes para secar y posteriormente acondicionar por periodos de un mes y dos meses en una cámara climática. Se realizaron ensayos de propiedades mecánicas de tracción, cizalla y flexión. Los ensayos de tracción se llevaron a cabo a tres temperaturas diferentes. Mediante pesadas de las probetas durante el tiempo de acondicionamiento, asumiendo la ley de difusión de Fick, se calcularon los coeficientes de difusión y el contenido en saturación del material. Para el tratamiento de los datos experimentales y el ajuste de las curvas, se utilizó la herramienta de ajuste de curvas de Matlab. Finalmente se analizaron las probetas ensayadas y no ensayadas, secas y saturadas de humedad, en microscopio electrónico de barrido (SEM), aplicando adicionalmente espectroscopia de dispersión de rayos x (EDS) para estudiar fases presentes y sus composiciones en peso.

El proyecto concluye que el PPS absorbe pocas cantidades de agua; 0.17% para el FC/PPS y 0.21% para el FV/PPS a 80°C y 90%RH después de 2 meses de acondicionado. Además la difusión del agua en el compuesto se puede modelar por la ley de Fick; se calcularon coeficientes de difusión de 0.005 y 0.010 mm²/h para el FC/PPS y el FV/PPS respectivamente. Se encontró baja repetibilidad de las medidas de coeficiente de difusión (35% y 37% de coeficiente de variación) así que se recomienda:

1. Especímenes más grandes o sellar los laterales de los especímenes para comenzar con el procedimiento A de la norma ASTM D5229, en el caso de tan bajos niveles de absorción de humedad.
2. Realizar más pesadas en las primeras 72 horas de acondicionamiento para el modelo lineal de la curva de absorción de Fick. La parte lineal de la curva de absorción de humedad se puede extender a este corto periodo en comparación con los dos meses hasta saturación

3. Se calculo un error del proceso de pesada de ± 10 mg, que ha de ser utilizado para redondear las medidas de peso.

Por otro lado el FC/PPS presentó una retención de propiedades mecánicas considerable incluso tras la saturación y a altas temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea. Por el contrario el FV/PPS fue sensible a la absorción de humedad cuando se utilizaron ensayos dominados por la matriz o la interfase matriz-fibra, como son el ensayo de flexión o el de cizalla. Se midieron pérdidas de propiedades de hasta el 30%.

La técnica SEM/EDS resultó ser útil para detectar humedad en el FC/PPS debido a que no existe oxígeno en el material seco. En el caso del FV/PPS el oxígeno presente en los óxidos de la fibra interfieren en el conteo de los grupos oxígeno, haciendo que la técnica no sea aplicable para detectar el agua absorbida. Una contaminación accidental de aluminio en la cámara climática, sugirió la posibilidad de añadir alguna especie al vapor de agua para la detección y la localización de la absorción de humedad en estudios futuros. Además con la técnica SEM/EDS se encontraron los cationes que forman la FV, y presentes además en el tratamiento superficial de las fibras. La naturaleza polar de estos compuestos, que componen las fibras y el tratamiento superficial de las fibras, se establece en este estudio como la razón de la sensibilidad a la humedad del FV/PPS. La reacción de estos compuestos con el agua explicaría el debilitamiento de la interfase fibra-matriz.

Esta hipótesis es apoyada por las micrografías que mostraron menor adhesión entre las fibras y la matriz en el caso del FV/PPS saturado de humedad. La rugosidad de las CF frente a la superficie lisa característica de las FV podría explicar también la diferencia en el comportamiento de la interfase.

La influencia de la temperatura en los ensayos mecánicos fue una disminución de propiedades mecánicas para ambos materiales, y puede ser explicada por la existencia de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los termoplásticos. El ablandamiento de la matriz por encima de su T_g justificaría menores propiedades en los ensayos de tracción. Deberían hacerse otros ensayos dominados por el comportamiento de la matriz, diferentes a los de tracción para investigar este efecto.

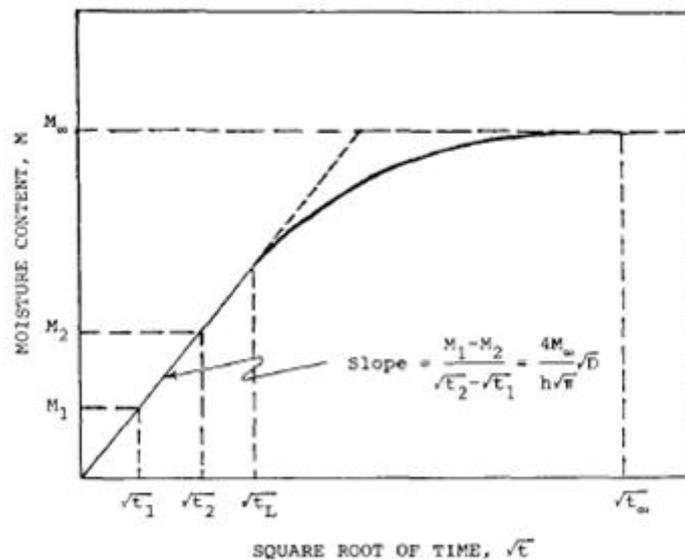
Mientras que el efecto de la temperatura se observó casi instantáneamente, la pérdida de propiedades por los efectos de la humedad se hicieron patentes después de dos meses de acondicionado hasta la saturación del material.

En el Capítulo 1 de introducción se expone el interés del grupo de durabilidad de la facultad aeroespacial en la TU Delft por investigar sobre el comportamiento de los materiales compuestos en condiciones de servicio, para caracterizarlo desde el punto de vista de su durabilidad. El PPS reforzado con FC y FV es un material utilizado habitualmente en el sector aeroespacial. Estudiar su comportamiento frente a humedad y temperatura es la base para caracterizar nuevos materiales sustitutos del PPS, más económicos y reciclables, como el Nylon, pero con una marcada sensibilidad a las condiciones de servicio.

En el Capítulo 2 se recopila la literatura científica sobre los efectos higrotérmicos en los materiales compuestos. La pérdida de propiedades en los materiales compuestos se conoce como “ageing” o envejecimiento. Se enuncian los diferentes mecanismos de envejecimiento, químico, físico y mecánico. En este estudio se focalizó en el envejecimiento químico provocado por los factores de degradación ambientales de la humedad y la temperatura. Otros podrían ser la radiación UVA o la erosión. El envejecimiento químico se define como los cambios irreversibles en la matriz polimérica y por extensión en el material. Para evidenciar este envejecimiento es necesario exponer al material a un envejecimiento acelerado (absorción de agua a 80 °C y 90%RH en cámara climática durante dos meses hasta saturación en este estudio, y por otro lado ensayar a temperaturas por encima de la T_g). Este envejecimiento acelerado resulta útil no sólo para disminuir los costes de estudiar el envejecimiento normal del compuesto (durante años), sino para obtener información a la hora de diferenciar materiales y pasar a otros estudios de durabilidad de mayor duración.

Se explica más tarde la existencia de la temperatura de transición vítrea en termoplásticos (T_g), por encima de la cual la parte amorfa del polímero semicristalino pasa de estado sólido a gomoso. Esta temperatura es inferior a la temperatura de fusión (T_m) en la que la parte cristalina pasa de sólido a líquido. Por tanto por encima de la T_g, la matriz polimérica sufre un reblandecimiento con la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas.

En la sección de humedad se dice que la humedad puede afectar a la matriz polimérica o a la interfase en el caso de fibras inorgánicas como las FC o las FV. Estas fibras no absorben humedad. La difusión de humedad se suele modelar siguiendo la ley de Fick, y es una función de la concentración de humedad del medio, la temperatura, la geometría del espécimen y el tiempo. Se resuelve la ecuación diferencial de Fick y se explica como las propiedades coeficiente de difusión y contenido de humedad en el equilibrio, definen la curva de difusión.

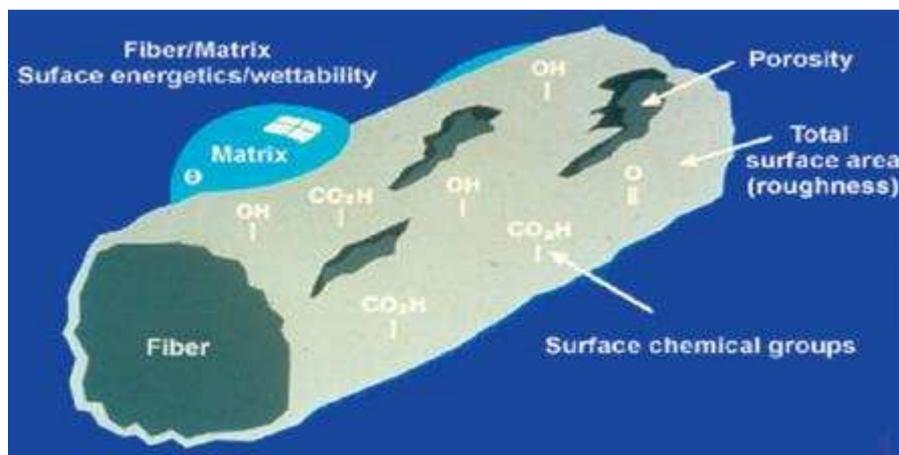


Curva de difusión de Fick.

En la sección dedicada al PPS los puntos más importantes relacionados con este estudio son la estabilidad química del PPS, el hecho de que es hidrofóbico y con excelentes propiedades térmicas y mecánicas. Se exponen las propiedades de la FC/PPS desde el punto de vista de la difusión de agua encontrado en una referencia citada. En ella se demuestra la adecuación del material al comportamiento que describe la ley de Fick. Se cita el hecho de que acondicionar el material por encima de la Tg puede disminuir la absorción de humedad por la disminución del volumen libre del polímero, lo que condiciona que se haya elegido acondicionar por debajo de la Tg.

En la sección sobre los efectos ambientales en las propiedades mecánicas de los compuestos de PPS se detallan los resultados de estudios similares. Se observaron una disminución de propiedades con la absorción de humedad. Especialmente sensible parece ser el FV/PPS con pérdidas de propiedades de hasta un 30% en ensayos dominados por el comportamiento de la matriz o de la interfase, como son los de flexión. El PPS puro en ese caso, saturado de humedad, no sufrió pérdida de propiedades, por lo que se puede deducir que la interfase es la parte sensible del compuesto FV/PPS.

En las subsiguientes secciones sobre las fibras se explica, basado en artículos de productores de fibras, debido a que existe un gran secretismo en torno a la producción de las mismas, tanto la composición de las fibras, su producción y en especial, los tratamientos superficiales que se aplican. De esta información depende el comportamiento de la interfase y por tanto, del compuesto. Los tratamientos superficiales protegen a las fibras en el procesado y aumentan la adherencia del polímero a la fibra, ya que deben unir especies muy diferentes desde el punto de vista químico. El polímero apolar con una fibra de naturaleza polar se unen en el caso de las FV mediante alcoxiolenos, con un grupo silicona en el extremo polar y un grupo orgánico apolar en el otro extremo. Este grupo orgánico se puede elegir específicamente para cada tipo de matriz polimérica.



Superficie de fibra después del tratamiento superficial.

En el Capítulo 3 se establecen los objetivos de este proyecto ya mencionados.

En el Capítulo 4 se explica el proceso experimental. La producción del material, de los tejidos semi-impregnados de las fibras, hasta producir los paneles por prensado con temperatura es la etapa inicial.

Posteriormente la técnica de inspección no destructiva de ultrasonido, C-scan, se utilizó para evaluar la homogeneidad de los paneles. Seguidamente se explica el corte de los especímenes.

Una vez conseguidos los especímenes se secaron en horno de vacío para obtener material seco.

El material seco se ensayó como primer valor de referencia en ensayos de tracción, flexión en tres puntos y cizalla, como se haría con el material acondicionado después de un mes y de dos meses. Se consideró los dos meses como el periodo de saturación del material.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente, a 80°C y a 120°C, para estudiar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento del compuesto, cuando se ensaya a altas temperaturas, por encima de la Tg (90°C para el PPS). Una vez comenzado el acondicionamiento en cámara climática a 80°C y 90%RH, comenzaron las pesadas de las probetas. Con este método gravimétrico se mide el aumento de peso de las probetas por la absorción de humedad, que a su vez, se utiliza para calcular el coeficiente de difusión del material y el contenido de agua en saturación.

Tanto para el proceso de secado previo, como para el acondicionamiento se siguieron los procedimientos D y A respectivamente de la norma correspondiente al acondicionamiento de materiales compuestos (ASTM D5229).

En la sección que versa sobre el ajuste de las curvas de absorción de humedad a los datos experimentales con Matlab, se explica como se calculan el coeficiente de difusión. La parte lineal se consideró en las primeras 72 horas. El resto de los datos se usó para el ajuste a la curva de difusión. En la parte lineal el coeficiente de difusión d es parámetro a calcular, como se prescribe en la norma. En el resto de la curva, el coeficiente de difusión y el contenido de humedad en saturación se dejaron como parámetros a calcular para comprobar la consistencia con los datos calculados de la parte lineal, y con los datos experimentales, asumiendo la ley de Fick.

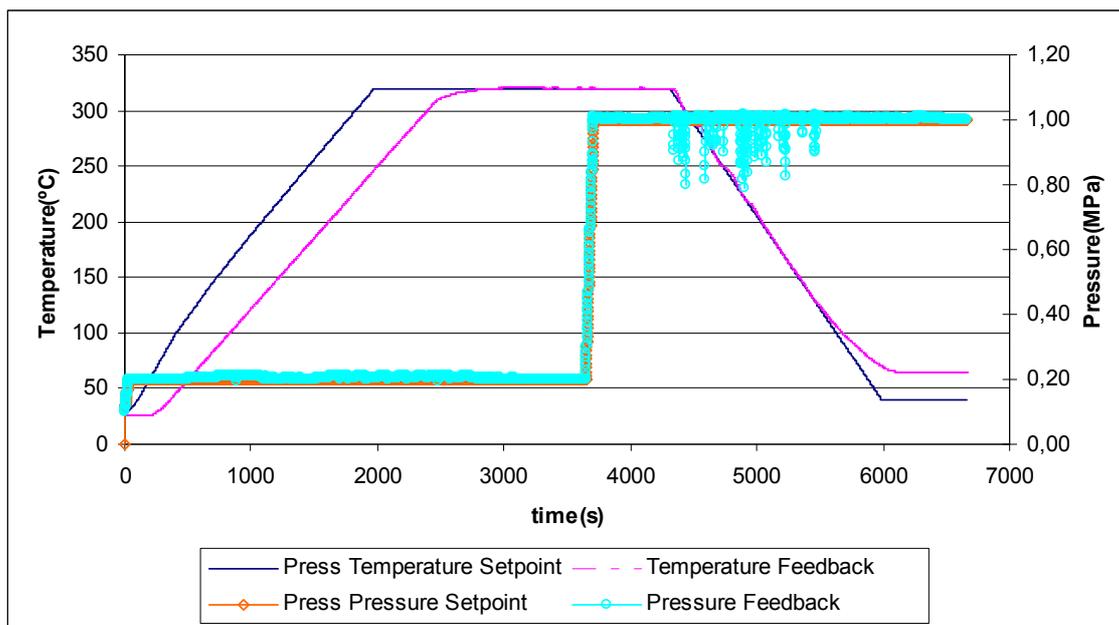
Ajuste de la parte lineal y del resto de la curva de difusión del FC/PPS a partir de los datos experimentales de absorción de humedad.

Ajuste lineal	Ajuste al resto de la curva
Solución de Fick para tiempos iniciales	Solución de Fick para tiempos posteriores
$\frac{M - M_i}{M_\infty - M_i} = 4 \left(\frac{D_z t}{h^2 \pi} \right)^{1/2}$	$\frac{M - M_i}{M_\infty - M_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_z t}{h^2}\right)$
Modelo:	Modelo:
$f(x) = d^{0.5} \cdot 4 \cdot 0.169 \cdot \pi^{(-0.5)} \cdot x$ $f(x)$ =contenido de humedad[%] d =coeficiente de difusión a calcular a partir de la parte lineal de la curva de difusión[mm ² /h] 0.169=estimación experimental del contenido de humedad en saturación[%] x =tiempo reducido [h ^{0.5} /mm]	$f(x) = y_i \cdot (1 - 8/\pi^2 \cdot \exp(-\pi^2 \cdot d \cdot x^2))$ y_i =contenido de humedad en saturación a calcular[%] d = coeficiente de difusión a calcular a partir de la curva de difusión[mm ² /h]

En la sección de ensayo de propiedades mecánicas se extraen las especificaciones de las normas correspondientes, que se siguieron para realizar los mismos, así como, las propiedades medidas en cada caso. Los ensayos realizados fueron; tracción, tracción a 80°C, tracción a 120°C, flexión en tres puntos y cizalla. Para todo ellos se calcularon módulos y resistencias de las correspondientes curvas estrés-deformación.

En la sección de análisis microscópico se explica como se utilizo la técnica EDS para localizar grupos oxígeno que denotan presencia de agua. Además haciendo uso del SEM se hicieron micrografías de las probetas ensayadas a tracción secas, saturadas y traccionadas a 120°C, secas y saturadas. Además se tomaron micrografías de probetas ensayadas a cizalla, secas y saturadas, para estudiar el comportamiento del material en un ensayo dominado por la matriz o por el comportamiento matriz-interfase.

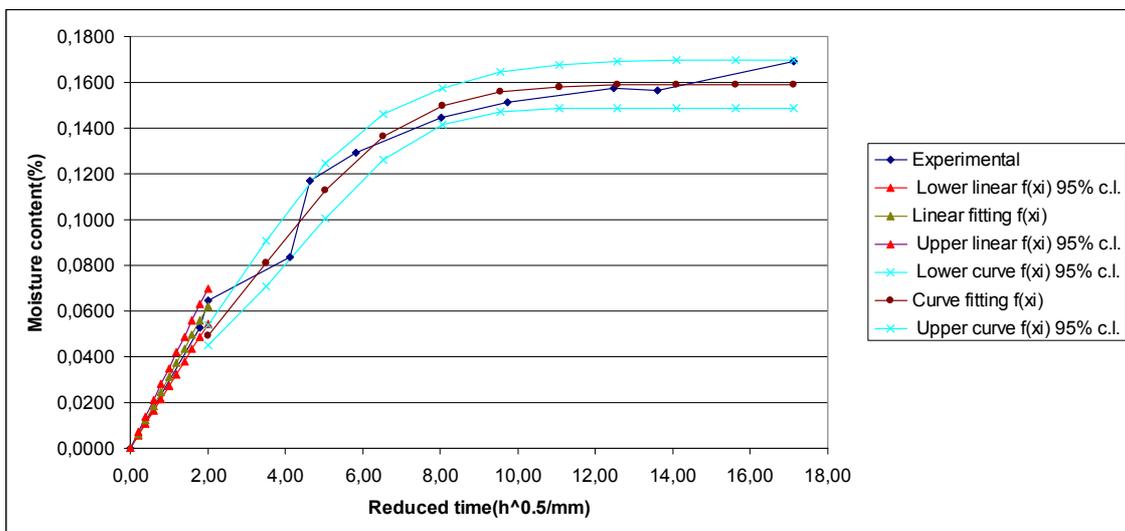
En el capítulo de resultados se hace un compendio de los resultados obtenidos durante la investigación. En primer lugar se explica que los ciclos de prensado en caliente siguieron los programas establecidos en la prensa. Las pérdidas de presión o la inercia térmica observadas no influyeron en la calidad de los paneles.



Inercia térmica en el calentamiento y el enfriamiento y pérdidas de presión durante el procesado.

Los datos proporcionados por el análisis de ultrasonido aseguraron la homogeneidad del material, comparándolo con los datos normalmente obtenidos en este material, gracias a la comunicación con el técnico responsable. Esto permitió que se pudiera proceder al corte de probetas. De las pesadas de las probetas dedicadas a las mediciones de absorción de humedad se sacó el coeficiente de difusión, a partir de la parte lineal del modelo, como ya se explico anteriormente. Cuando se midió la repetibilidad de la medida, con el coeficiente de variación de

la misma, se obtuvieron valores demasiado altos. Para explicar este hecho, se expone que el error del proceso de medida fue superior al del aparato de medida, que fue el utilizado para redondear los datos. Se recomienda por tanto utilizar este valor de error del proceso de medida para futuros estudios. También se recomienda utilizar un peso mayor de las probetas debido a la baja absorción que presenta este polímero, para de esta forma hacer la cantidad de agua más detectable. Y por último, se recomienda tomar más pesadas en las primeras 72 horas. Por otro lado, del resto de la curva de difusión, se obtuvieron valores del coeficiente de difusión y de contenido de humedad en saturación consistentes con aquellos obtenido en la parte lineal inicial de la curva. Este resultado viene a apoyar la hipótesis del comportamiento según la ley de difusión de Fick del material.



Datos de absorción de humedad experimentales, ajuste lineal inicial, ajuste posterior a la curva de absorción y evaluación inferior y superior con un $\pm 95\%$ nivel de confianza del ajuste.

Se obtuvo un coeficiente de difusión mayor del FV/PPS, así como un porcentaje ligeramente superior de absorción de humedad tras saturación en el caso del FV/PPS. Se sugiere controlar más variables que pueden influir con el objetivo de estudiar la repetibilidad de este resultado a la hora de comparar estos dos materiales. Estas variables pueden ser desde el espesor, pasando por la cristalinidad, hasta el porcentaje de resina.

En la sección de resultados mecánicos se muestran los datos de módulos y resistencias de los diferentes ensayos realizados. Los ensayos de tracción, dominados por el comportamiento de la fibra, mostraron una remarcable retención de propiedades en ambos casos (del 90%). Se observó mayor pérdida de propiedades para el FV/PPS cuando se saturó de humedad y también a altas temperaturas. Los ensayos de flexión en tres puntos por otro lado, revelaron una gran sensibilidad del FV/PPS a la absorción de humedad, dado que es un ensayo dominado por el comportamiento de la matriz o de la matriz-interfase. Se dieron pérdidas del 25% de propiedades para el FV/PPS. Se puede concluir por tanto, la sensibilidad de la interfase del

FV/PPS a la absorción de humedad. Se dice de la interfase y no de la matriz por el resultado expuesto con anterioridad, en el que el PPS puro, sin fibras, no perdió propiedades de flexión tras saturación de humedad. De nuevo en los ensayos de cizalla, también dependientes de la matriz o de la interfase, mostraron una pérdida de propiedades en el caso del FV/PPS del 40%. En los resultados de la técnica SEM/EDS se encontraron las posibles explicaciones a los resultados mecánicos obtenidos. Por un lado en el caso del FC/PPS se encontró que era factible establecer conteos de oxígeno, que denotan la presencia de agua, gracias a que la fibra y el PPS no lo contienen. Además se hallaron impurezas de aluminio en las probetas acondicionadas en la cámara climática, lo que sugirió la idea de utilizar especies marcadores que revelaran la presencia de agua y su localización, en futuros estudios de absorción de humedad. Para el FV/PPS, la técnica EDS no resultó útil para la detección de grupos oxígeno debido a que ya las fibras secas, formadas por óxidos, y quizás el tratamiento superficial, contienen oxígenos, que interfieren en el conteo de aquellos que pertenecerían al agua. Sin embargo se pudo establecer la presencia de especies catiónicas que podrían justificar la naturaleza polar de las FV, por tanto mayor afinidad por el agua. Esta mayor afinidad parecería debilitar la interfase, lo que justificaría la pérdida de propiedades mecánicas.

Conteo de elementos en zona de fibras de FV/PPS.

<i>Element</i>	<i>Net</i>	<i>Net Counts</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom %</i>
<i>Line</i>	<i>Counts</i>	<i>Error</i>		<i>Error</i>		<i>Error</i>
<i>CK</i>	9183	+/- 122	44.92	+/- 0.60	60.20	+/- 0.80
<i>OK</i>	13732	+/- 169	29.20	+/- 0.36	29.38	+/- 0.36
<i>Na K</i>	470	+/- 51	0.25	+/- 0.03	0.17	+/- 0.02
<i>Mg K</i>	431	+/- 61	0.12	+/- 0.02	0.08	+/- 0.01
<i>Al K</i>	6985	+/- 99	1.94	+/- 0.03	1.16	+/- 0.02
<i>Si K</i>	23964	+/- 252	6.44	+/- 0.07	3.69	+/- 0.04
<i>SK</i>	12779	+/- 271	4.81	+/- 0.10	2.42	+/- 0.05
<i>SL</i>	0	+/- 15	---	---	---	---
<i>Ca K</i>	10655	+/- 187	5.76	+/- 0.10	2.31	+/- 0.04
<i>Ca L</i>	0	+/- 74	---	---	---	---
<i>Ti K</i>	212	+/- 47	0.17	+/- 0.04	0.06	+/- 0.01
<i>Ti L</i>	0	+/- 50	---	---	---	---
<i>Au L</i>	284	+/- 73	6.38	+/- 1.64	0.52	+/- 0.13
<i>Au M</i>	4488	+/- 219	---	---	---	---
<i>Total</i>			100.00		100.00	

Las micrografías del material seco, sin ensayar, mostraban homogeneidad del material y ausencia de grietas y vacíos en ambos compuestos. Al aumentar la magnificación del aumento se apreciaba la rugosidad de las FC frente a la superficie lisa de las FV como se explicó previamente. En las micrografías de material sin ensayar, seco y saturado, no se observó un aumento de grietas debido a la absorción de humedad. Este dato podría apoyar también la suposición de que la poca agua absorbida estaría afectando la interfase y no la matriz. En las micrografías de las probetas traccionadas, secas y saturadas no se encontraron diferencias. Resultados más interesantes se encontraron en las micrografías de especímenes ensayados a cizalla, secos y saturados. Las FV aparecían completamente libres de resina en la fractura, es decir, se despegaban de la matriz fácilmente, en contra de las FC que se mantenían adheridas a la resina. Las FV del material saturado aparecían igualmente libres de resina. Este efecto se veía favorecido tras saturación. Su interfase se habría debilitado con la absorción de agua.

En el capítulo de conclusiones y recomendaciones se resume las deducciones de las secciones anteriores.

En los apéndices se explican la geometría de las probetas ensayadas y el número de probetas por condición, así como la estimación de propiedades mecánicas a medir, con el objetivo de dimensionar las máquinas a elegir. Se siguieron en cada caso los estándares correspondientes. Por último se calcula el error del método de pesadas.