

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ABSORCIÓN DE AGUA Y DE LOS CAMBIOS DE TEMPERATURA SOBRE EL MÓDULO DE ELASTICIDAD EN POLÍMEROS COMERCIALES

STUDY OF THE INFLUENCE OF WATER ABSORPTION AND TEMPERATURE ON THE ELASTICITY MODULUS IN COMMERCIAL POLYMERS

L. Silva^{1,2}, S. Tognana, W. Salgueiro¹, A. Somoza^{1,3}, F. Herrera.

¹IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina

²Becario CONICET.

³ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires,

Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina

e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Se presenta un estudio de la variación del módulo de elasticidad en función de la absorción y desorción de agua a temperatura ambiente, en dos polímeros de uso comercial. Además, en uno de ellos se estudia la variación del mismo módulo en función de la temperatura. Las determinaciones de módulo se efectuaron mediante la técnica de excitación por impulso (IET), usando para ello la frecuencia de resonancia en modo flexión de probetas con forma prismática en configuración de barra simplemente apoyada excitadas mediante un impacto puntual en una de sus caras. Las mismas se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente por un lapso de tiempo de aproximadamente dos meses. Posteriormente, y con el fin de estudiar la desorción de agua en función del tiempo de envejecimiento, dichas probetas se mantuvieron en una atmósfera de aire a temperatura y humedad normal. Durante el tiempo que las probetas permanecieron en el medio acuoso, se las extrajo periódicamente determinándose, en cada caso, el módulo y la variación porcentual de agua absorbida usando una balanza de precisión. Del análisis de los resultados obtenidos se concluye que el módulo de elasticidad disminuye en función del tiempo de permanencia en agua y aumenta durante la desorción. Por otra parte se encontró que el módulo de elasticidad disminuye en función de la temperatura del material.

Palabras Claves: Polímeros, módulo de elasticidad, absorción de agua, excitación por impulso

A study of the variation of elasticity modulus in terms of absorption and desorption of water at room temperature for two commercial polymers is carried out. The variation of the same magnitude versus temperature it studied for one of such polymers. The impulse excitation technique (IET) was applied for the determinations of the module, using the resonant frequency of bending mode of prismatic specimens located in the simply supported bar configuration, excited by an impact point on one side. The specimens were immersed in distilled water at room temperature for a time of approximately two months. After that, the samples were removed from the wet environment and were stored in air at normal temperature and humidity in order to study the effects of desorption as a function of aging time. Water absorbed or desorbed was determined measuring changes in mass with a precision scale. During the time that the specimens remained in the aqueous environment, regular withdrawals were made in order to make determinations of modulus and water absorbed. From the analysis of the results it is concluded that the elastic modulus decreases with the time that the samples remain in water and increases during the desorption process. Moreover, it was found that the elasticity modulus decreases with temperature of the material.

Key Word: Polymers, elasticity modulus, water absorption, impulse excitation technique

I. INTRODUCCIÓN

En campos de aplicación de la ciencia de materiales resulta de fundamental importancia el conocimiento de las propiedades mecánicas de los materiales seleccionados para su uso en servicio en diferentes estructuras o productos. En particular, la respuesta mecánica de materiales poliméricos reviste significativa importancia en la actualidad debido a la gran demanda que tienen en aplicaciones en ingeniería mecánica y aeronáutica, entre otras. Es así que resultan imprescindibles los resultados de trabajos de investigación que brinden un detallado conocimiento de

distintos parámetros mecánicos de estos materiales ⁽¹⁻⁵⁾.

Por otra parte, en la ingeniería actual la sustentabilidad de los materiales resulta ser determinante en la elección de los mismos. En tal sentido, el estudio de la influencia que tienen distintos parámetros ambientales, tales como la humedad y la temperatura, sobre las propiedades mecánicas de polímeros constituye un área activa de investigación ^(6,7). Si bien se sabe que en un ambiente húmedo todos los polímeros absorben agua, la absorción depende de la composición y del carácter hidrofílico de los mismos. Es así que pueden verse afectadas sus propiedades

mecánicas y estabilidad dimensional ⁽⁸⁻¹⁰⁾ por efectos de la absorción de agua. Asimismo, se sabe que la inestabilidad térmica, a la que se ven sometidos los materiales poliméricos expuestos al medioambiente, puede afectar sus propiedades mecánicas ⁽¹¹⁾.

El módulo de elasticidad (E) es uno de los parámetros mecánicos más importantes en la caracterización de materiales y, en particular, de los polímeros⁽¹²⁻¹⁵⁾. Entre las técnicas no destructivas usadas para la determinación de E se encuentran las que utilizan las frecuencias de vibración propia de una probeta. Estas técnicas permiten estudiar tanto la existencia de irregularidades o defectos en los materiales como analizar la variación del módulo en función de la temperatura ⁽¹⁻⁶⁾. Entre ellas, se encuentra la técnica de excitación por impulso (IET) ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, cuyo uso requiere equipamiento de bajo costo.

Específicamente, para la determinación de E mediante IET se excitan las frecuencias naturales de una probeta, con una geometría adecuada, por medio de un impacto puntual en una de sus caras; para ello generalmente se usa una bolilla en caída libre. Si la probeta presenta una geometría de prisma rectangular (de ancho, espesor y longitud b , t y L , respectivamente) y ha sido estáticamente sustentada sobre soportes en forma de cuchilla, los cuales permiten que la misma oscile en modo flexión a la frecuencia natural de resonancia f_n , el módulo E se obtiene mediante la expresión ⁽¹⁶⁻¹⁷⁾:

$$E = 0.9465 \left(\frac{mf^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T \quad (1)$$

donde m es la masa de la muestra y T es un factor de corrección que depende de L/t y del módulo de Poisson, y que se obtiene de la literatura ⁽¹⁹⁾.

En este trabajo, se presentan primeros resultados obtenidos en estudios de dos polímeros comerciales (específicamente Derlin y Grilón) en donde se relevó la variación del módulo E en función de la absorción y desorción de agua y de la temperatura. El trabajo se enmarca en estudios más amplios acerca de la sustentabilidad y, en especial, de la obtención de parámetros mecánicos de polímeros comerciales que llevan adelante algunos de los autores.

II. EXPERIMENTAL

El dispositivo usado para las mediciones IET se diseñó y construyó en el laboratorio ⁽¹⁶⁾. Dicho dispositivo consiste de dos soportes de bordes agudos (puntos nodales) que sostienen la probeta a estudiar los cuales están ubicados a una distancia de 0.224 veces la longitud de la probeta, medida desde los extremos de la misma. La excitación de las frecuencias naturales de resonancia se produjo liberando una bolilla plástica en caída libre la cual impacta sobre la barra del material en estudio. La información sobre dichas frecuencias se registró mediante un micrófono electrete, de uso comercial, adaptado a un circuito de amplificación desarrollado en el laboratorio. La señal obtenida se

almacenó en una PC usando software de uso habitual en el procesamiento de señales sonoras. Los valores temporales medidos fueron del orden de 0.02 milisegundos. A los efectos de obtener la distribución de frecuencias presentes en cada espectro, se analizaron los mismos utilizando la Transformada Rápida de Fourier (FFT) ⁽¹⁶⁻¹⁷⁾. Luego, mediante la ec. (1), se obtuvieron los valores de E .

Con el objeto de obtener probetas de geometría prismática rectangular con una relación entre longitud y dimensión transversal máxima de al menos ocho, se mecanizaron muestras de cada uno de los polímeros estudiados. El acabado superficial de cada probeta se logró mediante un pulido suave con lija al agua.

Antes de iniciar las determinaciones IET o de masa, todas las probetas fueron sometidas a un proceso de secado en horno a una temperatura de 353 K durante un período de 12 horas; de esta forma se garantizó que las mismas no contuvieran agua residual. Finalizado el proceso de secado, se efectuaron mediciones de masa en una muestra seca con la finalidad de obtener, la denominada, masa inicial de las probetas, m_o . Luego, a los efectos de estudiar el proceso de absorción, las probetas fueron sumergidas en un baño de agua destilada (a temperatura ambiente) durante un tiempo (t) de aproximadamente 900 horas. Periódicamente, las muestras fueron removidas del baño de agua durante algunos minutos para efectuar las determinaciones de $E(t)$ y de masa $m(t)$. En cada remoción, y previo a las mediciones, todas las probetas fueron secadas cuidadosamente con papel absorbente Cabe mencionar que, tanto el tiempo insumido en cada medición como el acumulado durante todas las medidas realizadas, resultan despreciables respecto del tiempo total de duración de la experiencia. En tal sentido, se consideró que la exposición de las probetas al aire a temperatura ambiente, durante las mencionadas mediciones, no afectaban significativamente los resultados obtenidos.

Finalizado el período de absorción de 900 horas, se extrajeron las probetas del baño de agua y se almacenaron en atmósfera controlada (higroestabilizada) a una temperatura de 295 K a los efectos de estudiar la variación de $E(t)$ y $m(t)$. Ambos parámetros se midieron periódicamente con el objeto de determinar su variación, durante el proceso de desorción, en función del tiempo de envejecimiento. Durante los procesos de absorción y desorción se efectuaron determinaciones de masa haciendo uso de una balanza de precisión (0.1 mg). En todas las mediciones, el porcentaje de agua absorbida/liberada se obtuvo calculando la diferencia de peso entre la muestra inmersa en agua al tiempo t y la muestra seca, usando la siguiente ecuación:

$$\Delta M(t)\% = \left(\frac{m(t) - m_o}{m_o} \right) 100 \quad (2)$$

donde $\Delta M(t)\%$ da cuenta de la variación porcentual de masa que se produce como consecuencia del agua absorbida o liberada.

Para el análisis de la influencia de la variación de la temperatura sobre el módulo E , se diseñó y construyó

un horno resistivo que se adaptó al equipo IET. De ese modo, se midió la frecuencia de resonancia en el rango de temperaturas desde temperatura ambiente (295 K) hasta 433 K. Siguiendo procedimientos análogos a los descritos para efectuar las mediciones IET, se efectuaron las determinaciones de E en función de la temperatura.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variación de E en función de absorción y desorción de agua.

Utilizando la ec. (2) se calcularon los valores de $\Delta M(t)\%$ en función del tiempo de envejecimiento en agua (absorción) o en atmósfera controlada (desorción) para los dos polímeros estudiados. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 1.

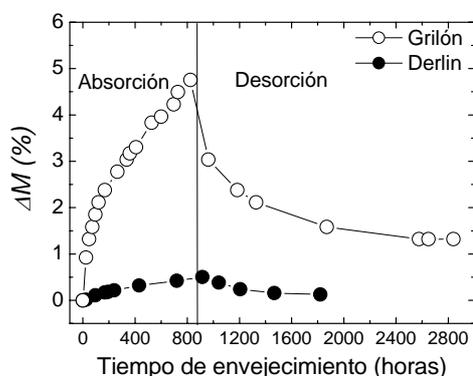


Figura 1. Porcentaje de agua absorbida o liberada por las probetas en función del tiempo de permanencia en agua (absorción) o de permanencia en atmósfera controlada (desorción). Las líneas son solo ayuda visual, ver texto.

De un análisis de la Fig. 1 se observa que ambos polímeros exhiben respuestas con comportamientos similares tanto en la absorción, aumento del porcentaje de agua absorbida, como en la desorción, disminución del agua absorbida. Sin embargo, la absorción del Grilón es mayor que la del Derlin, se observa que el incremento porcentual de la masa alcanza un valor máximo de 4.8% a las 900 horas mientras que el correspondiente al Derlin es de 0.5%.

Respecto del proceso de desorción, para el Grilón se observa una disminución marcada de la diferencia porcentual de la masa recuperada hasta alcanzar un valor asintótico de 1.3% luego de unas 2000 horas. En contraposición, la remanencia de agua en el Derlin no es tan significativa y para alcanzar un valor final del 0.15% son necesarias aproximadamente 1000 horas. Estos resultados permiten concluir que, para ambientes húmedos, el Derlin resulta menos afectado.

En las Figs. 2 y 3 se presenta el módulo E normalizado al valor para la muestra seca, en función del tiempo de envejecimiento tanto durante la absorción como en la desorción obtenidos en el análisis de las muestras de Grilón y Derlin, respectivamente. Cada punto experimental se obtuvo como valor medio de, al menos, 30 mediciones.

En las dos figuras se observa que, durante la etapa de absorción, el módulo E disminuye marcadamente cuando aumenta el tiempo de envejecimiento; específicamente ~70% del valor inicial en las primeras 900 horas para el caso del Grilón y ~10% para el Derlin. Estos resultados indican que, si bien ambos polímeros presentan deterioro de sus propiedades mecánicas como consecuencia de la absorción de agua, el mismo es mucho más importante en el Grilón.

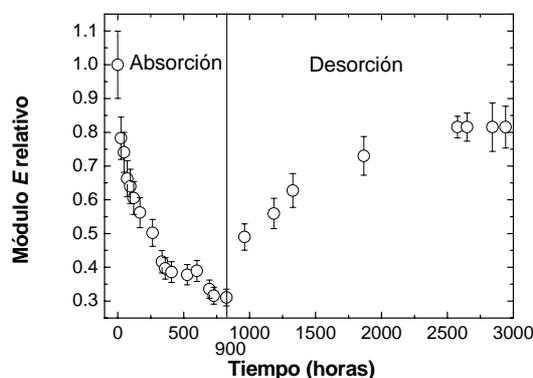


Figura 2. Módulo E normalizado al valor correspondiente a la medición de la muestra seca, en función del tiempo de envejecimiento durante la absorción o desorción a temperatura ambiente correspondiente al Grilón. Ver texto.

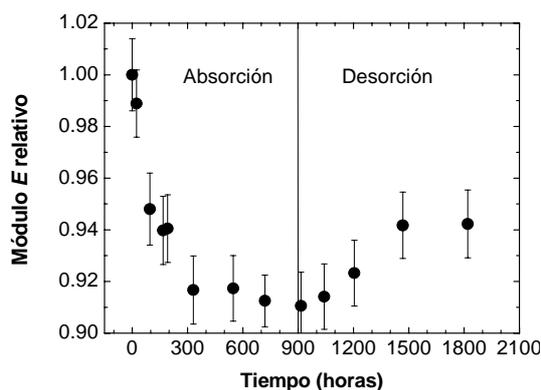


Figura 3. Módulo E normalizado al valor correspondiente a la medición de la muestra seca, en función del tiempo de envejecimiento durante la absorción o desorción a temperatura ambiente correspondiente al Derlin.

Asimismo, se observa que, durante el proceso de desorción de ambos polímeros, el módulo E aumenta con el incremento del tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente. En el proceso de desorción del Derlin, luego de unas 1000 horas se alcanzaría un valor de saturación en donde la diferencia relativa entre el valor inicial (antes de la absorción) y final (luego de la desorción) es de ~6%. Para el Grilón, la desorción también alcanzaría un valor estable luego de unas 2000 horas siendo la diferencia relativa entre el valor inicial y final del módulo E de ~20%.

Variación de E en función de la temperatura.

En la Fig. 4 se presentan los resultados del módulo de elasticidad relativo E_r para el polímero Derlin en función de la temperatura. Se analizó la variación del módulo en función de la temperatura solo en este polímero porque es el que resulta menos afectado por la absorción o desorción de agua. Los resultados se presentan normalizados al resultado obtenido para una temperatura de 295 K. Como se puede observar el módulo E_r , disminuye con la temperatura. Los resultados obtenidos se pueden aproximar mediante una función lineal:

$$E_r(t) = \alpha T + \beta \quad (3)$$

donde α es la pendiente del ajuste y β la ordenada al origen. Mediante una regresión por cuadrados mínimos (coeficiente de regresión igual a 0.99) se obtuvo una pendiente del ajuste: $\alpha = -0.007 \pm 0.001$ 1/K (en el rango de temperaturas estudiado).

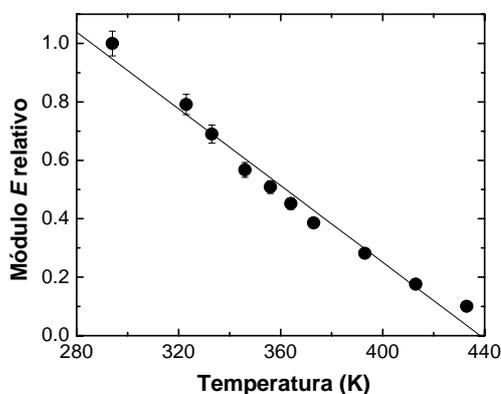


Figura 4. Variación del módulo E relativo en función de la temperatura para la muestra de Derlin. La línea llena representa un ajuste lineal de los datos.

Dado que la pendiente del ajuste da cuenta de una pérdida porcentual de rigidez, (módulo E) de 7.5% por cada grado de aumento en temperatura hasta 433K, se obtiene, en total, una reducción promedio del valor de E_r del 90%.

IV. CONCLUSIONES

Se estudió la variación del módulo de elasticidad en función de la absorción y desorción de agua a temperatura ambiente en los polímeros comerciales Grilón y Derlin.

Se puede concluir que existe una disminución en el módulo E durante el proceso de absorción en ambas muestras. Se observó un mayor deterioro de las propiedades mecánicas en el Grilón (~70%) que en el Derlin (~10%). Durante el proceso de desorción el módulo E aumenta con el incremento del tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente en ambos polímeros. El Derlin alcanzaría un valor de saturación luego de aproximadamente 1000 horas con una diferencia relativa entre el valor inicial (antes de la absorción) y final (luego de la desorción) de ~6%. El mismo proceso en el Grilón insuere unas 2000 horas con una diferencia relativa entre el valor inicial y final del módulo E de ~20%.

Por otra parte, del estudio de la variación del módulo E en función de la temperatura para la muestra de Derlin, se encontró que la misma se puede ajustar usando una función lineal de pendiente negativa. Además, se observó que se produce una reducción del 90% en el módulo E cuando la temperatura aumenta desde temperatura ambiente hasta 433K.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el PICT-2006-01650 de la ANPCYT, la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y la Secretaría de Ciencia Arte y Tecnología (UNCentro), Argentina.

Referencias

- 1 - Wang, W., Sain, M., Cooper P.A. *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 540-545 (2005).
- 2 - Stamboulis, A., Baillie, C. A., Peijs, T. *Composites: Part A*, **32**, 1105-1115 (2001).
- 3 - Qiu, W., Endo, T., Hirotsu, T. *European Polymer Journal*, **42**, 1059-1068 (2006).
- 4 - Camino, G., Polishchuk, A.Y., Luda, M.P., Revellino, M. Blancon, R., Martinez-Vega, J.J. *Polymer Degradation and Stability*, **61**, 53-63 (1998).
- 5 - Wan, Y.Z., Wang, Y.L., Huang, Y., Zhou, F.G., He, B.M., Chen, G.C., Han, K.Y. *Comp Sci Technol*, **65**, 1237-1243 (2005).
- 6 - Jain A., Gupta V., Basu S.N. *Acta Materialia*, **53**, 3147-3153 (2005).
- 7 - Leman, Z., Sapuan, S.M., Saifol, A.M., Maleque M.A., Ahmad, M.M.H.M. *Materials and Design*, **29**, 1666-1670 (2008).
- 8 - Dhakal, H.N, Zhang, Z.Y., Richardson, M.O.W. *Comp Sci Technol*, **67**, 1674-1683 (2007).
- 9 - Karul, A., Kar, T.T., White, C.C., Hunston, D.L., Marshall, S.T., Akgun, B., Satija, S.K., Soles, C.L., Vogt, B.D. *Polymer*, **50**, 3234-3239 (2009).
- 10 - Camino, G., Luda, M.P., Polishchuk, A.Y., Revellino, M. Blancon, R., Merlec, G., Martinez-Vega, J.J. *Comp Sci Technol*, **51**, 1469-1482 (1997).
- 11 - Nielsen, L. E., Landel R. F., "Mechanical properties of polymers and composites", Marcel Dekker Inc, New York (1994).
- 12 - Wang, W., Sain, M., Cooper, P.A. *Comp Sci Technol*, **66**, 379-386 (2006).
- 13 - Vlasveld, D.P.N., Groenewold, J., Bersee, H.E.N., Mendesa, E., Pickena, S.J. *Polymer*, **46**, 6102-6113 (2005).
- 14 - Bhattacharya, M., Bhowmick, A.K. *Polymer*, **49**, 4808-4818 (2008).
- 15 - Facca, A.G., Kortschot, M.T., Yan, N. *Composites: Part A*, **37**, 1660-1671 (2006).
- 16 - Tognana, S., Salgueiro, W., Somoza, A., Toscano, O. *Anales AFA*, **18**, 180-183 (2006).
- 17 - Schmidt, R., Wicher, V., Tilgner, R. *Polymer Testing*, **24**, 197-203 (2005).
- 18 - Schmidt, R., Alpern, P., Tilgner, R. *Polymer Testing*, **24**, 137-143 (2005).
- 19 - Spinner, S., Tefft, W.E. *ASTM Proceedings, ASTM International*, **61**, 1221-1238 (1961).