

## **13. ABSORCIÓN DE AGUA EN MATERIALES POLIMÉRICOS Y COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA. INFLUENCIA EN LAS DIMENSIONES Y EL PESO DE LA PIEZA**

### **13.1. Objetivos docentes**

Aprender a determinar un coeficiente de absorción de agua en distintos tipos de materiales poliméricos y compuestos. Ser conscientes de la importancia del medio que rodea al sólido en sus características (masa y volumen).

### **13.2. Objetivo del trabajo práctico**

Determinar cambios de peso y de volumen que experimentan en distintos materiales poliméricos y compuestos cuando se introducen en agua (100% de humedad relativa) durante un tiempo determinado. Influencia de la temperatura.

### **13.3. Fundamento teórico**

Los materiales sólidos se encuentran rodeados de un medio que habitualmente contiene gases y líquidos. Las moléculas que se mueven libremente en los medios fluidos van a tener la oportunidad de interactuar y penetrar por la porosidad abierta del sólido, lo que afecta a las características y propiedades del mismo.

En la Práctica 7 de este manual se estudia la absorción de agua en materiales cerámicos de construcción. En esta ocasión vamos a estudiar la absorción de agua en materiales poliméricos y compuestos de matriz polimérica, ya que en los polímeros el agua produce un efecto algo diferente.

Mientras en la mayoría de los cerámicos el agua actúa principalmente como vehículo para la corrosión y erosión, en los muchos polímeros el agua además es capaz de introducirse entre las largas cadenas provocando un hinchamiento significativo de la pieza, lo cual se conoce *swelling*. También existe algún caso excepcional en el que el agua provoca una disminución de volumen al favorecer la interacción entre las cadenas. Todos los cambios de dimensiones resultan muy perjudiciales para las aplicaciones de los polímeros y por ende de los materiales compuestos de matriz polimérica.

#### **Mecanismos de absorción de agua en sólidos**

El agua existe en distintas formas en el interior del volumen que ocupa un material sólido. El agua penetra y permanece atrapada por capilaridad dentro de los poros pequeños por mucho tiempo. Estas moléculas de agua se pueden eliminar colocando el material en un ambiente seco y cálido.

Por otro lado el agua puede interactuar con la superficie de los sólidos, es decir, las moléculas se anclan fuertemente en la superficie por fuerzas electrostáticas o eléctricas (fisorción) o por un enlace químico (quimisorción). Esta situación se da

tanto en la superficie externa del sólido como en la superficie interna de los poros. El agua quimi o fisisorbida es más difícil de eliminar que la de capilaridad, teniendo que recurrir a tratamientos térmicos más severos y prolongados en el tiempo.

Finalmente, las pequeñas moléculas de agua también pueden penetrar por difusión en el material sólido. Dadas ciertas condiciones de humedad relativa, presión y temperatura, en el equilibrio existirá un determinado gradiente de concentración de moléculas de agua dentro del material.

Las moléculas de agua que difunden en el sólido provocan, por lo general, un aumento de volumen. La masa también irá en aumento, de modo que la densidad aparente del sólido hidratado puede aumentar o disminuir, dependiendo de como varíe la masa en relación al volumen. Esta agua se puede eliminar colocando el material en un ambiente completamente seco, pero en condiciones atmosféricas el material siempre va a contener la concentración de agua que sea capaz de admitir en dichas condiciones.

La difusión en estado estacionario para un material homogéneo se rige por la primera ley de Fick, que afirma que el flujo (J) de la especie difusora a través de una unidad de área es proporcional al gradiente de concentración de la especie (dC/dx)

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

A la constante de proporcionalidad (D) se le denomina coeficiente de difusión, con unidades de m<sup>2</sup>/s. El coeficiente de difusión es característico para cada material y cada especie difusora, y depende fuertemente de la temperatura.

En estado no estacionario y para unas condiciones de contorno dadas se puede demostrar que la variación de la concentración de la especie difusora a una distancia x desde la superficie de la muestra varía con la raíz cuadrada del tiempo (t<sup>1/2</sup>) (ver por ejemplo la referencia de Callister (1995), pag. 100).

Determinando el contenido de humedad de una muestra en función de la raíz cuadrada del tiempo se puede determinar el coeficiente de difusión (de la pendiente inicial de la curva) y la absorción máxima para unas condiciones ambientales determinadas. Esto es lo que se hace en la Práctica 7.

### **Factores que influyen en la difusión**

El coeficiente de difusión indica la velocidad con la que la especie difusora, en este caso el agua, se mueve en el interior del sólido. Dicha velocidad depende de una serie de factores.

En primer lugar depende del sólido, de la presencia de vacantes y defectos en los materiales rígidos o de la flexibilidad de las cadenas y la facilidad que encuentre la especie difusora para meterse entre las moléculas poliméricas de un polímero sólido. Este factor es el que hace que muchos materiales compuestos con fibras continuas alineadas presenten una absorción de agua anisotrópica, ya que la especie difusora se encuentra sólidos diferentes si viaja en la dirección de la fibra o perpendicular a ella. Además, en muchos casos las interfases fibra / matriz contienen una alta concentración de defectos, los cuales aprovecha el agua para abrirse camino a una velocidad mucho mayor.

El coeficiente de difusión depende también de la propia especie difusora, que debe ser capaz de ir interaccionando localmente con los iones, vacantes, o grupos cargados de las moléculas para ir avanzando dentro del material.

Así mismo, dependerá de las condiciones ambientales (P, T y  $c_{H_2O}$ ), que van a fijar la concentración de la especie en la superficie del sólido, y por tanto el gradiente de concentración inicial que actúa como fuerza impulsora del proceso difusivo.

El proceso difusivo va a estar favorecido por la temperatura, ya que a mayor energía térmica mayor facilidad de movimiento para los átomos y moléculas. El coeficiente de difusión depende de forma exponencial de la temperatura:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

donde  $D_0$  es un coeficiente de difusión independiente de la temperatura (denominado a veces factor de frecuencia),  $Q_d$  es la energía de activación de la difusión, R la constante de los gases y T la temperatura en °K.

La difusión se produce desde la superficie del sólido hacia el interior, impulsada por la existencia de un gradiente de concentración inicial. Si el sólido tiene poca superficie y mucho volumen, la cantidad total de agua que consigue penetrar en un tiempo determinado será comparativamente pequeña. Sin embargo, cuando el sólido tiene mucha superficie en relación a su volumen (láminas de pequeño espesor o sistemas dispersos de partículas finas) todo el volumen del sólido se sitúa a corta distancia de la superficie rica en agua y las condiciones de saturación se alcanzarán más rápidamente. Por tanto, para un tiempo fijo la absorción de agua depende también de la relación superficie / volumen del sólido.

En definitiva, un estudio de los efectos de la absorción de agua en materiales sólidos debe incluir el seguimiento de la variación de la absorción con el tiempo y con la temperatura para distintas condiciones ambientales de humedad relativa. Como se dijo anteriormente, la absorción provoca tanto variaciones de la masa como del volumen del sólido, y ambas características influyen en la densidad del sólido. Además para que los resultados de los experimentos sean comparables entre distintos materiales habrá que utilizar muestras con la misma relación superficie / volumen.

En esta práctica, debido a las limitaciones de tiempo, vamos a estudiar la influencia de la temperatura para un tiempo fijo de una hora y unas condiciones fijas del 100% de humedad relativa, y se determinarán tanto la variación de masa como la de volumen para ver cómo afecta el agua a la densidad del sólido, y determinar los materiales en los que la absorción de agua puede generar problemas asociados con las variaciones de tamaño.

### **13.4. Material e instrumental necesarios**

Muestras de materiales poliméricos y compuestos porosos (2 materiales diferentes y al menos 4 muestras de cada uno)

Cajas Petri pequeñas

Vasos de precipitado pequeños

Baño termostatzado  
Agua destilada  
Micrómetro  
Calibre  
Regla milimetrada  
Pinzas  
Balanza de sensibilidad 0,0001 g  
Papel secante humedecido sobre una superficie impermeable

### **13.5. Protocolo para la realización práctica**

Se van a realizar dos experimentos de mojado, uno de ellos a temperatura ambiente y otro a una temperatura más elevada (80 °C).

#### **1- Identificación de las muestras**

Al comienzo de la sesión el supervisor proporcionará dos muestras de dos materiales diferentes, un material polimérico y un material compuesto.

El alumno debe anotar el nombre comercial y el tipo de material, identificándolos por su forma y color. Luego se coloca cada muestra en un recipiente bien seco (cajita petri o vaso pequeño) y se identifican con su número, guardando cuidado en adelante de que las muestras no se cambien de recipiente durante su manipulación.

#### **2- Masa y volumen del material seco**

Pesa en la balanza de 0.0001g de sensibilidad cada una de las 8 muestras. Para ello se abre una puerta lateral, se coloca un papel protector sobre el plato de la balanza, se cierra la puerta y se tara. Una vez tarada se abre la puerta, se coge la muestra de material con unas pinzas y se coloca sobre el papel, luego se cierra la puerta y se anota la masa en el cuaderno junto al nombre identificativo de la muestra. Lo mejor es confeccionar una tabla con el nombre de las muestras en la primera columna y en las columnas sucesivas las distintas medidas que se tienen que tomar (la primera de ellas sería la masa en seco).

Seguidamente procede a medir las dimensiones de las muestras en seco utilizando el instrumento más adecuado en cada caso (a, l y e para las rectangulares, d y e para las circulares). Para medir el espesor (e) de las piezas lo más apropiado es utilizar un micrómetro ya que va a ser una magnitud pequeña. En cambio el diámetro (d) de las muestras circulares se mide más fácilmente con un calibre o incluso una regla milimetrada que mantiene la película extendida. Anota la sensibilidad de todos los instrumentos de medida de longitud que utilices y aplica la teoría de medidas.

#### **3- Mojado de las muestras**

Una vez se tengan las masas y dimensiones en seco, hay que proceder al mojado de las muestras. Se realizará un mojado a temperatura ambiente y otro a 80 °C.

Añade abundante agua en los recipientes que contienen las muestras. Si la muestra no se moja bien ayúdala empujándola hacia el interior del agua con la pinza. Las muestras en cajas Petri se mantendrán a temperatura ambiente y las de los vasitos

las pondremos en el baño a 80 grados. Anota la hora cuando se ponen las muestras en remojo y cuando se introducen los vasitos con las muestras en el baño de agua caliente.

Necesitas determinar la temperatura a la que se realizan los experimentos. Para el de temperatura ambiente, anota la temperatura que marca el termómetro del laboratorio al comenzar la inmersión, a la media hora y al finalizar la inmersión, aplicando luego la teoría de medidas. Para el experimento a 80°C, anota la temperatura del baño de agua caliente al introducir las muestras, a la media hora y al finalizar la experiencia.

Seguidamente hay que esperar aproximadamente una hora. En este tiempo, vigila las muestras y si aparecen burbujas de aire, elimínalas dándole golpecitos o pinchándolas o arrastrándolas con ayuda de una pinza. También puedes ir haciendo los cálculos de la superficie externa y el volumen de las muestras secas, con su correspondiente estimación de errores.

#### **4- Masa y volumen del material mojado**

Transcurrida 1 hora desde que se pusieron en remojo, toma las muestras y vuelve a pesarla y a medirla sus dimensiones, anotando los valores obtenidos.

Para pesar la muestra húmeda, sácala del agua con unas pinzas, retira el exceso de agua presionándola ligeramente con un papel de filtro húmedo, y procede a pesarla. Si se observa que el peso de la balanza no se estabiliza en un par de segundos, suele ser debido por la evaporación del agua que va produciendo una disminución progresiva de la masa. Por tanto, toma el valor de la masa y devuelve rápidamente la muestra a su vaso o cajita con agua.

Para medir las dimensiones, mantén la muestra lo más húmeda posible, si es necesario colocándola en una gota de agua sobre un material que no se moje, como un trozo de papel de aluminio o una lámina de teflón.

#### **5- Finalización de la práctica y limpieza del material:**

Cuando se haya acabado de medir todas las muestras, déjalas secando en tu puesto de trabajo sobre papel absorbente. Tira el agua de todos los vasitos y cajitas y enjuágalos ligeramente con agua destilada. Déjalos también escurriendo sobre papel de filtro.

### **13.6. Claves para el informe**

- Nombre comercial y aplicaciones de los materiales estudiados en esta práctica.
- Nombre con el que se han identificado las ocho muestras, señalando cuales han sido humedecidas a temperatura ambiente y cuales a alta temperatura.
- Valores de las temperaturas a las que se han realizado los experimentos, expresados correctamente.

- Valores correctamente expresados de todas las medidas de masa y longitud realizadas.
- Porcentaje en peso de agua que ha absorbido cada material a temperatura ambiente y a 80 °C, indicando el material que absorbe más agua y el que menos y a qué temperatura. Ten en cuenta que la relación superficie / volumen no es la misma para todos los materiales a la hora de hacer estas comparaciones.
- Volumen de las muestras secas y las muestras húmedas para los dos experimentos, expresándolos correctamente.
- Superficie externa de las muestras, y relación superficie / volumen para secas y húmedas.
- Densidad volumétrica para las muestras secas y para las muestras mojadas (ver la Práctica 3 para una introducción a la densidad de un sólido).
- Indica si se ha producido un aumento o disminución de la densidad al mojar el material. Para un mismo material, compara la diferencia de densidad volumétrica que haya podido producirse entre las muestras mojadas a temperatura ambiente y a 80 °C.
- Indica si el volumen de las muestras húmedas a aumentado o disminuido para cada material, o si ha aumentado en alguna dimensión y disminuido en otra (anisotropía en el cambio de volumen por absorción de agua (swelling)).
- Si en algún caso se ha producido una pérdida de masa, indica a qué temperatura ha sido más grave y a qué crees que puede ser debido.