

JOSE SANCHEZ GOMEZ

17444



\* 5 3 0 9 5 7 7 6 3 7 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**EFECTO DEL AGUA ABSORBIDA SOBRE LAS  
PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS  
DE FIBRA DE CARBONO CON MATRIZ EPOXIDICA**

**Director: LUIS MARTIN VICENTE**  
**Profesor de Investigación (CSIC)**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**Departamento de Ingeniería Química**

**INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS**

**CSIC**

**Madrid, 1991**

*El presente trabajo ha sido realizado bajo la dirección de D. Luis Martín Vicente, a quien quiero agradecer la ayuda que me ha prestado en todo momento. Igualmente deseo expresar mi agradecimiento a:*

- *D. Enrique Garate Fel por su constante apoyo.*
- *Dña. Ana Teresa Rodríguez Bellido por su imprescindible colaboración, sin la cual hubiera sido muy difícil realizar este trabajo.*
- *D. Enrique Redondo Vara y Dña. Angeles Sánchez Blázquez, y al resto de compañeros del dept. de Tecnología de Materiales de la Subdirección de Investigación y Desarrollo de C.A.S.A. por su cooperación.*

*y especialmente a mi familia por su paciencia durante los últimos años.*

*Gracias a todos.*

## Indice de materias

<b>1</b>	<b>INTRODUCCION</b>	<b>4</b>
1.1	Generalidades . . . . .	4
1.2	Caracterización fisicoquímica de materiales . . . . .	9
1.3	Teorías de absorción de agua en materiales compuestos	10
1.3.1	Modelo de difusión en una fase . . . . .	12
1.3.2	Modelo de difusión en dos fases . . . . .	16
1.3.3	Relación entre los coeficientes de difusión de una fase y dos fases . . . . .	22
1.3.4	Variación del coeficiente de difusión con la temperatura	22
1.3.5	Influencia de la temperatura y la humedad relativa en el contenido de humedad en el equilibrio . . . . .	25
1.4	Variación de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en agua. . . . .	26
1.4.1	Teorías de la plastificación . . . . .	27
1.5	Propiedades dinámicas y preparación de curvas maestras	34
1.5.1	Ensayos Dinámicos . . . . .	34
1.5.2	Preparación de curvas maestras. Principio de super- posición tiempo-temperatura. . . . .	37
1.6	Variación de las propiedades mecánicas en función del contenido en humedad . . . . .	42
1.7	Objetivos . . . . .	44
<b>2</b>	<b>MATERIALES Y METODOS</b>	<b>47</b>
2.1	Materiales . . . . .	47

2.1.1	Resinas epoxídicas . . . . .	49
2.1.2	Fibras de Carbono . . . . .	51
<b>2.2</b>	<b>Métodos experimentales . . . . .</b>	<b>53</b>
2.2.1	Caracterización de materiales preimpregnados . . . . .	53
2.2.2	Preparación y curado de paneles . . . . .	60
2.2.3	Caracterización de laminados . . . . .	63
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION . . . . .</b>	<b>78</b>
3.1	<b>Caracterización de materiales . . . . .</b>	<b>78</b>
3.1.1	Caracterización superficial de las fibras de carbono T300 y AS4 . . . . .	78
3.1.2	<i>MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300 . . . . .</i>	80
3.1.3	<i>MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300 . . . . .</i>	86
3.1.4	<i>MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4 . . . . .</i>	89
3.1.5	<i>MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4 . . . . .</i>	94
3.2	<b>Absorción de humedad . . . . .</b>	<b>96</b>
3.2.1	Generalidades . . . . .	97
3.2.2	Métodos de cálculo . . . . .	100
3.2.3	<i>MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300 . . . . .</i>	101
3.2.4	<i>MATERIAL 2 Tejido plano F263/T300 . . . . .</i>	110
3.2.5	<i>MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4 . . . . .</i>	115
3.2.6	<i>MATERIAL 4 Tejido plano 8552/AS4 . . . . .</i>	123
3.2.7	Resinas netas . . . . .	128
3.2.8	Microscopía electrónica de barrido de superficies de frac- tura . . . . .	132

3.2.9	Discusión . . . . .	136
<b>3.3</b>	<b>Variación de la <math>T_g</math> en función del contenido en agua . .</b>	<b>141</b>
3.3.1	<i>MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300 . . . . .</i>	141
3.3.2	<i>MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300 . . . . .</i>	147
3.3.3	<i>MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4 . . . . .</i>	152
3.3.4	<i>MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4 . . . . .</i>	162
3.3.5	Discusión . . . . .	166
<b>3.4</b>	<b>Preparación de curvas maestras a partir de datos di-</b>	
	<b>namomecánicos . . . . .</b>	<b>171</b>
3.4.1	<i>MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300 . . . . .</i>	172
3.4.2	<i>MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300 . . . . .</i>	176
3.4.3	<i>MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4 . . . . .</i>	178
3.4.4	<i>MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4 . . . . .</i>	180
3.4.5	Discusión . . . . .	182
<b>3.5</b>	<b>Variación de las propiedades mecánicas en función del</b>	
	<b>contenido en agua . . . . .</b>	<b>185</b>
3.5.1	<i>MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300 . . . . .</i>	186
3.5.2	<i>MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300 . . . . .</i>	190
3.5.3	<i>MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4 . . . . .</i>	193
3.5.4	<i>MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4 . . . . .</i>	195
3.5.5	Discusión . . . . .	197
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>200</b>

# 1 INTRODUCCION

## 1.1 Generalidades

La utilización de materiales compuestos (composites) de fibra de carbono en la industria aeronáutica ha dado un salto cualitativo y cuantitativo en la década de los ochenta debido a la entrada en producción de estructuras de alta responsabilidad (primarias) en la fabricación de aviones para uso civil.

Este hecho ha sido el fruto por una parte de un gran esfuerzo investigador en este tipo de materiales por centros de investigación, universidades y grupos industriales principalmente norteamericanos, y por otra parte de la experiencia acumulada por la industria aeronáutica en general en la utilización de materiales compuestos de fibra de vidrio así como en la utilización extensiva de materiales compuestos de fibra de vidrio y carbono en la industria aeronáutica militar [1, 2, 3, 4]. En este sentido, es de destacar que aviones que en la actualidad se encuentran en servicio como el AV-8B fabricado por McDonnell Douglas tienen en su estructura casi un 30% de materiales compuestos de fibra de carbono y que los nuevos desarrollos que se están llevando a cabo tanto en Europa como en E.E.U.U. van a superar con mucho esta cota.

En la actualidad no hay industria aeronáutica mundial que no esté modificando sus cadenas de producción para prepararlas para una utilización masiva de este tipo de materiales, tanto en su vertiente militar como civil. En

este último punto hay que destacar sin duda el carácter pionero de empresas como Boeing que ha sido continuado por diversas empresas (especialmente europeas) con desarrollos tan interesantes como la fabricación de estabilizadores verticales para los aviones Airbus A-310, A-320 y A330/340 por parte de MBB, estabilizadores horizontales para los Airbus A-320 y A330/340 por CASA [5] y el ala del ATR-72 por Aerospatiale [6].

Un material compuesto puede ser definido como la combinación macroscópica de dos o más tipos de materiales con una interfase bien definida entre ellos [7]. En el caso de los materiales a estudiar en el presente trabajo los dos componentes son fibras continuas de carbono y resina epoxídica como matriz. Este tipo de materiales, tal y como se ha indicado, son actualmente los composites más utilizados en la industria aeronáutica para la fabricación de estructuras primarias y secundarias, debido principalmente a sus excelentes propiedades mecánicas y a su baja densidad. En la figura 1 [8] se comparan los materiales compuestos de matriz orgánica con otros materiales utilizados o en desarrollo en la industria aeroespacial, usando como criterio de evaluación, la resistencia específica en función de la velocidad de vuelo, expresada como número de Mach (1 Mach igual a la velocidad del sonido). Tal y como se puede observar, los composites son los que presentan, con gran diferencia, la mejor relación de resistencia a densidad para aviones que vuelen a una velocidad inferior a 2 Mach, lo cual incluye la práctica totalidad de los aviones tanto civiles como militares, así como aplicaciones espaciales. Esta es la principal razón que justifica su desarrollo y utilización masiva en la actualidad, así como su presumible extensión a la fabricación de fuselajes para aviones civiles y a

otro tipo de industrias como la del automóvil, naval, material móvil ferroviario, electromedicina, etc. Adicionalmente, los composites han permitido disminuir peso al poder diseñar las piezas de una forma más adecuada para soportar las cargas a las que se ven sometidas, disminuyendo el número de uniones en las estructuras, al realizarse en un solo proceso de fabricación la estructura en su conjunto, presentando una inmejorable resistencia a la corrosión, un bajo coeficiente de dilatación térmica y una gran resistencia a la fatiga.

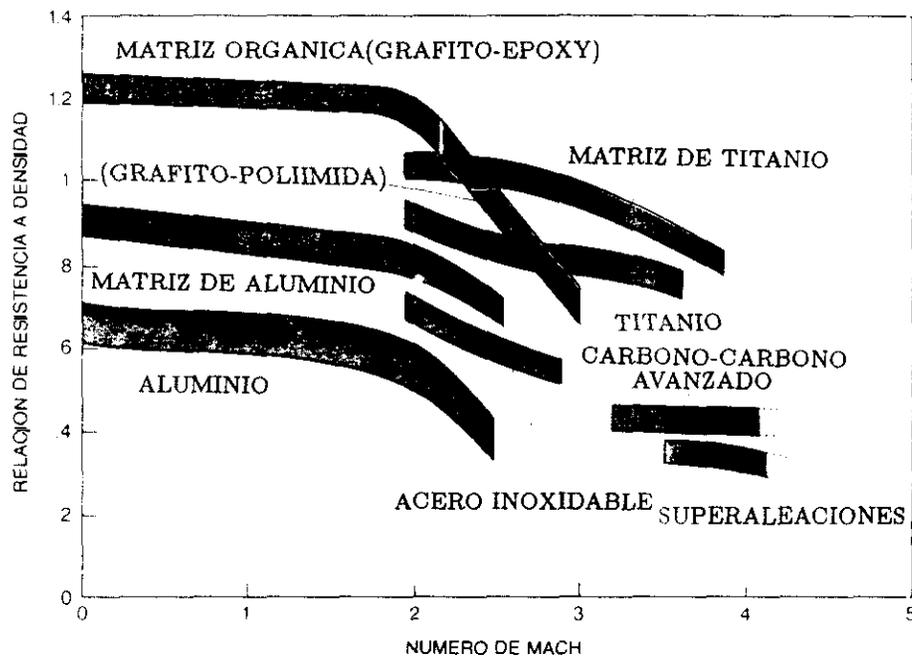


Figura 1: Comparación de distintos materiales de uso aeronáutico. Se ilustran según la relación resistencia a densidad para velocidades crecientes de la aeronave.

Al lado de esta serie de ventajas, también tienen un gran número de inconvenientes que han sido los responsables del retraso en su utilización, siendo los más importantes los siguientes: su alto precio, su tiempo de vida limitado antes del ciclo de curado, su baja resistencia al impacto y el efecto del agua absorbida sobre sus propiedades mecánicas.

Los dos últimos inconvenientes son la causa principal de no poder aprovechar en su totalidad las buenas propiedades mecánicas de los materiales compuestos de fibra de carbono con matriz epoxídica. Tal y como se indica más adelante en el apartado 1.6, el cálculo de estructuras se realiza utilizando valores de propiedades del material pero obtenidas en las peores condiciones en que se encuentra la estructura durante el tiempo en servicio del avión. Estas condiciones han sido determinadas [9, 10] y son, en general, la combinación de humedad y temperatura y la existencia de daños debido a impactos de herramientas, granizo y objetos diversos.

Este último punto ha sido tratado extensivamente en la bibliografía [10, 11, 12] existiendo en la actualidad un importante esfuerzo investigador para desarrollar nuevos materiales compuestos de fibra de carbono con mayor tolerancia al daño. Este esfuerzo se dirige principalmente en tres caminos:

- El desarrollo de matrices epoxídicas con aditivos termoplásticos [13] o elastoméricos [14].
- La utilización de polímeros termoplásticos como matrices [15, 16, 17]
- Desarrollo de nuevas fibras de carbono

El efecto de la humedad ha sido también muy estudiado tal y como se describe en los siguientes apartados. Sin embargo, una gran parte de los estudios publicados han tratado el problema de forma parcial sin que se haya llevado a cabo una integración que permita predecir la pérdida de propiedades en función de la cantidad de agua absorbida. Para estudiar este efecto de la humedad sobre las propiedades mecánicas del composite se determinan unas condiciones de servicio [18] que reflejan las peores condiciones de humedad y

temperatura en las que se encuentra el avión durante su vida útil. Estas condiciones se simulan en una cámara climática en la que se mantienen probetas del material el tiempo suficiente para absorber humedad hasta el equilibrio. Se ensayan a continuación a la temperatura adecuada y se obtienen los valores de las propiedades que mediante un procedimiento estadístico adecuado sirven para realizar el cálculo de una estructura dada. Este procedimiento, además de ser costoso, resulta ser un procedimiento largo que puede llevar a tiempos de acondicionamiento superiores a los 100 días, lo que puede producir que desde la fecha de selección del material al momento en que están disponibles los valores de diseño, transcurran períodos de tiempo muy largos. Una vez calculada y fabricada la estructura hay que introducir de nuevo ésta en una cámara climática para que así alcance el contenido de humedad en equilibrio antes de realizar el ensayo final de certificación. A la vista de este procedimiento de evaluación de materiales y ensayos de estructuras, se entiende la importancia de disponer de un procedimiento teórico que permita por un lado, poder calcular los valores de las propiedades mecánicas dependientes de la matriz (apartado 1.6) con sólo conocer los parámetros de difusión del material y la variación de la temperatura de transición vítrea del mismo en función del contenido en humedad y, por otro, poder calcular el tiempo exacto de permanencia de una estructura aeronáutica en una cámara climática para poder alcanzar la humedad correspondiente a las condiciones de servicio en las que debe certificarse el avión, o incluso determinar unas nuevas condiciones [19] con las que poder reducir el tiempo de acondicionamiento aunque alcanzando el mismo contenido en humedad final.

En el presente trabajo se caracterizán completamente los parámetros que

gobiernan: la absorción de humedad, la variación de la temperatura de transición vítrea y las propiedades mecánicas dependientes de la matriz en función del contenido en agua absorbida, poniéndose a punto herramientas de cálculo para determinar condiciones de acondicionamiento o bien predecir la distribución de humedad en probetas de materiales compuestos de fibra de carbono con matriz epoxídica.

## **1.2 Caracterización fisicoquímica de materiales**

Los principales requisitos que debe cumplir un material compuesto susceptible de ser utilizado en la fabricación de estructuras con altas prestaciones mecánicas, es la reproducibilidad de sus propiedades mecánicas finales y una tolerancia dimensional muy baja [20, 21]. Los principales factores que contribuyen a aumentar su variabilidad son principalmente la falta de uniformidad en las propiedades de los materiales de partida (preimpregnados en nuestro caso) y en el proceso de fabricación de los mismos, hasta su estado final de utilización. Debido a esto, hemos considerado de interés, introducir en el presente trabajo un apartado referente a la caracterización fisicoquímica de los materiales preimpregnados como mejor camino para asegurar que las conclusiones finales sean válidas para los materiales estudiados, sin tener en cuenta el lote de producción y de esta forma, poder ser aplicadas a cualquier estructura fabricada con los mismos [22].

Inicialmente, en el capítulo 3.1 se describe la caracterización fisicoquímica de los materiales preimpregnados [23] consistente principalmente en la obtención de su masa superficial tanto de preimpregnado como de fibra, contenido en fibra y en volátiles. A continuación se expone el estudio llevado a cabo sobre la resina epoxídica por medio de espectroscopía infrarroja, cromatografía líquida de alta resolución y calorimetría diferencial de barrido.

Una vez caracterizados los materiales de partida, se ha puesto a punto un proceso de fabricación [24] con el que se han fabricado y ensayado, de forma no destructiva [25], los laminados; a partir de estos se obtuvieron probetas para la realización de ensayos mecánicos de resistencia a tracción, compresión y cortadura interlaminar [20, 21] así como ensayos de contenido en fibra, huecos, absorción de agua y determinación de la temperatura de transición vítrea, cuyos resultados se describen en los apartados 3.1 a 3.5.

### **1.3 Teorías de absorción de agua en materiales compuestos**

Las resinas de formulación total o parcialmente epoxídica, absorben agua a partir de la humedad ambiental. En principio, se produce una absorción superficial instantánea, para a continuación difundirse en el interior del polímero. Esta absorción se debe principalmente a la gran afinidad existente entre las moléculas de agua que difunden en el seno del material y los diferentes grupos polares que forman parte del polímero. Además de este

mecanismo, el agua líquida puede ser transportada por capilaridad al interior del material a través de grietas, huecos y en el caso específico de materiales compuestos a través de la interfase fibra-resina [26, 27, 28, 29].

La absorción de agua obedece la segunda ley de Fick: la difusión es dirigida por un gradiente de concentración de agua entre el ambiente y el material, produciéndose una absorción continua de agua hasta que se alcanza la saturación [30].

La expresión general de la ley de Fick para la difusión unidireccional es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

donde  $c$  es la concentración de moléculas de agua,  $t$  el tiempo,  $x$  la distancia y  $D$  el coeficiente de difusión, que se considera independiente de la concentración.

Se han desarrollado dos tipos de métodos para resolver esta ecuación. Un primer grupo [27, 30, 31, 32, 19, 33] se basa en el modelo clásico de difusión en una fase, según el cual las moléculas pueden difundir libremente en el seno del material. El segundo tipo de métodos [34, 35, 36, 37, 38, 39] considera el material como un continuo pero sólo una parte de las moléculas de agua pueden difundir libremente, quedando el resto unidas a puntos activos del material teniendo impedido el proceso de difusión. Esta teoría tiene su punto de partida en el modelo de Langmuir.

### 1.3.1 Modelo de difusión en una fase

La formulación de Shen y Springer [30] considera un laminado compuesto por una matriz orgánica de resina epoxídica y por fibras de carbono que no absorben humedad, cuyas dimensiones son: espesor  $d$ , longitud  $l$  y anchura  $w$  (figura 2). El laminado es unidireccional con las fibras alineadas en la dirección  $y$ , con un contenido volumétrico en fibra  $V_f$ .

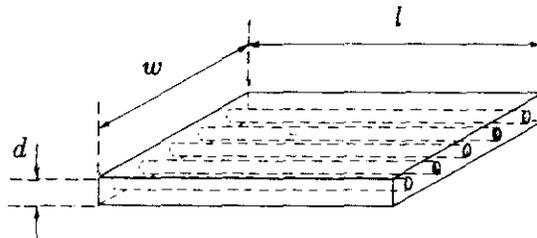


Figura 2: Laminado unidireccional considerado en los modelos de difusión de humedad

Inicialmente la temperatura  $T_0$  y la concentración  $c_0$  de agua dentro del material es uniforme. Si se introduce el material en un ambiente húmedo con una temperatura  $T$  y una humedad relativa  $\phi$ , inmediatamente se alcanza en la superficie del mismo una concentración de agua  $c$  igual a la concentración de agua en equilibrio  $c_\infty$ , que corresponde para el material a dicho valor de humedad relativa  $\phi$  a un tiempo infinito. Experimentalmente se ha observado que el equilibrio térmico para materiales compuestos de matriz epoxídica y fibra de carbono se alcanza  $10^6$  veces más rápido que el equilibrio de agua dentro del laminado [30], por lo que se considera que el material está en equilibrio térmico con el ambiente desde el instante inicial.

Considerando las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} c &= c_0 & \text{para } 0 < x < d & \text{ y } t = 0 \\ c &= c_\infty & \text{para } x = 0; x = d & \text{ y } t > 0 \end{aligned}$$

la solución de la ecuación (1) ha sido obtenida por Jost [40]:

$$\frac{c - c_0}{c_\infty - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{d}\right) \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 t D_x}{d^2}\right) \quad (2)$$

donde  $c$  es la concentración, ( $c_0$  inicial,  $c_\infty$  en equilibrio y  $c$  en el tiempo  $t$ ),  $x$  es la distancia en la dirección del espesor,  $t$  el tiempo y  $D_x$  el coeficiente de difusión en la dirección  $x$ . El contenido medio de humedad del laminado a un tiempo  $t$  se obtiene integrando la ecuación (2):

$$M_t = G(M_\infty - M_0) + M_0 \quad (3)$$

donde  $M_t$ ,  $M_0$  y  $M_\infty$  son los contenidos en agua (%) en el tiempo  $t$ , en el instante inicial y en el equilibrio, respectivamente.  $G$  es un parámetro dependiente del tiempo que viene dado por:

$$G = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_x t}{d^2}\right)}{(2n+1)^2} \quad (4)$$

A partir de las ecuaciones (2), (3) y (4) se puede conocer el contenido en agua y su distribución dentro de un laminado para cualquier tiempo  $t$ , a una temperatura  $T$  y humedad relativa  $\phi$ , siempre que se conozca el coeficiente de difusión  $D_x$ .

El cálculo del coeficiente de difusión se puede llevar a cabo a partir de la curva de absorción de humedad ( $M_t$  frente a  $t^{\frac{1}{2}}$ ), que es lineal en su parte inicial, utilizando la siguiente ecuación, deducida por Shen y Springer [30]:

$$D = \frac{\pi d^2}{16M_\infty^2} \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (5)$$

Experimentalmente el ensayo se realiza introduciendo la probeta descrita en la figura 2 en una cámara a la humedad y temperatura requeridas y pesando la probeta periódicamente. El valor obtenido con este ensayo es el del coeficiente de difusión  $D$  global de la probeta para materiales homogéneos. La relación entre el coeficiente de difusión en la dirección  $x$ ,  $D_x$  y el coeficiente de difusión global es [30]:

$$D_x = D \left( 1 + \frac{d}{l} + \frac{d}{w} \right)^{-2} \quad (6)$$

En el caso de materiales compuestos de fibras unidireccionales se obtienen las siguientes relaciones entre los coeficientes de difusión:

$$D_x = D_z = D_T \quad D_y = D_L \quad (7)$$

siendo  $D_L$  el coeficiente de difusión longitudinal (en la dirección de las fibras) y  $D_T$  el coeficiente de difusión transversal (perpendicular a las fibras). La relación entre  $D_L$  y  $D_T$  viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{D_L}{D_T} = \frac{1 - V_f}{1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}} \quad (8)$$

A partir de esta relación Whitney y Browning [36] y Shen y Springer [30] obtuvieron que el coeficiente de difusión en las caras perpendiculares a las fibras viene dado por:

$$D_T = D \left( 1 + \left( \frac{d}{w} + \frac{d}{l} \right) \left( \frac{1 - V_f}{1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}} \right) \right)^{-2} \quad (9)$$

y el coeficiente de difusión de la resina por:

$$D_R = \frac{D_T}{1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}} \quad (10)$$

Para materiales bidireccionales (fibras en la dirección  $y$  y  $z$ ) la formulación para obtener el coeficiente de difusión transversal  $D_T$  es la siguiente:

$$D_T = D_x \quad D_L = D_y = D_z \quad (11)$$

y la relación entre  $D_L$  y  $D_T$  viene dada por:

$$\frac{D_L}{D_T} = \frac{2 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} - V_f}{2 \left( 1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right)} \quad (12)$$

A partir de esta expresión y utilizando el mismo procedimiento utilizado para el caso unidireccional se obtiene que la relación entre el coeficiente de difusión transversal y el coeficiente global  $D$  es:

$$D_T = D \left( 1 + \left( \frac{2 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} - V_f}{2 \left( 1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{d}{l} - \frac{d}{w} \right) \right)^{-2} \quad (13)$$

### 1.3.2 Modelo de difusión en dos fases

El método descrito en el apartado 1.3.1 permite obtener resultados satisfactorios en algunos de los materiales compuestos estudiados, pero no es capaz de explicar algunas anomalías que tienen lugar en el proceso de absorción de agua de otros materiales [27, 29, 36, 41]. Además de los efectos irreversibles asociados a la exposición a ciclos térmicos [27, 41, 42], se han descrito dos tipos *generales de anomalías*.

En el primer tipo, en las curvas de contenido de humedad frente al tiempo se observa la no estabilización del contenido de agua, que tiende a crecer indefinidamente, o bien la presencia de dos niveles de estabilización.

El segundo tipo de anomalía corresponde a la dependencia con la historia previa del material del nivel de saturación o contenido de agua en equilibrio.

Se han sugerido diversas explicaciones a estos fenómenos. Algunos autores [27, 41, 43] han asociado la presencia de dos niveles de estabilización en el contenido de agua con la formación de microagrietamiento en el material, que daría lugar a una absorción preferencial de humedad por encima del nivel de equilibrio. Whitney y Browning [36] proponen un mecanismo de difusión dependiente de la concentración con el coeficiente de difusión decreciendo en función del tiempo. El hinchamiento del material puede alterar también el mecanismo de difusión, provocando variaciones en el coeficiente de difusión [29, 44, 45].

Alternativamente se ha desarrollado [34, 35] un modelo de difusión en dos fases, basado en la teoría de Langmuir de absorción en superficies. Este

modelo proporciona predicciones bastante correctas de las curvas de absorción de humedad en función del tiempo, en aquellos casos en los que el contenido de humedad crece indefinidamente [38, 39].

La teoría de difusión en dos fases supone que el agua absorbida en el material puede estar en dos fases, una donde la difusión es libre y otra en la que las moléculas de agua tienen impedida la difusión. Para el caso de materiales compuestos reforzados con fibras estas dos fases se pueden relacionar [34] con la difusión en el seno de la matriz y con la difusión alrededor de las fibras, en zonas de la matriz de alto módulo, respectivamente. Por otra parte hay que considerar que en resinas netas se ha aplicado el modelo satisfactoriamente [38], teniendo entonces que relacionar la presencia de dos fases con zonas de distinta densidad de entrecruzamiento.

A diferencia del modelo anterior, en el que a partir de dos parámetros,  $D$  y  $M_\infty$ , se podía conocer en cualquier momento el contenido y distribución de agua en el material, en el modelo de Langmuir se necesitan cuatro parámetros para poder describir completamente el proceso de absorción y difusión de agua.

Estos parámetros son el coeficiente de difusión  $D$  en la fase de libre difusión, el contenido de humedad a tiempo infinito  $M_\infty$ , la probabilidad  $\beta$  de que las moléculas ligadas queden libres por unidad de tiempo y la probabilidad  $\gamma$  de que las moléculas libres queden ligadas por unidad de tiempo.

A partir de estos parámetros, el modelo se puede formular de acuerdo con la siguiente descripción [35]:

Si  $n(t = \infty)$  es el número total de moléculas en la fase libre del material y  $N(t = \infty)$  el número total de moléculas ligadas al material, el fenómeno de la difusión se puede describir por las expresiones siguientes:

$$\gamma n(t = \infty) = \beta N(t = \infty) \quad (14)$$

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} \quad (15)$$

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = \gamma n(x, t) - \beta n(x, t) \quad (16)$$

donde  $n$  y  $N$  son parámetros que dependen de la humedad relativa.

El número total de moléculas  $n(x, t) + N(x, t)$  es la cantidad de agua en el material a tiempo  $t$ :

$$M_t = \frac{100M_w}{N_a\rho}(n + N) \quad (17)$$

donde  $M_w$  es el peso molecular del agua,  $N_a$  el número de Avogadro y  $\rho$  la densidad del material seco.

Cuando los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  son pequeños en comparación con el parámetro que determina la velocidad de saturación de una probeta unidireccional de espesor  $d$ , siendo  $k$  el parámetro siguiente:

$$k = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (18)$$

entonces se puede expresar la solución de las ecuaciones (14), (15) y (16) por:

$$M_t = M_\infty \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} e^{-\gamma t} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty \text{impar}} \frac{e^{-kl^2 t}}{l^2} \right) + \frac{\beta}{\beta + \gamma} (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \right) \quad (19)$$

siendo  $2\gamma \ll k$  y  $2\beta \ll k$ .

Esta ecuación puede ser simplificada para tiempos de exposición pequeños ( $kt \ll 0.7$ ):

$$M_t = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\beta}{\gamma + \beta} M_\infty \right) \sqrt{kt} \quad (20)$$

y para tiempos de exposición suficientemente largos ( $kt \gg 1$ )

$$M_t = M_\infty \left( 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \right) \quad (21)$$

A partir de esta última ecuación se pueden derivar dos expresiones para calcular los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$ :

$$\beta \equiv \text{constante} \simeq - \left( \frac{\partial M_t}{\partial t} \right)^{-1} \frac{\partial^2 M_t}{\partial t^2} \quad (22)$$

$$1 + \frac{\beta}{\gamma} \equiv \text{constante} \simeq \exp(-\beta t) \left( \beta \left( \frac{\partial M_t}{\partial t} \right)^{-1} M_t + 1 \right) \quad (23)$$

Trazando una curva a través de los puntos experimentales ( $M_t$  frente a  $t$ ) se pueden obtener los valores  $\beta$  y  $\gamma$  mediante las ecuaciones (22) y (23).

Este procedimiento se puede aplicar a curvas de contenido de humedad obtenidas a distintas temperaturas. Una vez obtenidos los parámetros  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $D$  (ecuaciones (18) y (20)) correspondientes a una temperatura, se pueden calcular las curvas de contenido de humedad de distintas condiciones de humedad relativa a esa misma temperatura a partir de la ecuación (19), obteniendo previamente el contenido de humedad en equilibrio mediante la expresión:

$$M_{\infty} = \left( \frac{\partial M_t}{\partial t} \right)_{t=0} \frac{1}{\pi} \frac{e}{\sqrt{D}} \left( \frac{\beta + \gamma}{\beta} \right) \quad (24)$$

donde  $\left( \frac{\partial M_t}{\partial t} \right)_{t=0}$  es la pendiente en la parte inicial de la curva experimental de contenido de humedad.

Evidentemente los coeficientes de difusión obtenidos por este método corresponden al laminado total. Dado que el coeficiente  $D_x$  es el más interesante a efectos prácticos, la relación de  $D$  con  $D_x$  se obtiene a partir de las expresiones derivadas para el caso de difusión en una fase, es decir, a través de las ecuaciones (6) a (13).

La distribución de agua dentro del laminado para cualquier tipo de exposición se obtiene resolviendo las ecuaciones (14), (15) y (16). Carter y Kibler [28] utilizaron el método de transformadas de Laplace para obtener las expresiones del número de moléculas de ligadas y libres en función del espesor y del tiempo, así como para calcular el contenido medio de humedad en el laminado.

Alternativamente, Dewas [37] propone la resolución de las ecuaciones (14), (15) y (16) a través del método de incrementos finitos:

$$\frac{1}{\Delta t} (n(i, j+1) - n(i, j)) = \frac{D}{\Delta x^2} (n(i+1, j) - 2n(i, j) + n(i-1, j)) - \gamma n(i, j) + \beta N(i, j) \quad (25)$$

$$\frac{1}{\Delta t} (N(i, j+1) - N(i, j)) = \gamma n(i, j) - \beta N(i, j) \quad (26)$$

donde  $n(i, j)$  y  $N(i, j)$  son las moléculas libres y atrapadas en la capa  $i$  en el tiempo  $j$ , respectivamente. Si se conocen  $n(i, j)$ ,  $n(i+1, j)$  y  $N(i, j)$  se pueden calcular  $n(i, j+1)$  y  $N(i, j+1)$ .

A partir de las condiciones iniciales se puede conocer el perfil de distribución de agua a lo largo del material para cualquier momento del proceso y cualquiera condición climática. Las condiciones iniciales se establecen igual que en el caso de difusión en una sola fase, es decir:

$$N(x, t) = 0 \text{ y } n(x, t) = 0 \quad \text{para } 0 < x < d \quad \text{y } t = 0$$

$$N(x, t) = N(t = \infty) \quad \text{para } x = 0; x = d \quad \text{y } t \geq 0$$

$$n(x, t) = n(t = \infty) \quad \text{para } x = 0; x = d \quad \text{y } t \geq 0$$

Este método es válido siempre que se consideren intervalos de tiempo tales que  $\Delta t \simeq \Delta x^2/6D$ .

El contenido medio de humedad en el laminado se calcula a partir de la ecuación (19).

La dependencia de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  con la temperatura es un tema insuficientemente estudiado. Bonniau y Bunsell [39] han encontrado que tanto  $\beta$  como  $\gamma$  aumentan con la temperatura, pero Carter y Kibler [35] sugieren que existe una dependencia muy débil de estos parámetros con la temperatura,

lo cual indicaría que existen sitios cuya inaccesibilidad se debe a impedimentos estéricos más que a una energía de activación. Por otra parte, Dewas y Favre [38] proponen que  $\beta$  y  $\gamma$  aparecen más como coeficientes de ajuste de las curvas experimentales, que como magnitudes físicas de significado real.

### 1.3.3 Relación entre los coeficientes de difusión de una fase y dos fases

La relación entre los coeficientes de difusión obtenidos para los dos modelos considerados, se obtiene a partir de las ecuaciones (5), (18) y (20) y es la siguiente:

$$\frac{D_1}{D_2} = \left[ \left( \frac{\beta + \gamma}{\beta} \right) \frac{M_{\infty 1}}{M_{\infty 2}} \right]^2 \quad (27)$$

donde  $D_2$  es el coeficiente de difusión obtenido por el método de Langmuir,  $D_1$  el coeficiente de difusión para el caso de difusión en una sola fase y  $M_{\infty 1}$  y  $M_{\infty 2}$  los contenidos de humedad en una y dos fases respectivamente.

### 1.3.4 Variación del coeficiente de difusión con la temperatura

El coeficiente de difusión es función de la temperatura pero independiente de la humedad relativa del ambiente. A medida que aumenta la temperatura, la energía cinética de los gases, el volumen libre y el movimiento de las cadenas del polímero aumentan, produciendo un aumento del coeficiente

de difusión. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Frenkel-Eiring:

$$D = D_0 \exp - \frac{\Delta G^\#}{RT} \quad (28)$$

donde  $\Delta G^\#$  es la energía libre de activación del proceso de difusión, que incluye [26] un término debido a los obstáculos a la rotación segmental (energía de activación del proceso de difusión,  $E_a$ ) y un término debido al reordenamiento espacial en el complejo activado (entropía del salto de difusión,  $\Delta S^\#$ ), de modo que teniendo en cuenta que:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (29)$$

y

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (30)$$

resulta:

$$\Delta G^\# = E_a - T(\Delta S^\# + R) \quad (31)$$

Se puede expresar el coeficiente de difusión como:

$$D = D_1 e^{\Delta S^\# / R} - e^{-E_a / RT} \quad (32)$$

donde  $D_1$  depende de la temperatura a través de la expresión:

$$D_1 = \frac{\kappa \delta^2 K T}{h} \quad (33)$$

donde  $\kappa$  es el coeficiente de transmisión,  $\delta$  es la longitud del salto de difusión,  $K$  es la constante de Boltzmann,  $h$  es la constante de Planck y  $T$  es la temperatura absoluta. Se asume normalmente [46] que el coeficiente de transmisión  $\kappa$  es 1. La longitud del salto de difusión se estima a través de las tablas de distancias y ángulos de enlace aplicados a modelos moleculares del sistema epoxídico.

De Iasi y Whiteside [26] han estimado un valor de 1.8 nm para la distancia media entre grupos polares adyacentes tales como los grupos hidroxilo capaces de formar enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de agua.

La dependencia más fuerte con la temperatura del coeficiente de difusión viene dada a través de la energía de activación, de modo que se suele expresar la ecuación (32) en la forma típica de la ecuación de Arrhenius [47]:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (34)$$

A partir de esta expresión, la representación gráfica de  $\ln D$  frente a  $1/T$  permite calcular  $E_a$  y  $D_0$ . Se puede estimar a continuación el valor de la entropía del proceso de activación,  $\Delta S^\ddagger$ , a través de las ecuaciones (32) y (33).

### 1.3.5 Influencia de la temperatura y la humedad relativa en el contenido de humedad en el equilibrio

Para un material dado, el contenido de humedad en equilibrio depende de la temperatura y del contenido de humedad del ambiente [48]. Desde un punto de vista operacional se ha considerado que el contenido de humedad en equilibrio está relacionado con la humedad relativa del medio de exposición según la expresión:

$$M_{\infty} = a\phi^b \quad (35)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes para cada material.

A partir de esta expresión y conociendo al menos el contenido de humedad en equilibrio para dos condiciones de humedad diferentes, se obtienen los parámetros  $a$  y  $b$  y se puede construir la curva maestra o patrón del material.

Esta aproximación es válida en algunos materiales donde se ha encontrado que  $M_{\infty}$  no varía apreciablemente con la temperatura [26, 36, 39]. Sin embargo en otros casos se encuentran variaciones de hasta un 20% según la temperatura de ensayo [19, 41, 49, 18]. En este último caso, no se puede disponer de una curva maestra válida para cualquier temperatura y se debe recurrir al cálculo de curvas maestras a diferentes temperaturas. Para ello, es necesaria la determinación previa de los contenidos de humedad en equilibrio a diferentes valores de humedad relativa en función de la temperatura.

#### 1.4 Variación de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en agua.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es uno de los parámetros más importantes que caracteriza los polímeros amorfos, tales como las resinas epoxídicas. La transición vítrea se produce como consecuencia de la existencia de movimientos conjuntos de grupos atómicos de las cadenas poliméricas y está representada por una temperatura,  $T_g$ , por debajo de la cual el polímero se comporta como un sólido rígido e incluso frágil (alto módulo), mientras que por encima lo hace como un material con características de caucho (relativamente bajo módulo). En realidad, la transición ocurre en un intervalo de aproximadamente 10 ó 20°C , siendo la temperatura de transición vítrea que se mide, un valor dentro de este intervalo.

Hay varios factores que afectan la  $T_g$  de un polímero, pero para resinas epoxídicas, uno de los más importantes es el agua absorbida en su estructura. Efectivamente, una disminución importante de la  $T_g$  ha sido reseñada por varios autores [50, 51, 52, 53] en resinas epoxídicas saturadas de humedad.

La disminución de la  $T_g$  tiene un importante efecto sobre las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del material. En el apartado 1.6 se describe con más detalle el efecto de la variación de la  $T_g$  sobre las propiedades mecánicas del material.

### 1.4.1 Teorías de la plastificación

La disminución de la  $T_g$  producida por la absorción de agua en un polímero, indica que el agua actúa como un plastificante de la estructura. Existen diversas teorías que tratan de explicar el efecto del plastificante sobre la temperatura de transición vítrea del polímero.

Desde un punto de vista cualitativo, existen dos teorías básicas para justificar los efectos que los plastificantes provocan en los polímeros amorfos. La teoría de la lubricidad propone que las moléculas de plastificante actúan como un lubricante facilitando el movimiento de las cadenas poliméricas [53]. La teoría del gel considera la resistencia a la deformación de las cadenas poliméricas como una consecuencia de la estructura de gel que se forma mediante uniones polares más o menos fuertes entre las cadenas del polímero. El plastificante actúa rompiendo estas uniones y solvatando los grupos polares de modo que no pueden interactuar entre sí [53, 54, 55].

Para predecir cuantitativamente los cambios producidos en la  $T_g$  del material por efecto de la absorción de humedad se han desarrollado varios modelos. A partir de la termodinámica clásica, Couchman y Karasz [56] obtuvieron la siguiente ecuación:

$$T_g = \frac{X_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + X_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{X_1 \Delta C_{p1} + X_2 \Delta C_{p2}} \quad (36)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al polímero y al agua, respectivamente, siendo  $X$  la fracción molar en peso,  $T_g$  la temperatura de transición vítrea y

$\Delta C_p$ , el cambio del calor específico en la transición vítrea. Los valores de  $T_g$  y  $\Delta C_p$  correspondientes al agua son:  $T_{g2} = 134 \text{ K}$  y  $\Delta C_{p2} = 1.94 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [57]. Esta ecuación es tanto más aplicable cuanto más alta es la densidad de entrecruzamiento del polímero [57, 58].

Otra teoría basada en consideraciones termodinámicas es la teoría de la entropía conformacional, la cual establece que es esta variable, dependiente de la temperatura, la que determina la transición vítrea de una resina con un contenido en agua determinado. Suponiendo que la entropía conformacional es una propiedad dependiente de la temperatura, Carter y Kibler [59] han desarrollado la siguiente expresión para determinar la variación de la  $T_g$  en función del contenido de humedad absorbida:

$$T_g = T_{gp} \left[ 1 - \frac{Ry(r)}{M_s \Delta C_p} \right] \quad (37)$$

siendo  $y(r) = r \ln \frac{1}{r} + (1 - r) \ln \frac{1}{1-r}$  y  $r = \frac{M_s}{M_w} f$  donde  $M_s$  es el cociente entre el número de Avogadro ( $N_a$ ) y el número de enlaces por puente de hidrógeno entre moléculas de agua absorbida y grupos polares de la resina por gramo de la misma,  $M_w$  es el peso molecular del agua,  $f$  son los gramos de agua absorbida por gramo de resina seca,  $\Delta C_p$  es el cambio de calor específico de la resina en la temperatura de transición vítrea del polímero seco,  $R$  la constante universal de los gases y  $T_{gp}$  la temperatura de transición vítrea del polímero seco.

El valor de  $\Delta C_p$  se puede obtener mediante calorimetría diferencial de barrido. Sin embargo, en el caso de materiales compuestos su determinación experimental es difícil y está sujeta a muchas fuentes de error. Al no disponer

de datos experimentales de  $\Delta C_p$ , Carter y Kibler [59] han considerado esta magnitud como un parámetro a determinar mediante el ajuste a la ecuación teórica de los datos experimentales de la variación de la  $T_g$  en función del contenido de humedad.

La teoría más utilizada para describir la transición vítrea en polímeros es la del volumen libre. El volumen libre de un material es igual a la diferencia entre su volumen molar a una temperatura dada, y su volumen molar a 0 K si se le supone cristalino a esta temperatura. Esta teoría considera que todos los sistemas alcanzan la transición vítrea a un valor determinado del volumen libre del material, que es universal para todos los sistemas y es 0.025 del volumen total [60, 61]. Si se supone que los volúmenes libres son aditivos, y dado que el plastificante tiene un volumen libre más alto, parece evidente que el añadir más plastificante aumenta el volumen libre del sistema, y por tanto, disminuye su  $T_g$ . Kelley y Bueche [62] han desarrollado la siguiente expresión basada en las consideraciones anteriores:

$$T_g = \frac{\alpha_p V_p T_{gp} + \alpha_d (1 - V_p) T_{gd}}{\alpha_p V_p + \alpha_d (1 - V_p)} \quad (38)$$

donde  $\alpha_p$  es la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del polímero seco por encima y por debajo de su  $T_g$ ,  $\alpha_d$  es la diferencia entre los coeficientes de expansión del agua por encima y por debajo de su  $T_g$ ,  $T_{gp}$  y  $T_{gd}$  son las temperaturas de transición del polímero seco y del agua respectivamente y  $V_p$  es la fracción en volumen del polímero en el sistema. Estos mismos autores han asignado a  $T_{gd}$  un valor de 128 K y a  $\alpha_d$  un valor de  $4.8 \cdot 10^{-4} C^{-1}$ . Esta expresión permite calcular la temperatura de transición vítrea de un sis-

tema formado por polímero y diluyente. Para el caso específico de materiales compuestos con matriz epoxídica, Morgan y Mones [51] han propuesto que  $\alpha_p \simeq \alpha_d$ , lo cual conduce a una simplificación de la ecuación anterior:

$$T_g = V_p T_{gp} + (1 - V_p) T_{gd} \quad (39)$$

donde la  $T_g$  del agua presenta un valor de  $134 \text{ K}$  [57] y  $\alpha_d = 3.66 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$  [41, 52].

En todos los casos el valor de la fracción en volumen del polímero en el sistema viene dado por la siguiente expresión:

$$V_p = \frac{1}{1 + \frac{\rho_p}{\rho_d} [0.01M]} \quad (40)$$

donde  $\rho_p$  y  $\rho_d$  son las densidades del polímero y del agua, respectivamente y  $M$  es el aumento de peso del material (en %). Una modificación de la expresión (38) generada por Kelly y Bueche [62] ha sido desarrollada por Mckague y cols. [50, 63] los cuales tienen en cuenta que el agua puede producir hinchamiento en el material, por lo que debe sustituirse la diferencia de los coeficientes de expansión térmica del polímero por encima y por debajo de la  $T_g$  por el coeficiente de expansión térmica del polímero en el estado vítreo, es decir por debajo de la  $T_g$ .

Las relaciones cuantitativas desarrolladas para predecir el efecto de la absorción de humedad en la  $T_g$  del polímero han de ser aplicadas considerando que los materiales han alcanzado una distribución uniforme y estable de humedad [41]. Sin embargo, la presencia de distribuciones de humedad no uniformes se

ha puesto de manifiesto fundamentalmente mediante medidas de DMA (Análisis Mecanodinámico). Gupta y cols. [64, 65] han detectado la presencia de picos dobles en las curvas de  $\tan\delta$  de la transición  $\alpha$  medida por DMA para una resina epoxídica (sistema DGEBA/mPDA) los cuales se han encontrado también en materiales compuestos con resinas epoxídicas o bismaleimídicas [53, 66].

La presencia de estas anomalías puede estar originada por una variedad de factores que incluyen desde la no uniformidad del secado de la muestra durante la realización del ensayo térmico [64] hasta la heterogeneidad en la morfología de la resina debido a la existencia de regiones de distinta densidad de entrecruzamiento [64, 67, 68, 69, 70]. De hecho, se ha descrito que la cantidad y la velocidad de absorción de agua en resinas epoxídicas es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento de la resina [71, 72]. En los casos en los que se presenta una distribución no homogénea de humedad, reflejada por la presencia de dos picos en las curvas de  $\tan\delta$ , se puede estudiar si dicha heterogeneidad está producida por la existencia de regiones de distinta densidad de entrecruzamiento, a través de la siguiente expresión :

$$\log G'' = 7 + \frac{293\rho}{M_c} \quad (41)$$

deducida empíricamente por Nielsen [73, 74] y que relaciona los valores del módulo de pérdida medido a torsión por encima de la  $T_g$  ( $G''$ ) con el peso molecular medio entre puntos de entrecruzamiento ( $M_c$ ) siendo  $\rho$  la densidad.

Por otra parte, se han encontrado distintos tipos de evolución de la  $T_g$  en función del contenido de humedad, pudiendo ser atribuido este fenómeno

también a la heterogeneidad en la morfología de la resina. En algunos materiales compuestos, [26, 63, 75] la disminución de la  $T_g$  es prácticamente lineal con el aumento en el contenido de humedad hasta llegar a un valor estable que se alcanza cuando el contenido de humedad es el del equilibrio o muy próximo a éste. Por el contrario, otros materiales [53], presentan un valor de contenido de humedad absorbida a partir del cual la  $T_g$  del material no experimenta disminución. Este valor define el contenido de humedad por encima del cual el agua penetra en las regiones altamente entrecruzadas del polímero.

En el caso de los materiales compuestos la presencia de distribuciones de humedad no uniformes se puede atribuir o bien a heterogeneidades en el seno de la matriz epoxídica o bien a la existencia de la interfase fibra-matriz donde la restricción a la movilidad molecular provocaría una menor absorción de humedad con respecto a la matriz [53, 70]. Esta restricción a la movilidad es debida a la existencia de una zona donde han predominado las reacciones de homopolimerización entre las moléculas de la resina epoxídica del agente de encimaje de las fibras. Sin embargo, también se ha descrito una absorción de agua preferente en la interfase fibra-matriz que estaría provocada por el tratamiento oxidativo superficial de las fibras [76].

La humedad absorbida puede causar una disminución en la  $T_g$  de los materiales no sólo por el efecto plastificante, anteriormente descrito, sino también por un efecto de degradación irreversible de las resinas. Se puede producir una degradación por causas mecánicas debido a la aparición de microagrietamiento en probetas expuestas a ambientes húmedos [41, 77]. Por otra parte, el agua absorbida en la estructura puede producir reacciones químicas irreversibles de diversos tipos: hidrólisis de enlaces covalentes [78], bloqueo de enlaces por

puente de hidrógeno [79], reacciones con grupos epoxídicos residuales [80, 81], etc. Estos fenómenos de degradación irreversible de las resinas, se pueden detectar mediante la realización de medidas de  $T_g$  en muestras que, una vez humedecidas, se someten a un proceso de secado, al obtener valores de  $T_g$  que no coinciden con los valores iniciales de referencia.

El deterioro mecánico o químico de las resinas se suma al efecto plastificante del agua absorbida, produciendo una disminución anormalmente alta de la  $T_g$  en los materiales humedecidos. Esta disminución no puede ser reproducida por ninguno de los modelos teóricos anteriormente expuestos, pues estos sólo consideran la plastificación producida por la humedad.

En general, los sistemas con un valor más alto de la  $T_g$  en seco, mantendrán también un valor más alto en las muestras humedecidas, pero no se puede garantizar que siempre se produzca este comportamiento, pues existen algunos tipos de resinas que son más sensibles al contenido de humedad que otros. Así, Burton [78] ha encontrado que resinas que contienen átomos de bromo en su estructura, experimentan una pérdida en los valores de la  $T_g$  superior a la que experimentan resinas análogas pero que no contienen bromo. Este autor ha encontrado también que en las resinas epoxídicas basadas en DGEBA (diglicidileter del bisfenol A) y MDA (metilendianilina) la disminución de la  $T_g$  aumenta a medida que aumenta la polaridad de las resinas.

## 1.5 Propiedades dinámicas y preparación de curvas maestras

### 1.5.1 Ensayos Dinámicos

Los materiales polímeros tienen una fuerte dependencia de la temperatura y tiempo de aplicación de carga sobre sus propiedades mecánicas. Esta dependencia es una consecuencia de la naturaleza viscoelástica de este tipo de materiales, lo que hace que su comportamiento tenga que ser descrito utilizando la ley de Hooke ( $\sigma = E\varepsilon$ ) y la ley de Newton ( $\sigma = \eta \dot{\varepsilon}$ ). La primera se basa en que la deformación y la carga son directamente proporcionales, mientras que en la segunda es la velocidad de deformación la que es directamente proporcional a la carga. Este comportamiento complejo de los materiales poliméricos hace que se hayan desarrollado una gran cantidad de métodos experimentales complementarios para estudiar sus propiedades mecánicas. Un gran número de estos métodos son ensayos mecánicos tradicionales como resistencia a tracción, compresión, cizalladura, etc. Otra gran familia la componen ensayos del tipo de fluencia y relajación de esfuerzos y el tercer grupo está compuesto por ensayos dinámicos en los que se somete al material a una carga de tipo oscilatorio.

En nuestro trabajo se estudia la influencia de la humedad sobre las propiedades mecánicas de los materiales utilizando tanto ensayos tradicionales (apartados 1.6 y 2.2.3.) como ensayos dinámicos. Los ensayos dinámicos miden la respuesta del material a una carga sinusoidal, realizándose normalmente el

ensayo en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias.

Si el ensayo se realiza a cizalladura, el resultado que se obtiene será el módulo complejo a cizalladura del material:

$$G^* = G' + iG'' \quad (42)$$

donde  $G^*$  es el módulo complejo a cizalladura, y  $G'$  y  $G''$  son las partes real e imaginaria del módulo a cizalladura respectivamente.

La relación entre la parte imaginaria y real del módulo:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (43)$$

da una idea de la relación entre la energía disipada en forma de calor y la almacenada en el material durante un ciclo de oscilación.

La utilidad práctica de este tipo de ensayos es muy grande; en nuestro trabajo tiene dos aplicaciones principales:

- Medida de la temperatura de transición vítrea del material ( $T_g$ ), para los estudios de influencia de la absorción de humedad en dicha magnitud. La utilización de ensayos dinámicos es uno de los métodos más comunes para determinar la temperatura de transición vítrea de un polímero o un material compuesto. En un ensayo de este tipo, la  $T_g$  de un material puede determinarse a partir de las curvas de  $G'$ ,  $G''$  y  $\tan\delta$  en función de la temperatura. La fig 3 muestra algunos de los procedimientos más utilizados que se encuentran en la normativa internacional. Los tres criterios pueden ser utilizados para dar una aproximación de la  $T_g$ . Aunque

el más aproximado al valor obtenido por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) o Análisis Termomecánico (TMA) es el máximo de  $G''$  [74], los obtenidos a partir de las curvas  $G'$  y  $\tan\delta$  son los más comúnmente utilizados. En la industria aeronáutica en general y en este trabajo en particular se utiliza el método de la curva de  $G'$  [82] tal y como se indica en el apartado 2.2.3 en la descripción del método experimental utilizado.

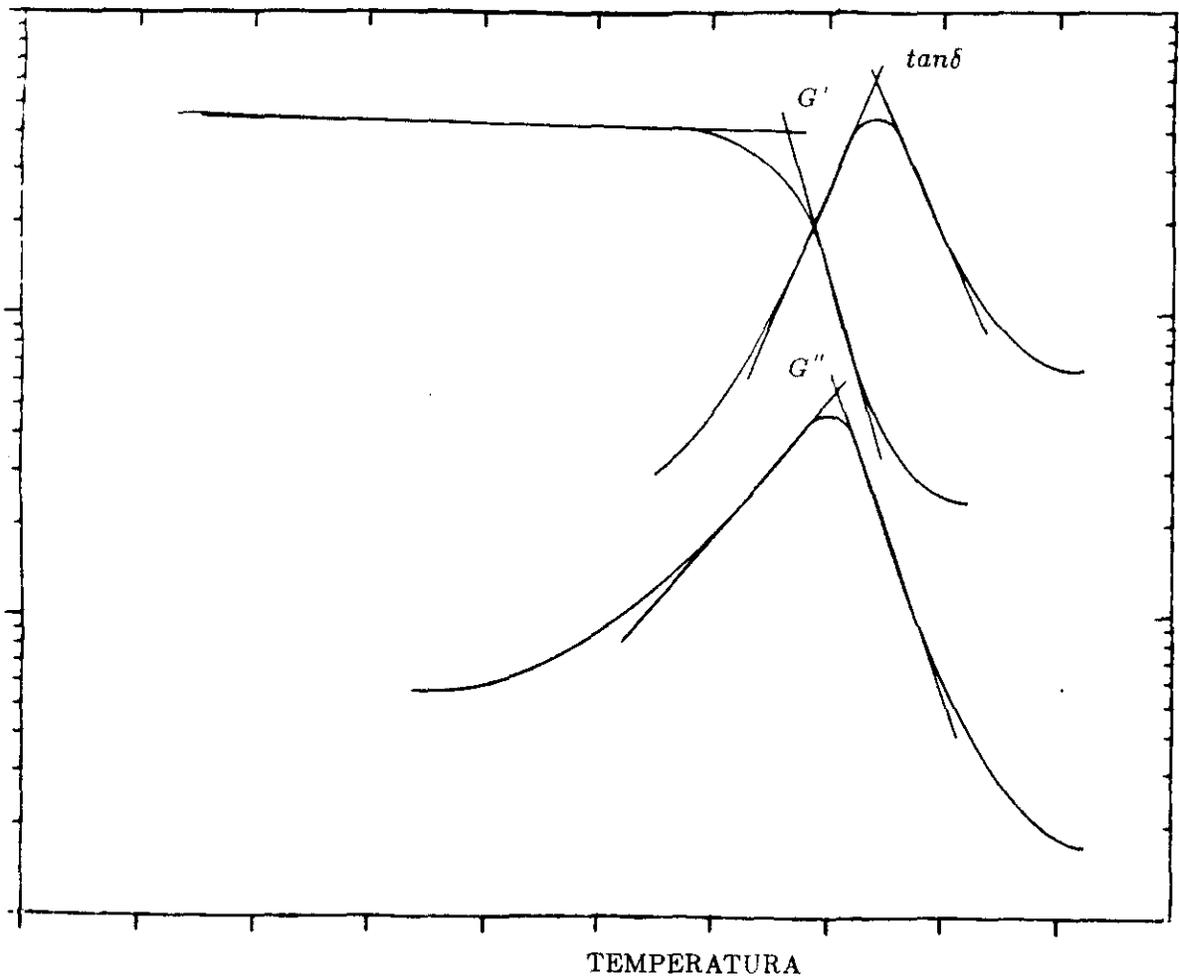


Figura 3: Curvas típicas de los módulos de cizalladura ( $G'$  y  $G''$ ) y  $\tan\delta$  frente a la temperatura, obtenidas mediante D.M.A.

- Preparación de curvas maestras.

Si el ensayo dinámico se lleva a cabo a varias frecuencias y realizando un barrido de temperaturas utilizando el principio de superposición tiempo-temperatura, es posible, generar un curva a una temperatura determinada que haga una predicción del comportamiento del material a largo plazo [55, 83]. Este punto se tratará de forma más amplia a continuación.

### **1.5.2 Preparación de curvas maestras. Principio de superposición tiempo-temperatura.**

Los efectos del tiempo y la temperatura sobre un polímero, pueden predecirse a través de la utilización del principio de superposición tiempo-temperatura. Este principio desarrollado por Tobolsky [84] y más tarde por Williams, Landel y Ferry [61] se basa en la equivalencia del tiempo y la temperatura en un ensayo mecánico. Es decir, un ensayo dado realizado a diversas temperaturas y durante un cierto período de tiempo permitirá preparar una curva completa del comportamiento del material a una temperatura dada de referencia durante un período de tiempo muy superior al que se realizó el ensayo. Datos viscoelásticos del material pueden ser generados utilizando medidas estáticas en condiciones isoterma (fluencia o relajación de esfuerzos) o de procedimientos dinámicos, realizando un barrido de temperatura a diversas frecuencias. El tiempo y la frecuencia se relacionan a través de la ecuación :

$$t = \frac{1}{\omega} \quad (44)$$

por lo que un ensayo dinámico es equivalente a un experimento realizado de forma isoterma durante un cierto período de tiempo.

El procedimiento de preparación de curvas maestras se describe en la figura 4 y consiste en lo siguiente:

- Se lleva a cabo el experimento dinamomecánico realizando un barrido de frecuencias en un intervalo de temperatura determinado por lo que se obtienen una serie de curvas de  $\log G'$  o  $\log G''$  en función de la frecuencia  $\omega$ .
- Se transforma la frecuencia en tiempo a través de la ecuación  $t = \frac{1}{\omega}$
- A continuación se selecciona una temperatura de referencia  $T_0$  para la que se pretende preparar la curva maestra.
- El factor de cambio  $a_T$  se calcula trasladando horizontalmente cada uno de los tramos isotermos de  $\log G'$  o  $\log G''$  en función del tiempo, manteniendo fijo el tramo correspondiente a la temperatura de referencia  $T_0$  y ajustando el resto de los tramos a izquierda o derecha de éste hasta formar la curva maestra (ver figura 4). El factor de cambio  $a_T$  viene dado por:

$$\log a_T = \log t_i - \log t_0 \quad (45)$$

A partir de esta expresión, un valor del módulo  $G$  medido a una temperatura  $T_i$  y a un tiempo  $t_i$  puede ser calculado a una temperatura  $T_0$  y a un tiempo  $t_0$  utilizando la expresión:

$$G^{T_i}(t_i) = G^{T_0}\left(\frac{t_0}{a_T}\right) \quad (46)$$

- Los valores obtenidos de  $\log a_T$  pueden ser ajustados teóricamente utilizando la teoría W.L.F. [61, 74, 85] a través de la expresión siguiente:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (47)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes.

Esta expresión ha sido ampliamente utilizada y es válida para polímeros amorfos utilizando como temperatura de referencia una temperatura comprendida entre  $T_g$  y  $T_g + 100^\circ C$

También es posible ajustar el factor de cambio a través de la ecuación de Arrhenius:

$$\log a_T = \frac{-E_a}{2.303 R(T - T_0)} \quad (48)$$

donde  $R$  es la constante de los gases y  $E_a$  es la energía de activación del proceso.

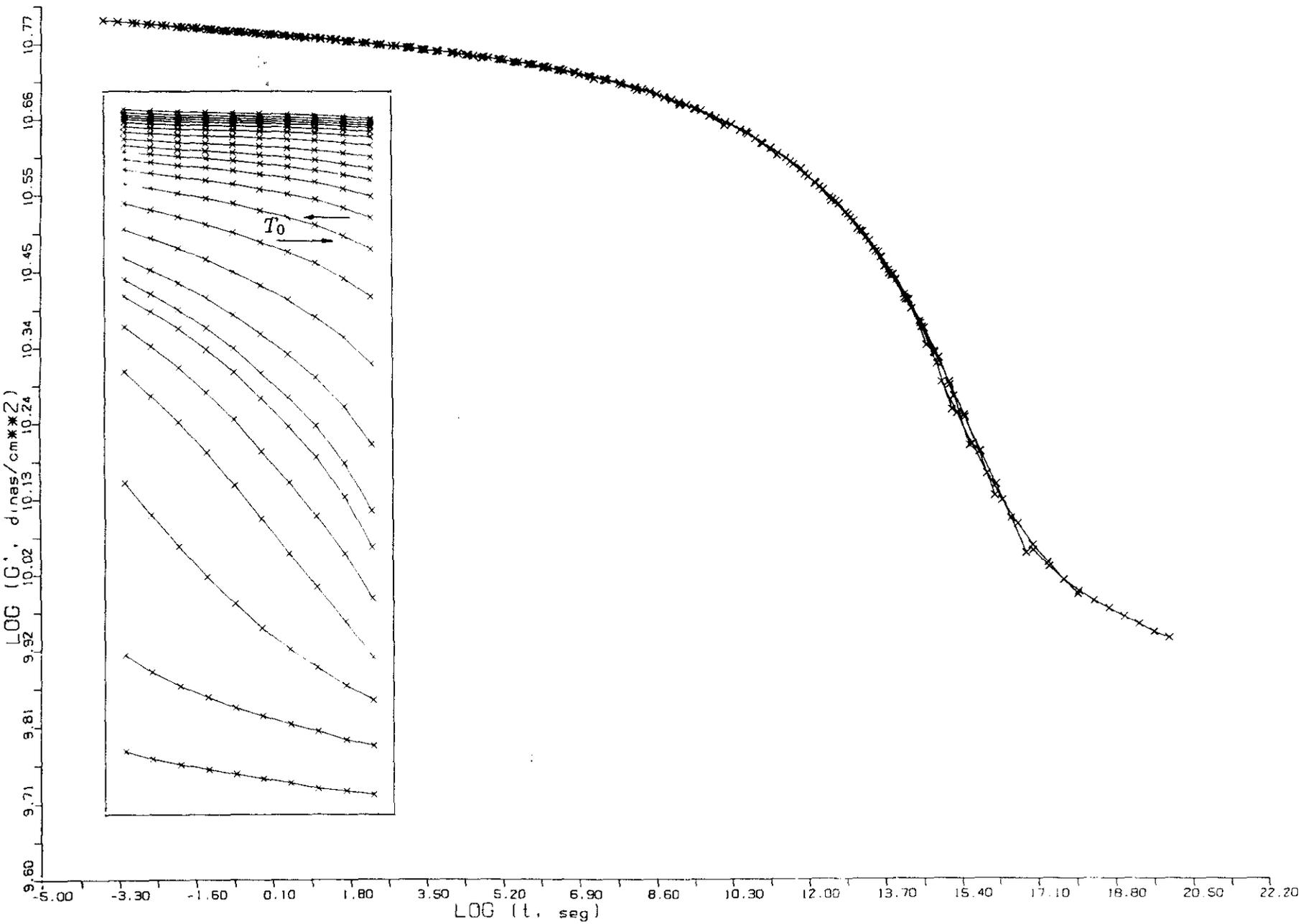


Figura 4: Procedimiento de preparación de curvas maestras

- Adicionalmente al factor de cambio horizontal, también se puede preparar la curva maestra realizando una corrección vertical de cada uno de los tramos a través de la expresión siguiente:

$$G^{T_0} = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} G^T \quad (49)$$

donde  $\rho_0$  y  $\rho$  son las densidades del polímero a la temperatura de referencia y a la temperatura  $T$  respectivamente [86, 87].

El factor de cambio  $a_T$  se calcula normalmente para un material determinado y en unas condiciones determinadas. Crossman, Mauri y Warren [88] han descrito sin embargo un método para calcular los factores  $a_T$  en el caso de materiales compuestos mediante la realización de experimentos de relajación de esfuerzos en materiales secos y el mismo material con diversos contenidos de agua en equilibrio, y a través de los datos generados, preparar una única curva maestra asumiendo que el contenido en agua del material juega un papel similar a aumentar la temperatura en el mismo. Este procedimiento ha sido respaldado por Morton y col. [89] quienes han encontrado que el modo de daño es similar para probetas multidireccionales ensayadas en seco a  $130^\circ C$  que para estas mismas probetas ensayadas a  $90^\circ C$  pero previamente acondicionadas en cámara climática.

## 1.6 Variación de las propiedades mecánicas en función del contenido en humedad

Tal y como se ha indicado en el apartado 1.1, el fin último del presente trabajo es encontrar una relación entre propiedades básicas del material y sus propiedades mecánicas una vez que el material compuesto está en equilibrio con unas condiciones climáticas determinadas. Se encuentran en la literatura [72, 89, 90, 91, 92], así como en diversos trabajos realizados en los laboratorios de Investigación y Desarrollo de Construcciones Aeronáuticas S.A. [93] estudios sobre la influencia del agua absorbida sobre diversas propiedades mecánicas de materiales compuestos, principalmente de fibra de carbono. Este efecto es especialmente significativo en propiedades mecánicas dependientes predominantemente de la matriz, siempre y cuando el ensayo se realice a altas temperaturas, llegando a encontrar reducciones típicas del valor de resistencia a compresión o resistencia a cortadura interlaminar del orden del 20%, siendo mayores éstas según se aumenta la temperatura de ensayo. La reducción encontrada para la resistencia a tracción en probetas unidireccionales incluso a altas temperaturas, es muy baja, al jugar un papel predominante la fibra. La importancia del estudio de la predicción de la bajada de propiedades en materiales compuestos después de alcanzar las condiciones de servicio del material [18] se comprende fácilmente si se tiene en cuenta que tanto para la selección de materiales, como para el cálculo de una estructura aeronáutica se utilizan datos de ensayo o valores de diseño calculados en las peores condiciones en que pueda funcionar la estructura, es decir en condiciones de alta temperatura y

alto contenido en humedad.

El método utilizado normalmente para determinar los valores de diseño del material consiste en introducir probetas del ensayo mecánico elegido, en una cámara climática con unas condiciones de humedad y temperatura dadas, hasta alcanzar el contenido en agua en equilibrio ( $M_{\infty}$ ) correspondiente a esas condiciones, y proceder entonces a su ensayo mecánico. Posteriormente y utilizando un procedimiento estadístico adecuado [94] se calculan los valores de diseño del material. Chamis y col. [54] han descrito un método para relacionar los valores de propiedades mecánicas a temperatura ambiente con los valores de esa misma propiedad pero ensayadas a cualquier temperatura y con un contenido en humedad dado. La relación es la siguiente:

$$\frac{P.M.W.}{P.M.D.} \approx \left[ \frac{T_S - T}{T_S - T_0} \right]^{1/2} \quad (50)$$

donde:

- *P.M.W.* - Propiedad mecánica a una temperatura  $T$  y con un contenido en humedad  $M_{\infty}$
- *P.M.D.* - Propiedad mecánica a temperatura ambiente y en una probeta seca
- $T$  - Temperatura a la que se quiere calcular la propiedad
- $T_0$  - 273 K (0°C)
- $T_S$  - Temperatura de transición vítrea para la resina con un contenido en humedad  $M_{\infty}$

Evidentemente, esta relación sólo se mantiene para propiedades mecánicas del material compuesto donde la matriz juega un papel predominante (resistencia a cortadura interlaminar, resistencia a compresión, etc) y además cuando la distribución de agua dentro del material compuesto es uniforme, es decir, cuando el material esta en equilibrio con la atmósfera húmeda que le rodea.

A partir de esta relación y de la temperatura de transición vítrea del material en unas condiciones determinadas (medida o calculada según el apartado 1.4) se puede predecir cualquier valor de una propiedad mecánica para cualquiera temperatura y esas mismas condiciones, permitiendo de esta manera, reducir el número de ensayos finales y que estos sólo se realicen a temperatura ambiente.

Otros métodos de predicción han sido descritos en la literatura [90] aunque en general son predicciones empíricas, en las que se ajustan los datos obtenidos de ciertas propiedades mecánicas en función del contenido en agua a una ecuación matemática y a partir de estos datos se extrapola a otras condiciones de exposición.

## **1.7 Objetivos**

La utilización de materiales compuestos en estructuras aeronáuticas, implica conocer las propiedades mecánicas y de durabilidad de los mismos en las condiciones climáticas y ambientales más desfavorables que se pueden

producir durante el tiempo de servicio de la estructura. Debido a esto y de acuerdo a la descripción realizada en el apartado 1.1, la introducción de un nuevo material obliga a realizar trabajos de calificación de materiales y certificación de estructuras en diversas condiciones climáticas con un alto coste y durante períodos de tiempo muy largos (a menudo superiores a los 3 años) lo que limita evidentemente el desarrollo y utilización de materiales compuestos en la industria aeronáutica.

La principal finalidad de nuestro trabajo, ha consistido en encontrar un camino que reduzca el tiempo de calificación y certificación de estructuras aeronáuticas fabricadas con materiales compuestos de fibra de carbono con matriz epoxídica, basado en el estudio de los parámetros que gobiernan el proceso de absorción de humedad, la variación de la temperatura de transición vítrea y las propiedades mecánicas dependientes de la matriz en función del contenido en agua absorbida. Este objetivo final, se ha llevado a cabo a través de la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- Caracterización desde el punto de vista fisicoquímico de los materiales preimpregnados de matriz epoxídica a estudiar.
- Preparación de paneles y probetas de ensayo y caracterización fisicoquímica de los mismos.
- Realización de ensayos mecánicos antes de acondicionamiento en cámara climática.
- Determinación de los parámetros que gobiernan el proceso de absorción de humedad y su relación con la estructura del material.

- Preparación y puesta a punto programas de cálculo que permiten determinar el contenido en agua y la distribución de la misma en una estructura de un material dado.
- Estudio de la variación de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en agua.
- Preparación de curvas maestras de los materiales sin acondicionar y después de acondicionamiento en cámara climática, realizando predicciones del comportamiento de los mismos a largo plazo.
- Realización de ensayos mecánicos a distintas temperaturas, de probetas acondicionadas en diversas condiciones climáticas, relacionando la variación de las propiedades, con los parámetros que gobiernan el proceso de difusión de humedad, así como con la variación de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad.

Los objetivos anteriores se han realizado, utilizando cuatro materiales de partida: dos cintas unidireccionales y dos tejidos planos. De estos, dos (una cinta unidireccional y un tejido plano ), eran materiales preimpregnados con resina epoxídica sin modificar, y los otros dos estaban preimpregnados con una resina epoxídica modificada con un aditivo termoplástico.

## 2 MATERIALES Y METODOS

### 2.1 Materiales

En el presente trabajo se han estudiado cuatro materiales compuestos de fibra de carbono y matriz epoxídica. Estos materiales fueron adquiridos en forma de materiales preimpregnados, es decir fibras o tejidos de carbono impregnados por un procedimiento de disolución o fundido en caliente [2, 95] con resina epoxídica y en los que se realiza un proceso de prepolimerización hasta alcanzar el estado  $\beta$ :

- MATERIAL 1: Cinta unidireccional Hexcel F263/T300

Este material está compuesto de una cinta unidireccional de fibra de carbono T300 de la firma Toray y resina epoxídica F263 de la firma Hexcel. El preimpregnado ha sido realizado a partir de bobinas de fibra de 6000 filamentos por el procedimiento de fundido en caliente.

Las características del material son las siguientes:

- Masa de preimpregnado por unidad de superficie:  $300 \text{ g/m}^2$
- Masa de fibra por unidad de superficie:  $190 \text{ g/m}^2$
- Contenido en resina: 37%
- Anchura del material:  $300 \text{ mm}$
- Denominación comercial: T6T-190-12-F263-26

- MATERIAL 2: Tejido plano Hexcel F263/T300

Este material está compuesto de un tejido plano preparado a partir de bobinas de fibra de carbono tipo T300 y resina epoxídica F263 de la firma Hexcel. El preimpregnado ha sido realizado por el procedimiento de disolución.

Las características principales del material son las siguientes:

- Masa de preimpregnado por unidad de superficie:  $320 \text{ g/m}^2$
- Masa de fibra por unidad de superficie:  $193 \text{ g/m}^2$
- Contenido de resina: 40%
- Anchura del material:  $1067 \text{ mm}$
- Denominación comercial: W3T-282-42-F263-27

- MATERIAL 3: Cinta unidireccional Hércules 8552/AS4

Este material está compuesto de una cinta unidireccional de fibra de carbono AS4 de la firma Hércules y una resina epoxídica Hércules 8552. El preimpregnado ha sido realizado a partir de bobinas de fibra de 12000 filamentos por el procedimiento de fundido en caliente.

Las principales características del material son las siguientes:

- Masa de preimpregnado por unidad de superficie:  $288 \text{ g/m}^2$
- Masa de fibra por unidad de superficie:  $193 \text{ g/m}^2$
- Contenido en resina: 33%
- Anchura del material:  $300 \text{ mm}$
- Denominación comercial: Hércules 8552/AS4

- MATERIAL 4: Tejido plano Hércules 8552/AS4

Este material está compuesto de un tejido plano preparado a partir de bobinas de fibra de carbono tipo AS4 y resina epoxídica Hércules 8552. El preimpregnado ha sido realizado por el procedimiento de fundido en caliente.

Las principales características del material son las siguientes:

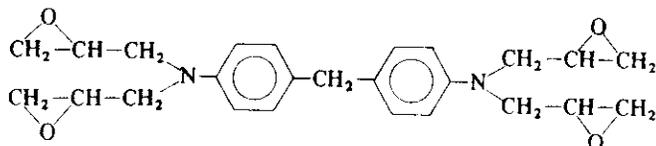
- Masa de preimpregnado por unidad de superficie:  $325 \text{ g/m}^2$
- Masa de fibra por unidad de superficie:  $193 \text{ g/m}^2$
- Contenido en resina: 40%
- Anchura del material:  $1067 \text{ mm}$
- Denominación comercial: AW 193 PW/8552

### 2.1.1 Resinas epoxídicas

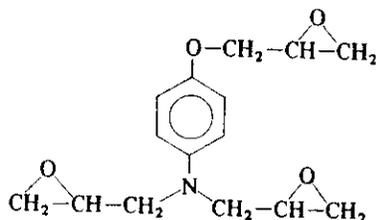
El número de formulaciones posibles para una resina epoxídica es enorme dado el gran número de monómeros que se encuentran disponibles actualmente. En el caso de resinas utilizadas para la fabricación de preimpregnados de fibra de carbono, las formulaciones posibles disminuyen drásticamente al sólo poder utilizar monómeros y endurecedores que den lugar a resinas con unas altas características mecánicas y unas propiedades reológicas determinadas. En los materiales utilizados en este trabajo y en la práctica totalidad de materiales utilizados en la fabricación de estructuras de alta responsabilidad aeronáutica las formulaciones se basan en la utilización de los

siguientes monómeros:

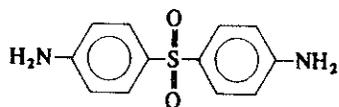
1. T.G.M.D.A. (*N, N, N', N' - Tetraglicidilmetilendianilina*)



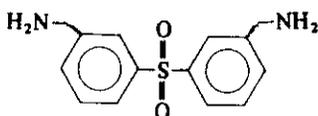
2. T.G.P.A.P. (*Triglicidil p - Aminofenol*)



3. 4,4'-D.D.S. (*4,4' - Diaminodifenilsulfona*)



4. 3,3'-D.D.S. (*3,3' - Diaminodifenilsulfona*)



La preparación de resinas utilizando todos o algunos de estos componentes ha permitido obtener materiales preimpregnados con unas excelentes propiedades mecánicas.

La resina Hexcel F263 es una resina epoxídica sin modificar, basada en la utilización de los monómeros 1 y 3.

La resina Hércules 8552 es una resina epoxídica modificada por la adición de un polímero termoplástico, basada en la utilización de los 4 monómeros anteriores.

Tal y como se puede observar en la formulación de este tipo de resinas, los endurecedores son del tipo amino, pues aunque las propiedades que se obtienen cuando se utilizan endurecedores tipo anhídrido son también correctas desde el punto de vista mecánico, el efecto negativo que tiene el agua absorbida sobre las propiedades del material es muy superior al caso de los endurecedores tipo amino.

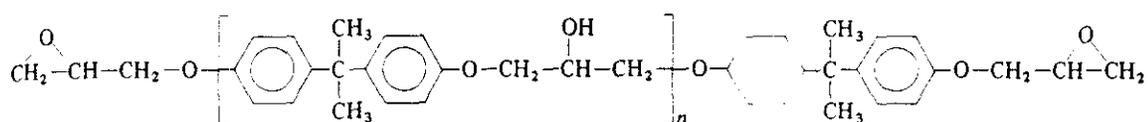
### **2.1.2 Fibras de Carbono**

Las fibras utilizadas han sido las siguientes:

- T300 de la firma Toray para los materiales 1 y 2
- AS4 de la firma Hércules para los materiales 3 y 4

Ambas fibras son del tipo estándar, con una resistencia a tracción media de 3400 MPa y un módulo comprendido entre 220 y 240 GPa . El precursor utilizado para su fabricación ha sido Poliacrilonitrilo (PAN) realizándose

el proceso de carbonización en atmósfera de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 1200 y 1800°C sufriendo a continuación un proceso de oxidación superficial [96]. Todas las fibras utilizadas para la preparación de los materiales preimpregnados tienen en su superficie un 1% de resina epoxídica, excepto las fibras AS4 utilizadas en la preparación del material 3, las cuales son suministradas sólo con el proceso de oxidación superficial.



El hecho de que el recubrimiento de las fibras sea resina epoxídica pura sin endurecedor, puede dar lugar a una zona que rodea a las mismas en la que predominan los procesos de homopolimerización y por tanto posea un módulo intermedio entre el que tienen las fibras de carbono y el del resto de la matriz polimérica [97].

Los materiales 2 y 4 han sido preimpregnados a partir de tejidos planos previamente tejidos a partir de bobinas de 3000 filamentos. En la figura 5 se muestra en esquema la configuración de este tipo de tejidos cuya característica más importante es la de tener las mismas propiedades mecánicas tanto en la dirección de la trama como de la urdimbre.

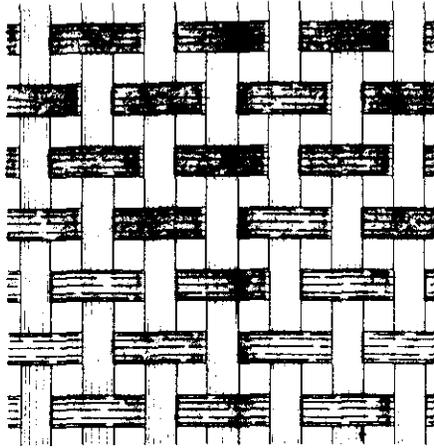


Figura 5: Esquema de un tejido plano

## 2.2 Métodos experimentales

### 2.2.1 Caracterización de materiales preimpregnados

**Contenido en resina** El método utilizado para obtener el contenido en resina ha sido el de disolución de la resina utilizando acetona para los materiales 1 y 2 (Hexcel) y cloruro de metileno para los materiales 3 y 4 (Hercules), determinándose el peso antes y después de la disolución y expresándose el resultado en % en peso. El número de probetas utilizadas ha sido de 5.

**Masa superficial del preimpregnado y de la fibra** Para la determinación de la masa superficial se utilizan probetas de preimpregnado de  $100 \text{ cm}^2$  de superficie. La masa superficial de fibra se determina descontando el contenido en resina calculado según el apartado anterior. El número de probetas ensayadas ha sido de 5.

**Contenido en volátiles** Se introduce una probeta de material preimpregnado en una estufa estabilizada a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , transcurridos 10 min se extrae y se pesa, calculándose la diferencia de peso con la misma probeta previamente pesada antes de su introducción en la estufa, expresándose el resultado en %. El número de probetas ensayadas ha sido de 5.

**Tiempo de gelificación ( $T_{gel}$ )** El tiempo de gelificación ha sido determinado utilizando la técnica del reómetro de platos paralelos. Para ello se han cortado 4 discos de material preimpregnado y se han prensado ligeramente durante 10 min. con la siguiente secuencia: 0,90,90,0, es decir teniendo en cuenta que el apilado tenga un plano de simetría para evitar lecturas erróneas en el transductor del equipo. Una vez preparada la probeta, se introduce entre dos platos paralelos de aluminio, situados ya en el horno del equipo previamente estabilizado a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$ . Se registran gráficamente a continuación las componentes real e imaginaria del módulo de cizalladura  $G'$  y  $G''$ , tomándose como tiempo de gelificación del material el punto en el que  $G' = G''$  (figura 6). El equipo utilizado para la determinación del tiempo de gelificación ha sido un Rheometrics Dynamic Spectrometer modelo RDS 7700, realizándose 5 determinaciones por material. Los parámetros utilizados para

el ensayo han sido los siguientes:

- Diámetro de los platos: 25 mm
- Temperatura: 180°C
- Deformación: 10%
- Frecuencia: 10 rad/s

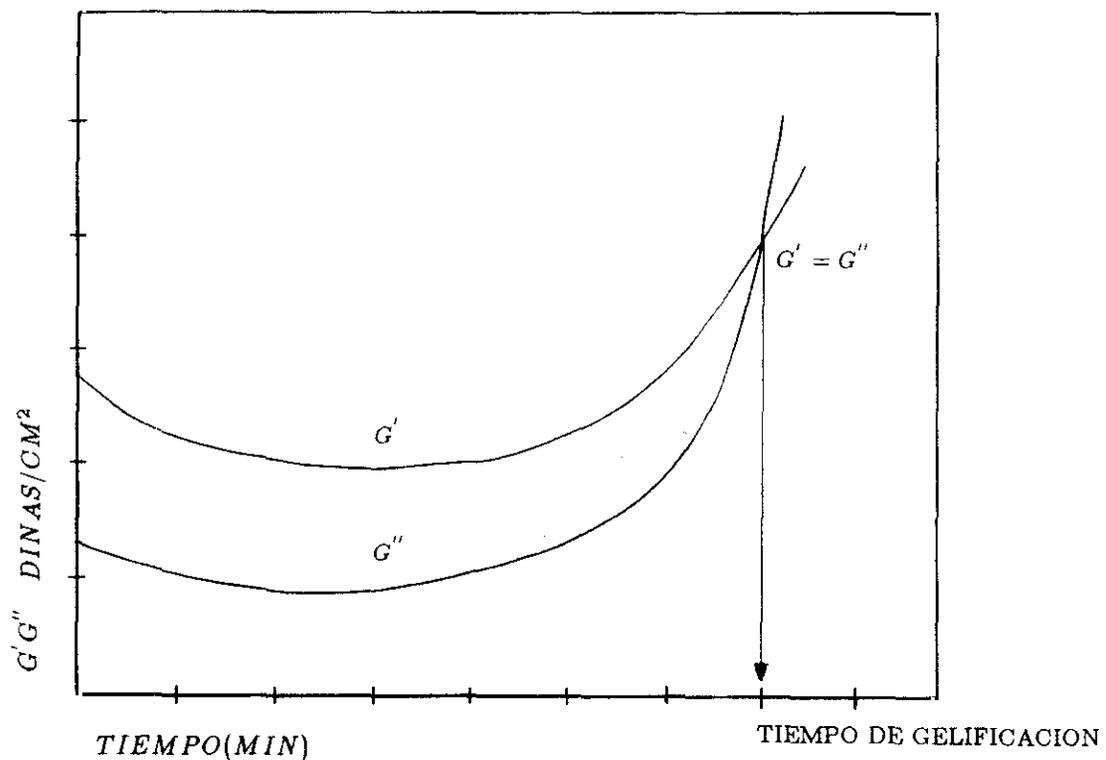


Figura 6: Curva típica obtenida para la determinación del tiempo de gelificación

**Determinación de la curva de viscosidad** Esta técnica permite determinar el perfil de viscosidad de la resina en función de la temperatura, con el fin de conocer su comportamiento viscoelástico durante el proceso de curado. El ensayo se lleva a cabo, en un reómetro de platos paralelos (Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS 7700) utilizando para la realización del mismo resina

meta obtenida de los fabricantes de los materiales preimpregnados, la cual se coloca en el plato inferior del equipo previamente calentado a una temperatura de  $50^{\circ}C$ . A continuación se presiona ligeramente con el plato superior con el fin de distribuir la resina homogéneamente, hasta obtener una separación entre platos de aproximadamente  $0.5\text{ mm}$ . Las condiciones utilizadas para el ensayo han sido las siguientes:

- Diámetro de los platos:  $25\text{ mm}$
- Distancia entre platos:  $0.5 - 0.6\text{ mm}$
- Deformación:  $10\%$
- Frecuencia:  $10\text{ rad/s}$
- Velocidad de calentamiento:  $2^{\circ}C/min$

A partir del perfil de viscosidad obtenido (figura 7) se pueden calcular los siguientes parámetros:

- $\eta_{min}$  =viscosidad mínima (*poises*)
- $T_{\eta_{min}}$  =temperatura en el mínimo de viscosidad ( $^{\circ}C$ )
- $t_{\eta_{min}}$  =tiempo al que se alcanza la viscosidad mínima (*min*)
- $t_r$  =tiempo de reacción (*min*)=  $t_{(\eta=\eta_{min} \times 10^3)} - t_{\eta_{min}}$

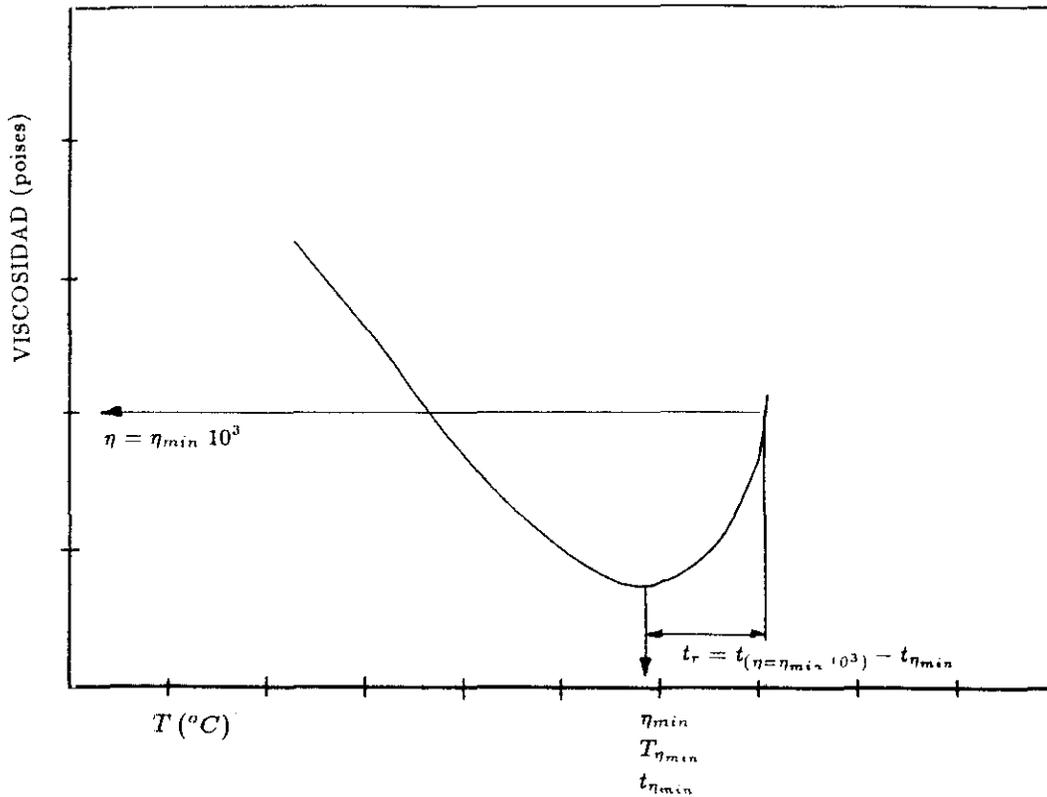


Figura 7: Determinación de parámetros a evaluar en una curva típica de viscosidad

**Espectroscopía infrarroja** Se ha obtenido un espectro infrarrojo de cada resina, disolviendo la resina del preimpregnado y colocando unas gotas de la disolución sobre cristales de bromuro potásico, dejando evaporar a continuación el disolvente y registrando el espectro. El disolvente utilizado ha sido tetrahidrofurano para los materiales 1 y 2 y cloruro de metileno para los materiales 3 y 4. Las relaciones de picos a evaluar dependen de la resina utilizada y se indican en el capítulo 3

**Cromatografía líquida de alta resolución (H.P.L.C.)** La cromatografía líquida de alta resolución permite el análisis cualitativo y cuantitativo de las

resinas epoxídicas de los preimpregnados. Para la realización de los ensayos se ha utilizado un cromatógrafo líquido PERKIN ELMER Series 10 con un detector de diodos Hewlet Packard modelo HP 1040M y una columna MERCK de fase reversa  $C_{18}$  de 25 cm de longitud y  $5 \mu m$  de tamaño de partícula. Se han utilizado dos métodos operativos, el primero isocrático adecuado para la resina Hexcel F263 y el segundo de gradiente para la resina Hércules 8552.

- METODO 1: *MATERIALES 1 Y 2*

- Preparación de la muestra.

- Se disuelve 75 mg de material preimpregnado en 25 ml de una mezcla de acetonitrilo-agua 90/10 en volumen, agitándose a continuación en un baño de ultrasonidos hasta disolución total de la resina.

- Condiciones de ensayo

- \* Isocrática: 63% acetonitrilo- 37% agua (en volumen)

- \* Caudal: 1.5 ml/min

- \* Volumen de inyección: 10  $\mu l$

- \* Longitud de onda del detector: 220 nm

- \* Número de inyecciones por ensayo: 3

- METODO 2: *MATERIALES 3 Y 4*

- Preparación de la muestra.

- Se disuelve 50 mg de material preimpregnado en 25 ml de acetonitrilo, agitándose a continuación en un baño de ultrasonidos hasta disolución total de la resina.

- Condiciones de ensayo

\* Gradiente acetonitrilo-agua

1. Estabilización: 0  $\implies$  10 *min* 24% *Acetonitrilo*
2. Inyección: 10 *min*
3. Gradiente lineal: 10  $\implies$  30 *min* 24  $\implies$  82% *Acetonitrilo*

\* Caudal: 1.5 *ml/min*

\* Volumen de inyección: 10  $\mu$ l

\* Longitud de onda del detector: 230 *nm*

\* Número de inyecciones por ensayo: 3

Los picos y relaciones a evaluar entre ellos dependen de la resina utilizada y se describirán en el capítulo de resultados.

**Calorimetría diferencial de barrido (D.S.C)** El análisis mediante esta técnica permite el estudio y determinación de los principales parámetros de la reacción de curado de la resina, así como la determinación de la temperatura de transición vítrea de la resina sin curar ( $T_{g\beta}$ ). El equipo utilizado ha sido un calorímetro diferencial de barrido PERKIN-ELMER modelo DSC-7. Para la realización del ensayo se introduce en el horno del equipo de 10 a 20 mg de material preimpregnado en una cápsula de aluminio cerrada. Las condiciones de ensayo utilizadas han sido las siguientes:

- **Atmósfera:** nitrógeno
- **Temperatura inicial:** 60°C por debajo de la  $T_{g\beta}$
- **Temperatura final:** 350°C

- Velocidad de calentamiento: 5, 10 y  $20^{\circ}C/min$
- Velocidad de calentamiento para la determinación de la  $T_{g\beta}$ :  $20^{\circ}C/min$

A partir del registro obtenido se determinan los siguientes parámetros:

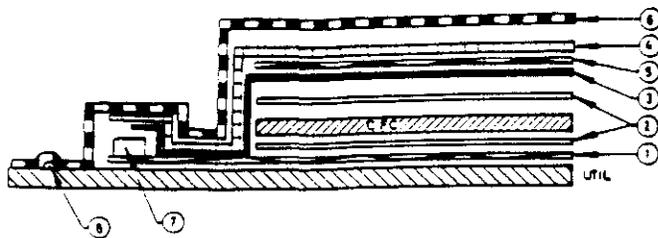
- $T_s(^{\circ}C)$  = temperatura de comienzo de la reacción de curado
- $T_p(^{\circ}C)$  = temperatura del máximo de la exoterma de la reacción de curado
- $T_e(^{\circ}C)$  = temperatura final de la reacción de curado
- $T_{g\beta}(^{\circ}C)$  = temperatura de transición vítrea de la resina sin curar
- $\Delta H_{preimpregnado}(J/g)$  = variación de entalpía producida durante la reacción de curado

### 2.2.2 Preparación y curado de paneles

**Preparación de paneles** En función del tipo de ensayo a realizar se ha preparado un panel de dimensiones, espesor y apilamiento adecuado. En general, el método de preparación de paneles ha consistido en lo siguiente:

- Se retira el material del frigorífico donde estaba almacenado a  $-18^{\circ}C$  y se atempera con la bolsa cerrada para evitar condensaciones de humedad sobre el material.

- Una vez cortados los trozos de preimpregnado necesarios para la preparación del panel, se comienza a poner las telas sobre el útil, al cual se le ha aplicado previamente un desmoldeante adecuado, quitando de forma cuidadosa, para evitar roturas del material, la película separadora según se van colocando las telas.



1. Desmoldeante
2. Tejido pelable
3. Película separadora
4. Tejido respirador
5. Pisa
6. Bolsa de nylon
7. Tejido respirador de contorno
8. Cinta de sellado de vacío

Figura 8: Bolsa de vacío utilizada para la fabricación de paneles

- Durante la colocación de las telas se tiene especial cuidado en evitar burbujas de aire ocluidas, realizándose una compactación en frío cuando se considera necesario.
- En el caso de los materiales 1 y 3 (cintas unidireccionales) los empalmes se realizan a tope, con un decalado de 25 mm entre diferentes telas.
- La bolsa de vacío utilizada es la que se muestra en la figura 8. Para la preparación de esta bolsa de vacío se utilizan materiales auxiliares adecuados para el ciclo de curado de  $180^{\circ}C$ .

**Ciclo de curado** El proceso utilizado ha sido moldeo en autoclave por ser el método que permite obtener paneles con la mejor distribución de las fibras en el seno de la matriz polimérica, así como una mejor calidad final debido a la buena uniformidad de presión y temperatura que se consigue durante el proceso.

A partir de la experiencia obtenida en la fabricación de los materiales utilizados en este trabajo, así como de los ensayos realizados según el apartado 2.2 se ha puesto a punto un ciclo de curado en autoclave de acuerdo con las siguientes especificaciones:

- Vacío de la bolsa: 200 mm de Hg como máximo
- Presión del autoclave:  $7 \text{ Kg/cm}^2$
- Temperatura de curado:  $180^\circ\text{C}$
- Tiempo de curado: 120 *min*
- Velocidad de calentamiento:  $3^\circ\text{C/min}$
- Velocidad de enfriamiento:  $3^\circ\text{C/min}$  hasta alcanzar  $60^\circ\text{C}$

La bolsa de vacío se ventila al ambiente cuando la presión del autoclave alcanza  $1.4 \text{ Kg/cm}^2$ .

**Inspección no destructiva de los paneles** Una vez fabricados los paneles por el método anteriormente descrito, se procedió a su inspección por métodos no destructivos para determinar de esta forma si los paneles tenían la calidad adecuada, es decir, si estaban libres de objetos extraños, porosidad o delaminaciones entre capas. El método utilizado para el proceso de

inspección fue el de ultrasonidos, utilizando el procedimiento de transmisión automática (C-Scan) con una frecuencia de 5 MHz. El equipo utilizado para la inspección fue un KRAUTKRAMER modelo USIP-12 usando agua como líquido de acoplamiento. El criterio utilizado para la determinación de posibles zonas defectuosas fue considerar como tales a todas las áreas del panel que presentaban una atenuación superior a 15 db. Una vez inspeccionados los paneles y determinadas las áreas defectuosas, sólo se utilizaron para la obtención de probetas de ensayo las áreas consideradas como de calidad adecuada según el criterio seleccionado, rechazando las restantes.

### **2.2.3 Caracterización de laminados**

**Determinación del volumen de fibra ( $V_f$ )** El método utilizado para la determinación del volumen de fibra y volumen de resina es el de la disgregación ácida de la resina epoxídica por medio de una mezcla de ácido sulfúrico y agua oxigenada. El procedimiento, en esquema, consiste en lo siguiente:

- Se determina la densidad de la probeta a medir, la cual debe pesar 1 g como mínimo.
- Se introduce la probeta en un erlenmeyer con 40 ml de ácido sulfúrico concentrado y caliente.
- Se retira el erlenmeyer de la placa calefactora y se le añaden 40 ml de agua oxigenada gota a gota teniendo cuidado que la temperatura no se

leve demasiado.

- Se filtra a través de una placa filtrante, lavándose las fibras, primero en agua y luego con acetona, secándose a continuación en una estufa hasta peso constante.
- Una vez secas las fibras se determina su peso y se calcula el volumen de fibra y resina del material.

**Resistencia a cortadura interlaminar** Para la realización del ensayo se utilizan probetas unidireccionales con las dimensiones indicadas en la figura 9.

El número de telas utilizadas por material, es el siguiente:

- Material 1: 15 telas
- Material 2: 14 telas
- Material 3: 13 telas
- Material 4: 12 telas

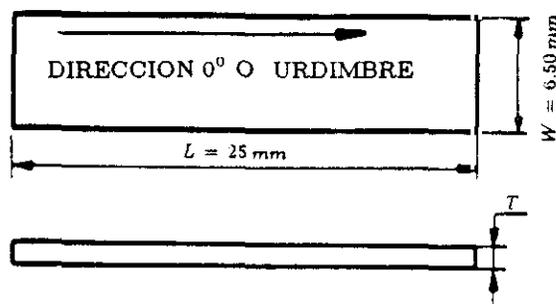


Figura 9: Probeta utilizada en el ensayo de cortadura interlaminar

Una vez preparadas 5 probetas como mínimo por ensayo, se realizan los ensayos en un equipo INSTRON modelo 1185 utilizando el útil descrito en la figura 10 con una velocidad de ensayo de 1 mm/min

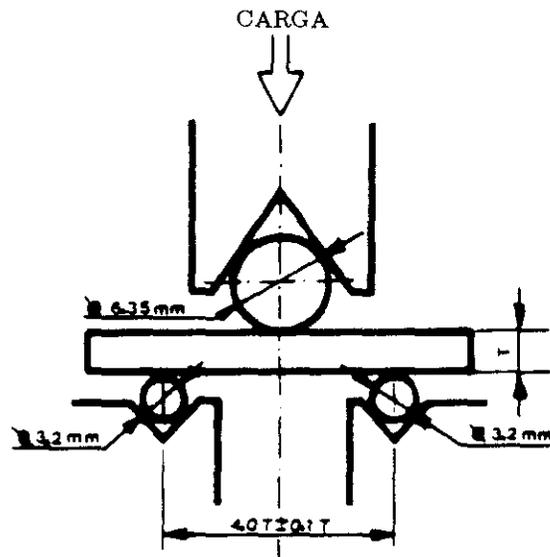


Figura 10: Util de ensayo para la determinación de la resistencia a cortadura interlaminar.

El valor de la resistencia a cortadura interlaminar se calcula utilizando la siguiente expresión:

$$\sigma_R = \frac{3P}{4A} \quad (51)$$

donde:

- $\sigma_R$  = Resistencia a cortadura interlaminar (MPa)
- $P$  = Carga última (N)
- $A$  = Sección de la probeta (mm<sup>2</sup>)

Durante la realización del ensayo se ha tenido especial cuidado en asegurar que la rotura de la probeta ha sido a cortadura interlaminar, no considerando las probetas que han sufrido roturas a compresión o a tracción.

**Resistencia a compresión** Para la realización del ensayo de resistencia a compresión, se han utilizado probetas de las dimensiones indicadas en la figura 11.

El número de telas utilizado para la fabricación de las probetas es el siguiente:

- Material 1: 6 telas
- Material 2: 14 telas
- Material 3: 6 telas
- Material 4: 12 telas

En todos los casos, las probetas son unidireccionales con la dirección  $0^\circ$  en el sentido longitudinal de las mismas. Como se puede observar en la figura 11, las probetas constan además del laminado central, de tacones laterales, los cuales se pegan a la zona central, utilizando adhesivo film FM-300 de la firma *Cyanamid*.

El ensayo se realiza con 5 probetas por serie, utilizando un útil adecuado para evitar pandeos del laminado durante el ensayo. El método y probetas utilizadas se basan en la norma ASTM-D695 [98]. La velocidad de desplazamiento del carro utilizada ha sido de  $1 \text{ mm/min}$ .

La resistencia a compresión se ha calculado a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma_C = \frac{P}{A} \quad (52)$$

donde:

- $\sigma_C$  = Resistencia a compresión (MPa)
- $P$  = Carga última (N)
- $A$  = Sección de la probeta ( $mm^2$ )

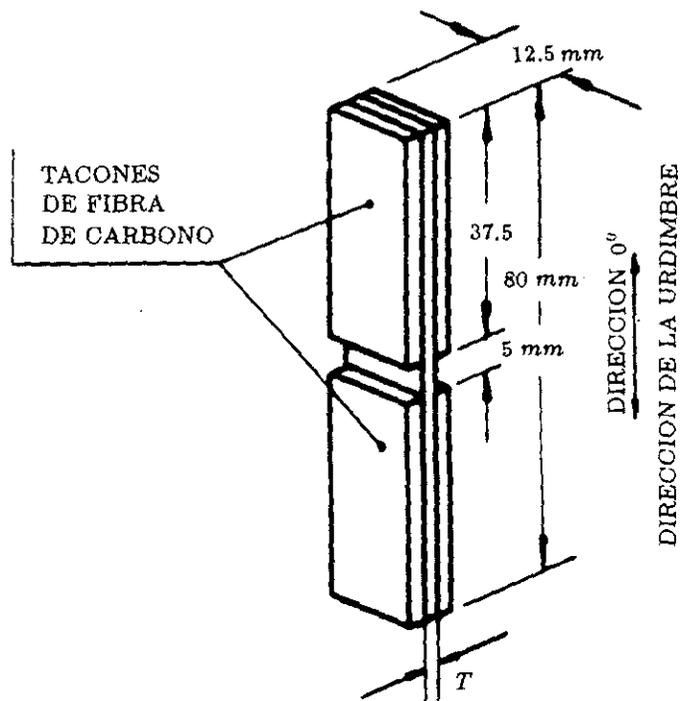


Figura 11: Probeta utilizada para el ensayo de resistencia a compresión

**Resistencia a tracción** El objeto de este ensayo es determinar la resistencia y módulo a tracción en la dirección  $0^\circ$  para probetas unidireccionales (lo que significa que en esta propiedad, la aportación de las fibras al valor de resistencia

es dominante). La probeta utilizada, se describe en la figura 12 para el caso de cintas unidireccionales.

El número de telas de que consta el laminado es el siguiente:

- Material 1: 6 telas
- Material 3: 6 telas

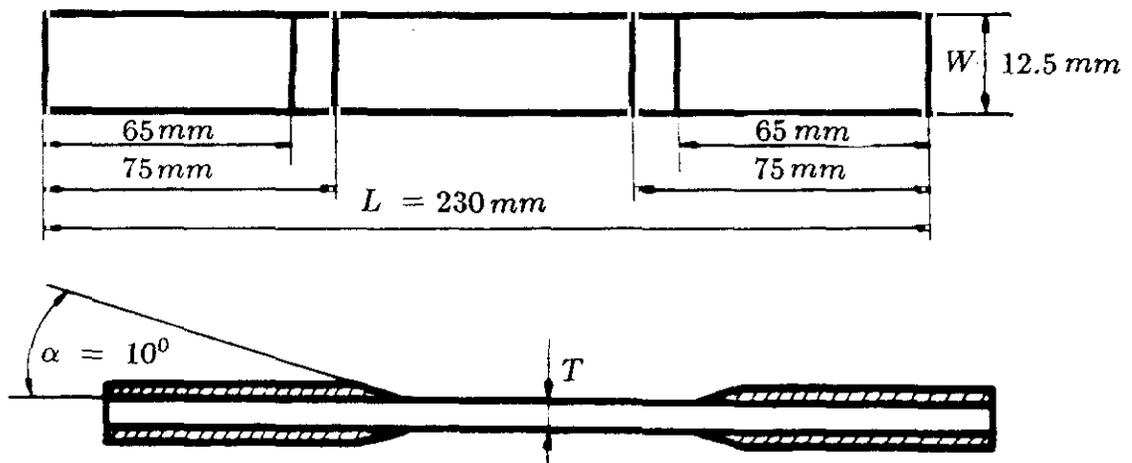


Figura 12: Probeta para la determinación de la resistencia a tracción de cintas unidireccionales

En el caso de los tejidos planos, la probeta utilizada es la indicada en la figura 13.

El número de telas utilizado ha sido el siguiente:

- Material 2: 14 telas
- Material 4: 12 telas

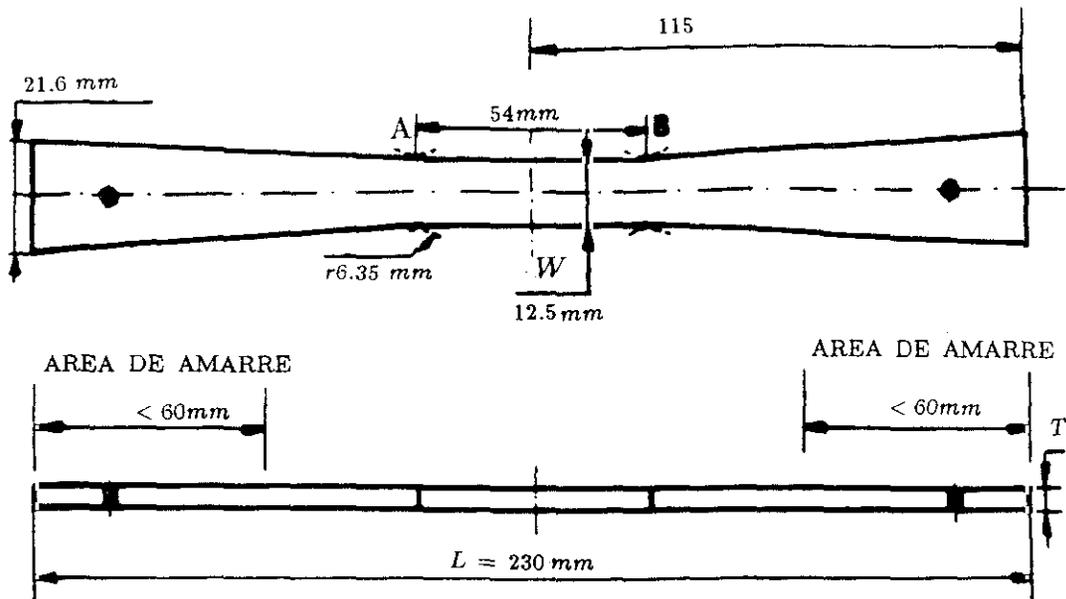


Figura 13: Probeta de resistencia a tracción utilizada para tejidos planos

Tanto para los tejidos planos como para las cintas unidireccionales, los paneles son en todo caso unidireccionales, con la dirección  $0^\circ$  o urdimbre en el sentido longitudinal de las probetas.

En el caso de las cintas unidireccionales, se puede observar en la figura 12, que se utilizan tacones preparados con laminados de tejido plano de fibra de vidrio con resina epoxídica, para evitar el desplazamiento de las mordazas de la maquina de ensayo. Estos tacones se pegan con adhesivo film tal y como se indicó en el apartado correspondiente al ensayo de compresión.

Una vez preparadas las 5 probetas por serie, se ensayan utilizando una velocidad de desplazamiento de carro de  $1 \text{ mm}/\text{min}$ .

La resistencia a tracción se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma_T = \frac{P}{A} \quad (53)$$

donde:

- $\sigma_T$  = Resistencia a tracción (MPa)
- $P$  = Carga última (N)
- $A$  = Sección de la probeta (mm<sup>2</sup>)

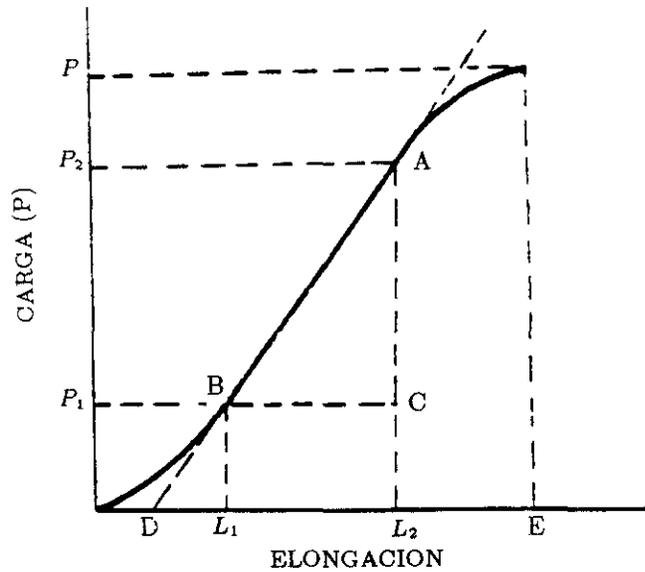


Figura 14: Cálculo del módulo a partir de la curva carga-deformación

El módulo de elasticidad se calcula a partir de la parte inicial de la curva carga-deformación tal y como se observa en la figura 14, utilizando la siguiente expresión:

$$E = \frac{\Delta P}{A} \frac{L_0}{\Delta L} \quad (54)$$

donde:

- $E =$  Módulo de elasticidad ( $MPa$ )
- $\Delta P = P_2 - P_1$  (Incremento de carga ( $N$ ))
- $\Delta L = L_2 - L_1$  (Elongación ( $mm$ ))
- $L_0 =$  Longitud que mide el extensómetro ( $mm$ )
- $A =$  Sección de la probeta ( $mm^2$ )

**Microscopía electrónica de barrido** Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de la firma HITACHI modelo S-570 tanto para las observaciones de las fibras de carbono, como para las observaciones de superficies y superficies de fractura de probetas unidireccionales secas y acondicionadas en cámara climática o baño termostático.

Para la realización de las observaciones de las superficies de fractura, se ha diseñado un útil adecuado para romper las probetas a tracción. Este útil evita otras componentes durante el proceso de rotura. Una vez rotas las probetas y dado que los materiales no son conductores se recubren las superficies a observar con una capa de Au-Pd utilizando para ello un equipo BioRad (Polaron division), con un tiempo de permanencia de la probeta en el mismo de 30 s

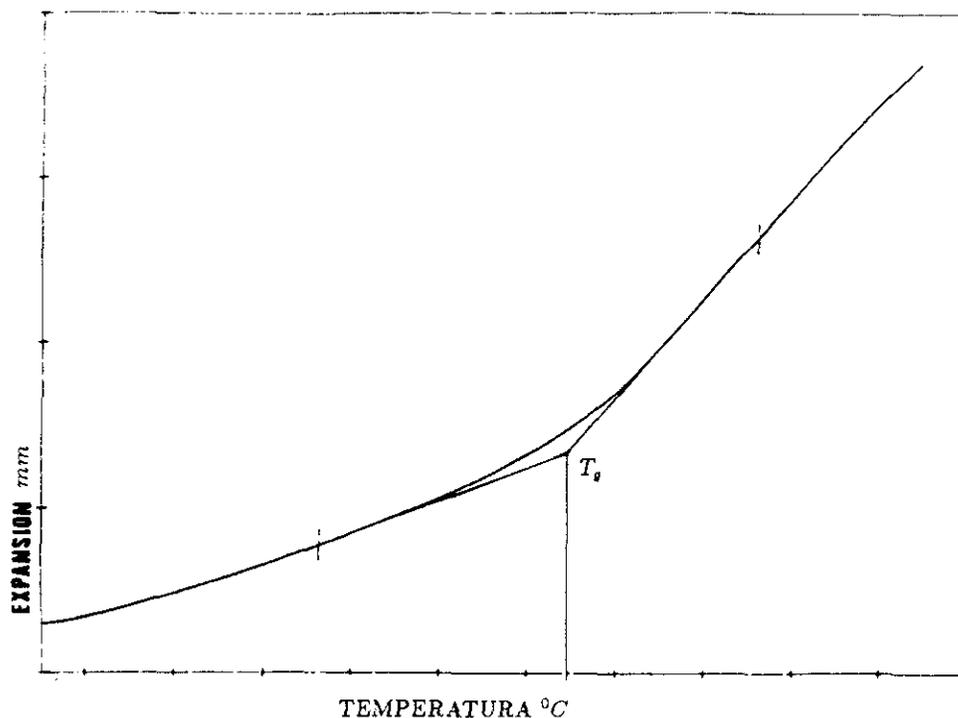


Figura 15: Procedimiento utilizado para la determinación de la  $T_g$  por el método de T.M.A.

**Determinación de la temperatura de transición vítrea** Se han descrito en la literatura [74, 99] y han sido adoptados por la normativa internacional varios métodos para medir la temperatura de transición vítrea de materiales poliméricos. En el presente trabajo se han adoptado los dos métodos que permiten obtener los mejores resultados y se adaptan más a las peculiaridades de los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono. Estos métodos son:

1. Análisis Termomecánico (T.M.A.)
2. Análisis Dinamomecánico (D.M.A.)

**Análisis Termomecánico (T.M.A)** Para la determinación de la temperatura de transición vítrea por medio del análisis termomecánico se utilizan probetas de 7 mm de lado y un espesor de al menos 2 mm. Las probetas son unidireccionales y se realizan al menos tres ensayos por determinación. El método se basa en la medida de la expansión de la muestra, calculándose la  $T_g$  del material en el punto de inflexión de la gráfica obtenida, según se muestra en la figura 15.

Se han realizado los ensayos utilizando los siguientes parámetros:

- **Atmósfera:** Nitrógeno
- **Rango de temperatura:**  $50^{\circ}C - 300^{\circ}C$
- **Velocidad media de calentamiento:**  $10^{\circ}C/min$

El equipo utilizado ha sido un PERKIN ELMER modelo TMS-7

**Análisis Dinamomecánico (D.M.A.)** El equipo utilizado ha sido un Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS-7700 utilizando los siguientes parámetros de ensayo:

- **Frecuencia:**  $2\pi rad/s$
- **Deformación:** 0.1 %
- **Rango de temperatura:**  $40^{\circ}C - 300^{\circ}C$
- **Velocidad media de calentamiento:**  $5^{\circ}C/min$

Las probetas necesarias para la realización del ensayo se describen en la figura 16. Las probetas deberán tener todas las telas en la dirección indicada en la figura como  $0^{\circ}$ .

Una vez finalizado el ensayo, la temperatura de transición vítrea se determina a partir de la curva de la componente real del módulo de cizalladura  $G'$  en función de la temperatura (figura 3).

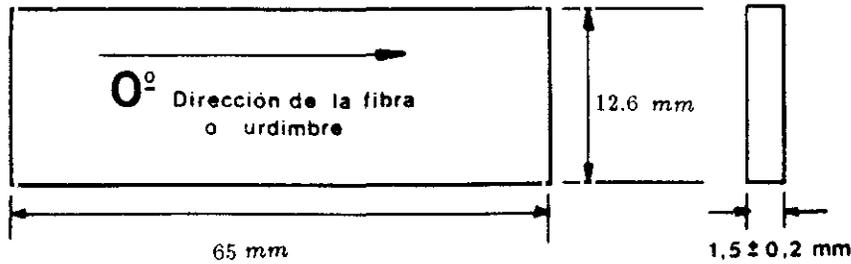


Figura 16: Probeta utilizada para la determinación de la  $T_g$  por el método de D.M.A.

Aunque se ha elegido el método de las tangentes en la curva de  $G'$  para determinar la  $T_g$ , existen otros métodos comúnmente utilizados para medir la  $T_g$  (máximo de la curva de la componente imaginaria del módulo de cizalladura  $G''$  o máximo de la curva de  $\tan\delta$ , según la figura 3, tal y como se indicó en el apartado 1.5). La razón de la selección del método de medida en la curva de la componente real del módulo de cizalladura ( $G'$ ) es que éste es el procedimiento que permite obtener valores que se relacionan más con una disminución real de propiedades mecánicas. No obstante, se ha descrito [53] que el agua absorbida en materiales compuestos de matriz epoxídica no sólo disminuye su  $T_g$  sino que además puede crear la aparición de dos valores diferenciados de  $T_g$ . Este proceso se puede observar especialmente al analizar las curvas de  $\tan\delta$ , por lo que al estudiar el efecto del agua absorbida sobre la  $T_g$  del material no sólo se estudiará la variación de  $G'$  con la temperatura sino también la variación de  $\tan\delta$  en función de la temperatura.

**Preparación de curvas maestras** El método experimental y las probetas utilizadas han sido descritas en el punto anterior, con la única salvedad de la frecuencia de ensayo. Para la generación de curvas maestras, es necesario no sólo realizar un barrido de temperatura, sino que además, hay que realizar un barrido de frecuencias. En este caso, se han realizado medidas utilizando las siguientes frecuencias: 0.0628, 0.1353, 0.2915, 0.6280, 1.353, 2.915, 6.280, 13.53, 29.15, 62.80 *rad/s*

Una vez obtenidas las curvas  $G' - \omega$ , se selecciona la temperatura a la que se quiere generar la curva maestra y se procede según el método experimental decrito en el apartado 1.5 y que se resume en la figura 4

**Absorción de agua** El método para determinar la cantidad de agua absorbida en probetas de materiales compuestos, consiste en esencia en colocar probetas de los materiales de los que se quiere determinar los parámetros que gobiernan el proceso de absorción y difusión, en cámaras climáticas o baños termostáticos con las condiciones de humedad y temperatura requeridas, y efectuar pesadas periódicas con el esquema siguiente:

- Cada 24 horas durante las primeras 120 horas del ensayo.
- Cada 72 horas durante las siguientes 408 horas
- Cada 168 horas hasta la finalización del ensayo

Las probetas utilizadas se describen en la figura 17:

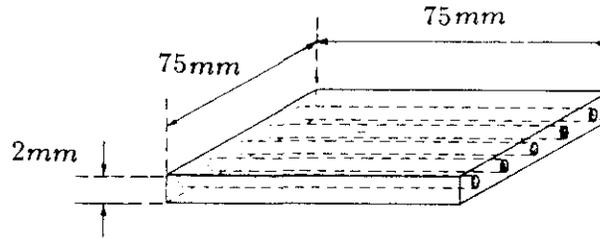


Figura 17: Probeta utilizada para el ensayo de absorción de humedad

El ensayo se realiza utilizando el procedimiento siguiente:

1. Se secan las probetas, previamente limpiadas con alcohol isopropílico hasta peso constante en una estufa a  $70^{\circ}\text{C}$  ( $P_0$ ).
2. A continuación se introducen las probetas en una cámara climática o baño termostático según las condiciones a ensayar, pesándolas periódicamente según se ha descrito anteriormente (determinándose los pesos  $P_t$ ) hasta estabilización.
3. Se calcula el incremento de peso de las probetas utilizando la expresión:

$$M_t = \frac{P_t - P_0}{P_0} 100 \quad (55)$$

4. Si es necesario, se normaliza al 32% de peso de resina el valor de  $M_{\infty}$ , utilizando la expresión siguiente:

$$M_{\infty}^{32\%} = \frac{M_{\infty} 0.32}{V_r} \left( \frac{V_r \rho_r + V_f \rho_f}{\rho_r} \right) \quad (56)$$

donde:

- $V_f =$  Volumen de fibra
- $V_r =$  Volumen de resina
- $\rho_f =$  Densidad de la fibra
- $\rho_r =$  Densidad de la resina

Los equipos utilizados para la realización de los ensayos han sido cámaras climáticas de las firmas HERAEUS y C.C.I. y baños termostáticos de la firma JULABO.

### **3 RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **3.1 Caracterización de materiales**

##### **3.1.1 Caracterización superficial de las fibras de carbono T300 y AS4**

Aunque no es la principal finalidad del presente trabajo realizar ensayos de caracterización de las fibras de carbono utilizadas, puesto que desde el punto de vista de absorción de agua se pueden considerar inertes, se ha realizado un estudio reducido para caracterizar morfológicamente la superficie de las fibras, utilizando microscopía electrónica de barrido de acuerdo con el método descrito en la sección anterior. Las figuras 18 y 19 muestran dos observaciones de las fibras T300 y AS4, respectivamente, en las que se puede observar la enorme diferencia que existe entre la textura superficial de los dos tipos de fibra. La fibra T300 presenta una superficie estriada longitudinalmente, mientras que la fibra AS4 presenta una superficie completamente lisa. Esta diferencia entre las superficies de las dos fibras afectará lógicamente de una manera importante a las interfases que se obtendrán en los materiales compuestos correspondientes y por tanto, a sus propiedades mecánicas, así como al efecto que el agua absorbida tendrá sobre las mismas.

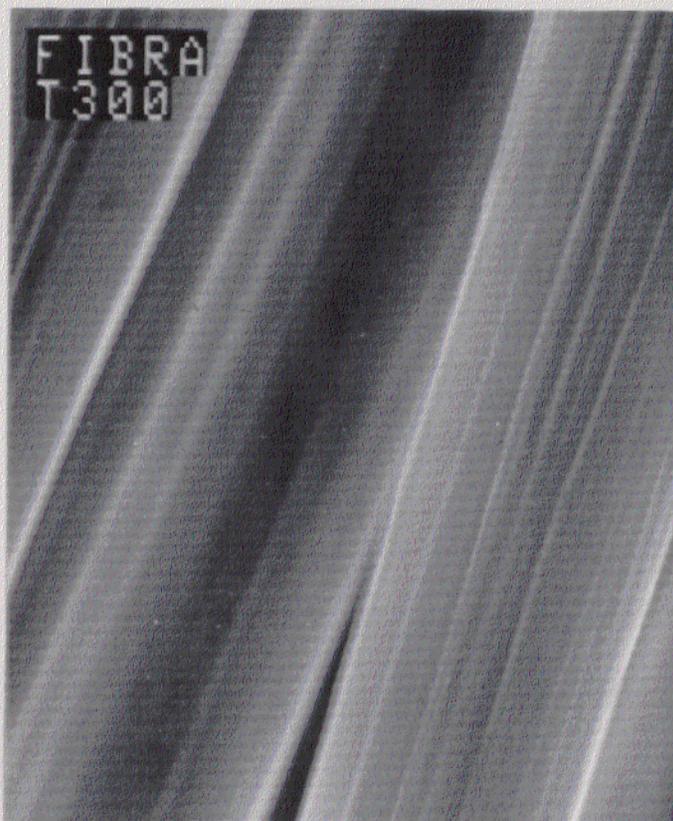


Figura 18: Observación de la fibra T300 mediante microscopía electrónica de barrido

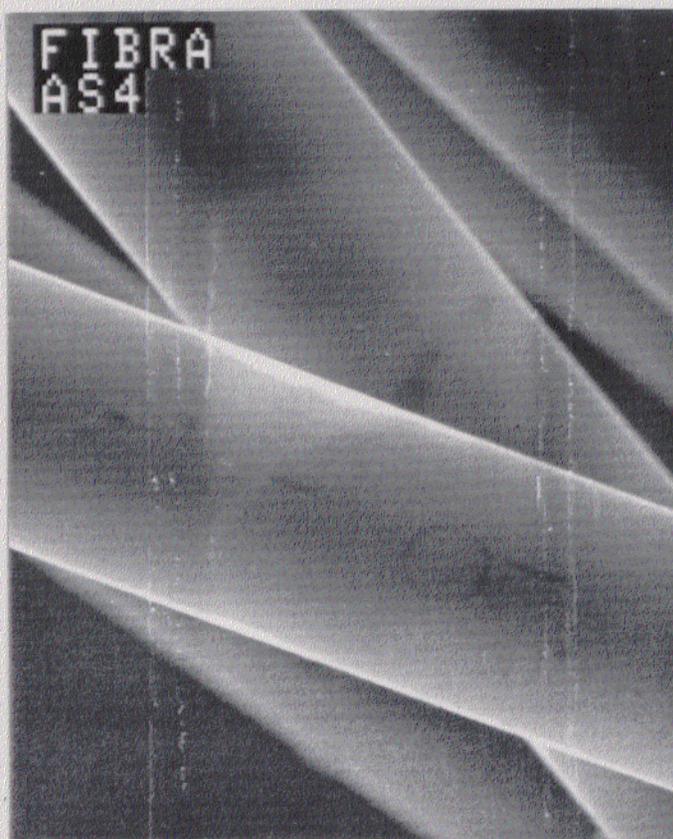


Figura 19: Observación de la fibra AS4 mediante microscopía electrónica de barrido

### 3.1.2 MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300

En este apartado se han resumido los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización fisicoquímica realizados según los métodos descritos en la sección 2.2.

**Espectroscopía Infrarroja** La figura 20 muestra un espectro infrarrojo típico de la resina epoxídica F263 indicando las líneas de base que se han considerado para la evaluación de los picos de 1145, 1517 y 1730  $cm^{-1}$ . Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

$$A_{1145}/A_{1517} = 0.42$$

$$A_{1730}/A_{1517} = 0.12$$

La relación entre las absorbancias de los picos de 1145 y 1517  $cm^{-1}$  es una evaluación del contenido de endurecedor 4,4'-D.D.S. frente al contenido de resina epoxídica y la segunda relación, del contenido de resina cicloalifática frente al de resina epoxídica total.

**Cromatografía líquida de alta resolución** La figura 21 muestra un cromatograma típico obtenido según el método isocrático ya descrito. Los resultados medios obtenidos han sido los siguientes:

$$\frac{P_1}{P_3} = 0.80$$

$$\frac{P_2}{P_3} = 0.09$$

La primera relación permite evaluar el contenido en endurecedor 4,4'-D.D.S. ( $P_1$ ) frente a la resina epoxídica principal T.G.M.D.A. ( $P_3$ ). La se-

gunda relación mide la cantidad de oligómeros ya formados ( $P_2$ ) entre la resina y endurecedor frente al contenido en resina epoxídica principal T.G.M.D.A. . Esta relación no debe sobrepasar un valor de 0.26 para poder considerar que el material no ha sufrido un proceso de envejecimiento, debido a un excesivo avance del estado  $\beta$  de la resina.

**Calorimetría diferencial de barrido** Las figuras 22 y 23 muestran los registros tipo, obtenidos en el calorímetro diferencial de barrido. El primero de ellos se ha realizado a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y en él se observa la curva exotérmica de curado, mientras que en el segundo, obtenido a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , se ha determinado la temperatura de transición vítrea del material preimpregnado ( $\beta$ ). La tabla 1 recoge los resultados obtenidos para las tres velocidades de calentamiento.

VELOCIDAD DE CALEN-TAMIENTO ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$T_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{PRE}$ (J/g)	$T_{g\beta}$ ( $^\circ\text{C}$ )
5	95.5	183.5	261.5	187.3	-
10	101.0	191.1	274.2	187.1	-
20	110.9	200.8	291.5	179.2	5.4

Tabla 1: Resultados de D.S.C. para el *MATERIAL 1*

Tal y como se puede observar a partir de la figura 22, el pico de curado está compuesto por varios picos exotérmicos, lo que en principio indica una cinética de curado compleja. Esta cinética ha sido estudiada previamente [97] habiéndose relacionado la aparición de diversos picos de curado, no sólo con la existencia en la formulación de diversas resinas epoxídicas y endurecedores,

sino también, en los sistemas que tienen trifluoruro de boro como catalizador, como es el caso de la resina F263, con la existencia de heterogeneidades en la resina como consecuencia de problemas de mezclado del trifluoruro de boro y el endurecedor 4,4'-D.D.S. en el seno de la misma. Estas heterogeneidades pueden provocar no sólo defectos en la estructura tridimensional de la matriz, sino además producir microhuecos en la misma. Adicionalmente, consideramos interesante indicar que el trifluoruro de boro se añade a las resinas que llevan en su formulación 4,4'-D.D.S. debido a la dificultad de polimerización que presenta este endurecedor, lo cual hace que no se consuman en su totalidad los dos hidrógenos de los grupos amino en las reacciones de polimerización, y que entre un 40% y un 80% de hidrógenos del grupo amino secundarios no se utilicen en el proceso de polimerización debido a impedimentos estéricos, . Además en las formulaciones comerciales de este tipo de resinas y por tanto en la resina F263, la cantidad de 4,4'-D.D.S. existente en la formulación de la resina, es inferior a la estequiométricamente necesaria, por lo que un gran número de reacciones de homopolimerización deben ocurrir, para poder consumir todos los grupos epoxídicos existentes en el T.G.M.D.A. [97].

La energía de activación determinada a partir de los valores de  $T_p$  utilizando el método descrito en la especificación A.S.T.M. E-698 [100], tiene un valor medio de 150  $Kj/mol$ .

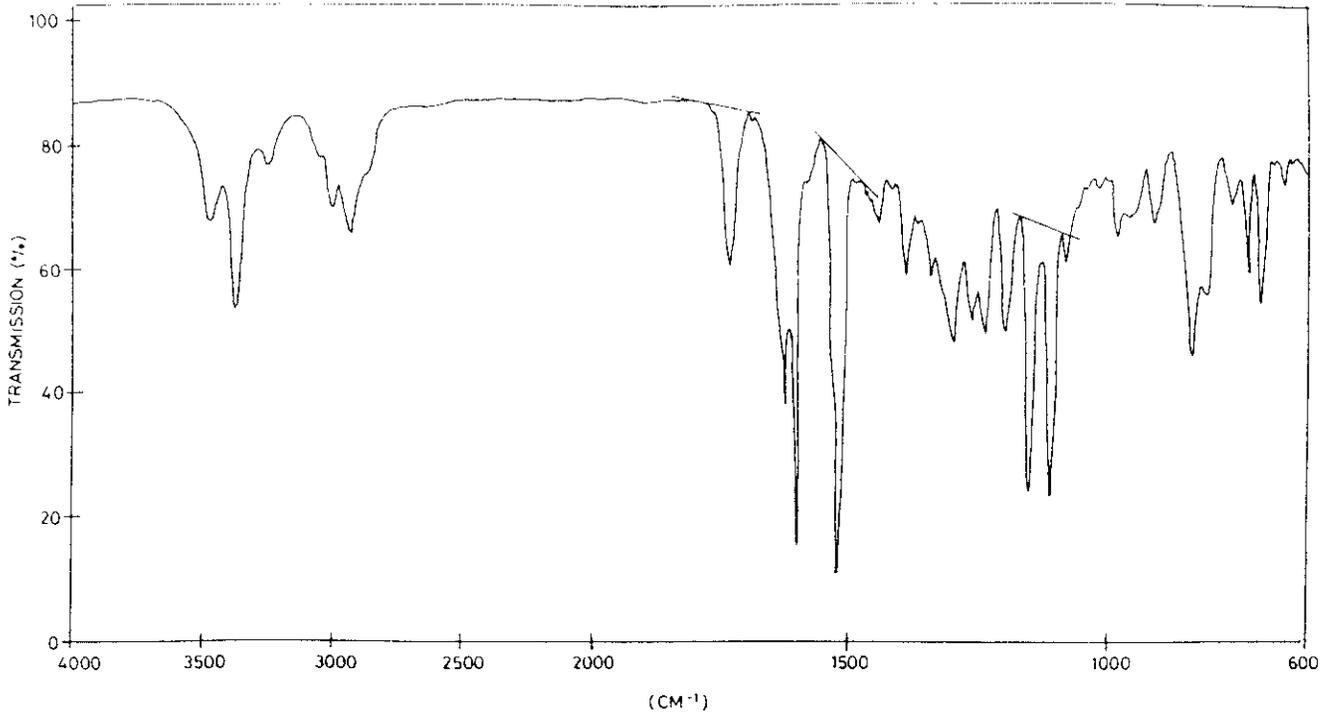


Figura 20: Espectro infrarrojo de la resina F263 utilizada en la preimpregnación de la cinta unidireccional

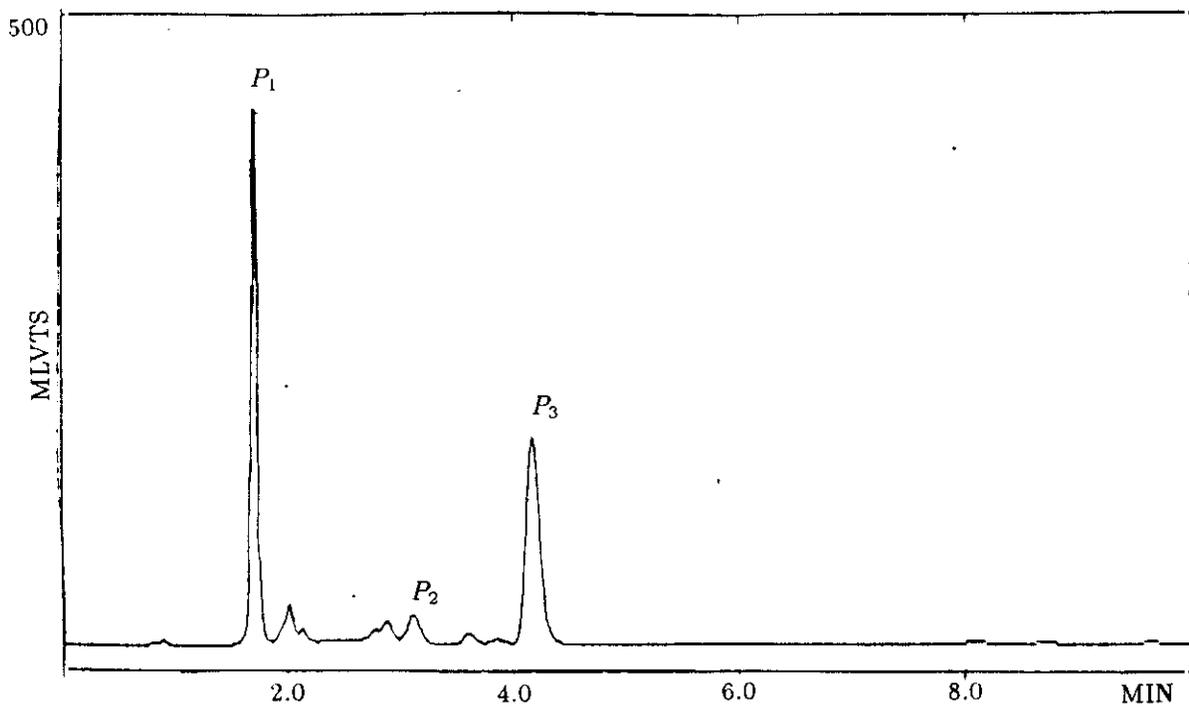


Figura 21: Cromatograma modelo de la resina F263 Cinta

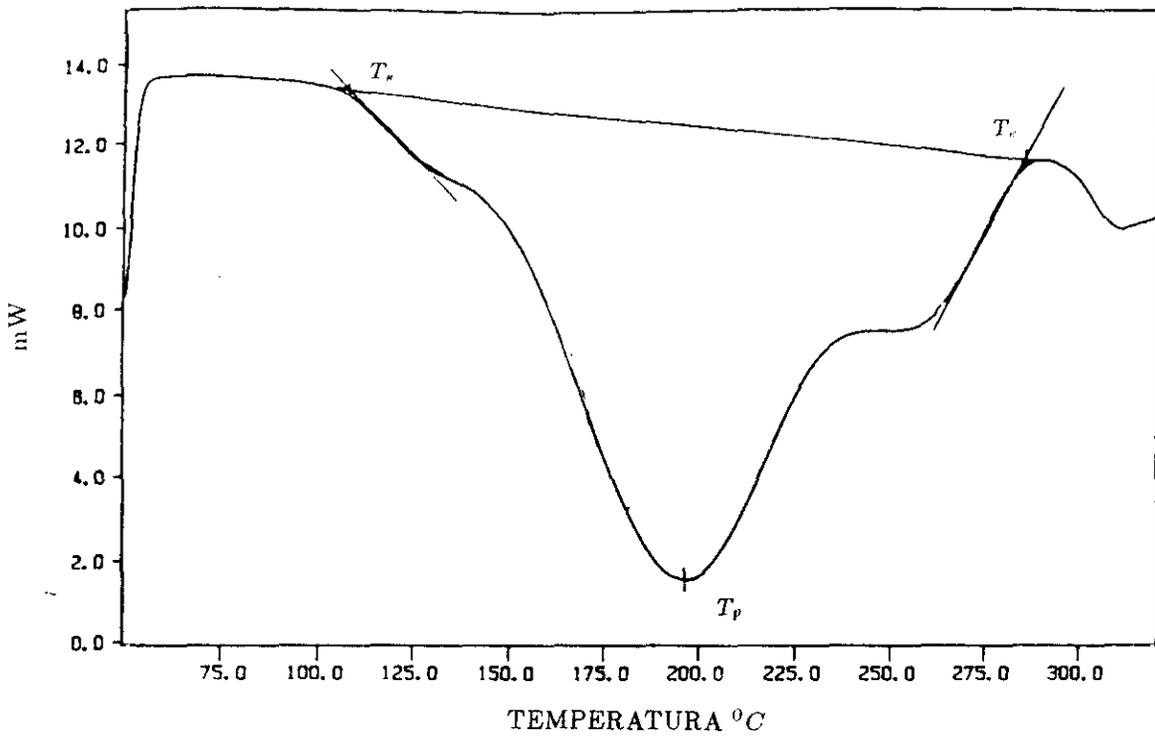


Figura 22: Termograma de la reacción de curado obtenido a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para el *MATERIAL 1*

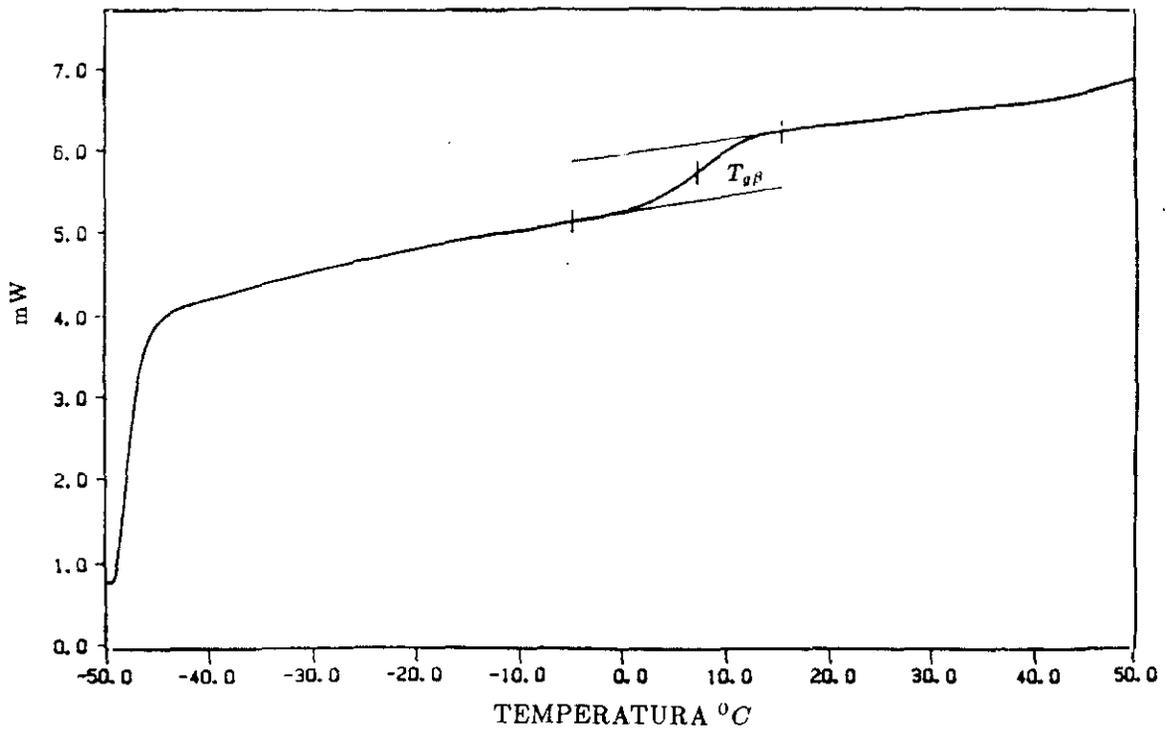


Figura 23: Temperatura de transición vítrea ( $\beta$ ) del preimpregnado para el *MATERIAL 1* obtenida por D.S.C. a una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

**Ensayos físicos del preimpregnado** La tabla 2 recoge los resultados medios obtenidos para la masa superficial del preimpregnado, masa superficial de fibra, contenido en resina, volátiles y tiempo de gelificación.

Masa sup. prepreg ( $g/m^2$ )	Masa sup. fibra ( $g/m^2$ )	Contenido en resina (%)	Volátiles (%)	Tiempo gelificación ( $min$ )
301	191	37.3	0.6	1.3

Tabla 2: Ensayos físicos del preimpregnado para el *MATERIAL 1*

**Ensayos físicos del laminado** A partir de los métodos descritos en el apartado 2.2 y utilizando los datos suministrados por los fabricantes de fibra y resina sobre las densidades de los lotes de producción de la fibra y la resina,  $\rho_r$  y  $\rho_f$  respectivamente, se ha determinado la densidad del laminado ( $\rho_l$ ), así como su volumen de fibra ( $V_f$ ) y volumen de resina ( $V_r$ ). Los resultados se resumen en la tabla 3.

$\rho_l$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_r$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_f$ ( $g/cm^3$ )	$V_r$ (%)	$V_f$ (%)
1.56	1.27	1.76	40.0	60.0

Tabla 3: Ensayos físicos del laminado para el *MATERIAL 1*

Estos datos han sido determinados a partir de probetas obtenidas de los paneles de los que se han cortado las probetas necesarias para los ensayos de absorción de humedad, determinación de la temperatura de transición vítrea y preparación de curvas maestras del material.

**Curva de viscosidad** De acuerdo con el método descrito en el apartado 2.2 se ha obtenido la curva de viscosidad en función de la temperatura . A partir de esta curva se han determinado los siguientes parámetros:

- $\eta_{min} = 75 \text{ poises}$
- $T_{\eta_{min}} = 132^{\circ}C$
- $t_{\eta_{min}} = 42 \text{ min}$
- $t_r = 18 \text{ min}$

Tal y como ya se ha indicado, estos valores han sido obtenidos utilizando resina neta suministrada por el fabricante del prepreg, por lo que los resultados son válidos tanto para el material 1 como para el material 2.

### **3.1.3 MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300**

Dado que la resina utilizada para el material 2 es similar a la del material 1, sólo se procederá a la relación de los resultados obtenidos, comentando sólo aquellos puntos donde exista una diferencia significativa con el caso de cinta unidireccional. No obstante, consideramos interesante indicar que el proceso de preimpregnación se ha realizado para el material 2 utilizando el método de disolución, lo que puede dar lugar a diferencias significativas en los valores obtenidos durante la caracterización fisicoquímica de la resina.

**Espectroscopía Infrarroja** Los espectros infrarrojos son, salvo pequeñas diferencias, similares a los obtenidos para el material 1 siendo las líneas de base similares a las ya mostradas en la figura 19.

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

$$A_{1145}/A_{1517} = 0.61$$

$$A_{1730}/A_{1517} = 0.28$$

**Cromatografía líquida de alta resolución** De acuerdo con el método isocrático ya descrito se ha obtenido un cromatograma similar al mostrado en la figura 20 para el material 1. Las relaciones entre los picos correspondientes a la resina epoxídica, endurecedor y pico de avance han sido las siguientes:

$$\frac{P_1}{P_3} = 1.19$$

$$\frac{P_2}{P_3} = 0.02$$

Al igual que en el caso del material 1 la segunda relación no debiera sobrepasar el valor de 0.26 para considerar que el material se encuentra en óptimas condiciones.

**Calorimetría diferencial de barrido** La tabla 4 recoge los resultados obtenidos para las tres velocidades de calentamiento evaluadas. La temperatura de transición vítrea del preimpregnado ( $T_{g\beta}$ ) ha sido determinada a partir de ensayos realizados a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . La energía de activación, determinada como se ha indicado en el apartado 3.1.2. presenta un valor de  $135 \text{ KJ/mol}$  ligeramente inferior al obtenido en el caso de la cinta.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO ( $^{\circ}C/min$ )	$T_s$ ( $^{\circ}C$ )	$T_p$ ( $^{\circ}C$ )	$T_e$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_{PRE}$ (J/g)	$T_{g\beta}$ ( $^{\circ}C$ )
5	115.1	187.8	260.6	174.5	-
10	126.2	197.8	273.5	171.2	-
20	141.3	207.1	289.4	171.3	1.4

Tabla 4: Resultados de D.S.C. para el *MATERIAL 2*

**Ensayos físicos del preimpregnado** La tabla 5 recoge los resultados medios obtenidos para la masa superficial del preimpregnado, masa superficial de fibra, contenido en resina, volátiles y tiempo de gelificación.

Masa sup. prepreg ( $g/m^2$ )	Masa sup. fibra ( $g/m^2$ )	Contenido en resina (%)	Volátiles (%)	Tiempo gelificación (min)
323	192	40.5	1.6	5.3

Tabla 5: Ensayos físicos del preimpregnado para el *MATERIAL 2*

**Ensayos físicos del laminado** La tabla 6 muestra los resultados de los ensayos físicos del laminado. Las probetas necesarias para la realización de estos ensayos han sido obtenidas del mismo panel del que se han obtenido las probetas de absorción de humedad, temperatura de transición vítrea y preparación de curvas maestras del material.

$\rho_l$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_r$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_f$ ( $g/cm^3$ )	$V_r$ (%)	$V_f$ (%)
1.54	1.27	1.76	45.0	55.0

Tabla 6: Ensayos físicos del laminado para el *MATERIAL 2*

### 3.1.4 MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4

A continuación, se resumen los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre el material preimpregnado y la resina neta Hércules 8552.

**Espectroscopía Infrarroja** La figura 24 muestra el espectro infrarrojo típico de la resina epoxídica Hércules 8552, así como las líneas de base consideradas para la evaluación de los picos de 2922, 1518 y 1154  $cm^{-1}$ . Los resultados medios obtenidos han sido los siguientes:

$$A_{1518}/A_{2922} = 8.7$$

$$A_{1154}/A_{2922} = 5.8$$

La primera relación evalúa el contenido en resina epoxídica, y la segunda el de los endurecedores 3 (4,4'-D.D.S.) Y 4 (3,3'-D.D.S.)

**Cromatografía líquida de alta resolución** Un cromatograma típico obtenido según el método de gradiente descrito en el capítulo 2 se incluye en la figura 25. Las relaciones medias calculadas entre picos son las siguientes:

$$\frac{P_2}{P_1} = 0.14$$

$$\frac{P_3}{P_1} = 0.05$$

$$\frac{P_4}{P_1} = 0.14$$

$$\frac{P_5}{P_2} = 0.10$$

Las tres primeras relaciones permiten estudiar respectivamente el contenido de resina epoxídica frente al endurecedor 3 (4,4'-D.D.S.), el contenido

de oligómeros formados entre las resinas y endurecedores frente al endurecedor 3 (4,4'-D.D.S.) y el contenido en resina epoxídica 1 (T.G.M.D.A.) frente al endurecedor 3 (4,4'-D.D.S.). La última relación evalúa el contenido de endurecedor 4 (3,3'-D.D.S.) frente a la resina epoxídica 2 (T.G.P.A.P.).

La segunda relación no debe sobrepasar el valor de 0.09 para poder considerar que el material se encuentra en perfecto estado, sin excesivo avance del estado  $\beta$  de la resina.

**Calorimetría diferencial de barrido** Las figuras 26 y 27 muestran los registros tipo, obtenidos utilizando el método ya descrito en la sección 2. El primero de ellos se ha realizado a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y en él se observa la curva exotérmica de curado, mientras que en el segundo, obtenido a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , se ha determinado la temperatura de transición vítrea del material preimpregnado ( $\beta$ ). La tabla 7 recoge los resultados obtenidos para las tres velocidades de calentamiento.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_e$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_{PRE}$ (J/g)	$T_{g\beta}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
5	168.7	207.1	256.3	186.4	-
10	183.3	227.8	270.2	183.6	-
20	204.2	250.4	287.3	185.3	-1.3

Tabla 7: Resultados de D.S.C. para el MATERIAL 3

A diferencia de la resina F263, en la formulación de la resina Hércules 8552 no se utiliza trifluoruro de boro como catalizador, dado que el endurecedor 4 (3,3'-D.D.S.) no presenta los mismos problemas de dificultad de polimerización que presentaba el endurecedor 3 (4,4'-D.D.S.) el cual se encuentra en

la formulación de todos los materiales evaluados. Las consideraciones ya realizadas para el material 1 sobre el contenido de endurecedores, que es inferior al estequiométricamente necesario para consumir todos los grupos epoxídicos presentes en las resinas, y por tanto su efecto sobre el número de grupos amino secundarios son válidas para los materiales 3 y 4.

La energía de activación calculada a partir de los valores de  $T_p$  para los materiales 3 y 4, muestra un valor para ambos materiales de  $59 \text{ KJ/mol}$ , valor considerablemente más bajo del determinado para los materiales 1 y 2 como consecuencia de la adición en la resina 8552 del endurecedor 3,3'-D.D.S.

**Ensayos físicos del preimpregnado** La tabla 8 recoge los resultados medios obtenidos para la masa superficial, masa de superficial de fibra, contenido en resina, volátiles y tiempo de gelificación.

Masa sup. prepreg ( $g/m^2$ )	Masa sup. fibra ( $g/m^2$ )	Contenido en resina (%)	Volátiles (%)	Tiempo gelificación ( $min$ )
284	194	31.6	0.7	12.4

Tabla 8: Ensayos físicos del preimpregnado para el *MATERIAL 3*

**Ensayos físicos del laminado** La tabla 9 resume los datos de volumen de fibra, de resina y densidad de los laminados. Los datos de densidad de fibra y resina han sido suministrados por Hércules Aerospace S.A. (HAESA)

$\rho_i$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_r$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_f$ ( $g/cm^3$ )	$V_r$ (%)	$V_f$ (%)
1.61	1.31	1.77	40.2	59.8

Tabla 9: Ensayos físicos del laminado para el *MATERIAL 3*

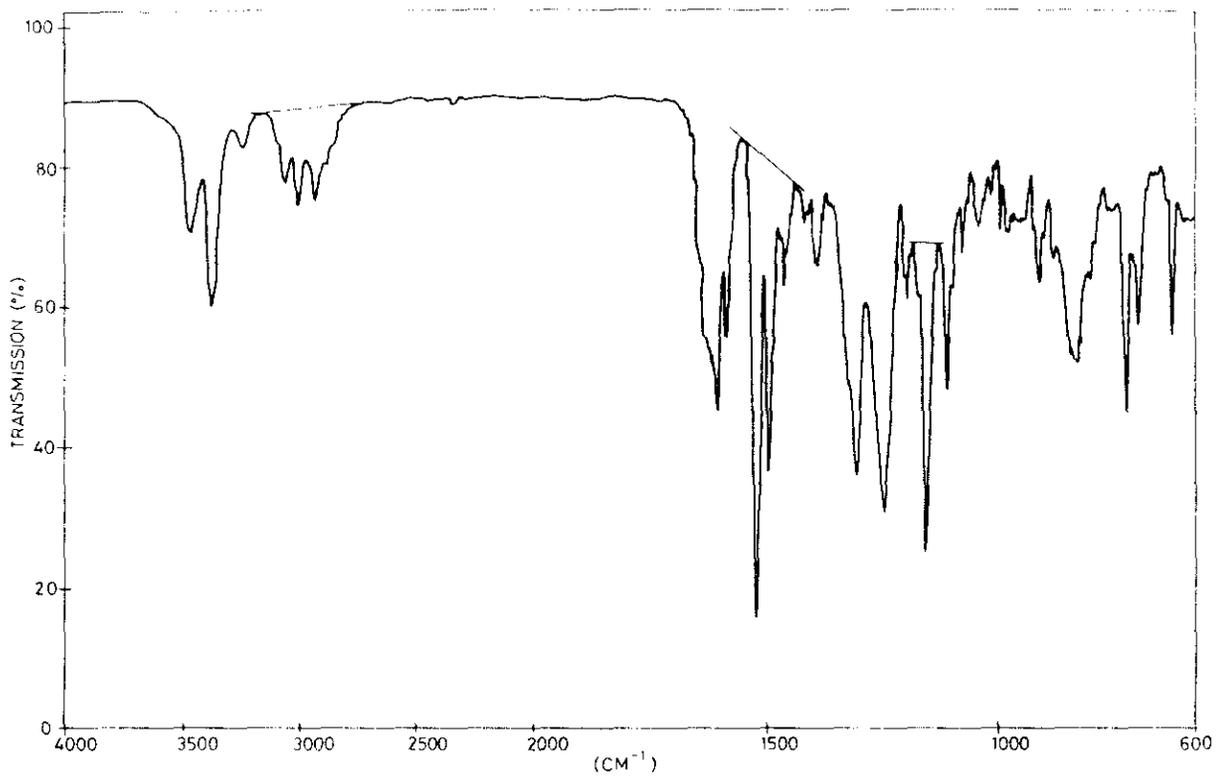


Figura 24: Espectro infrarrojo de la resina Hércules 8552

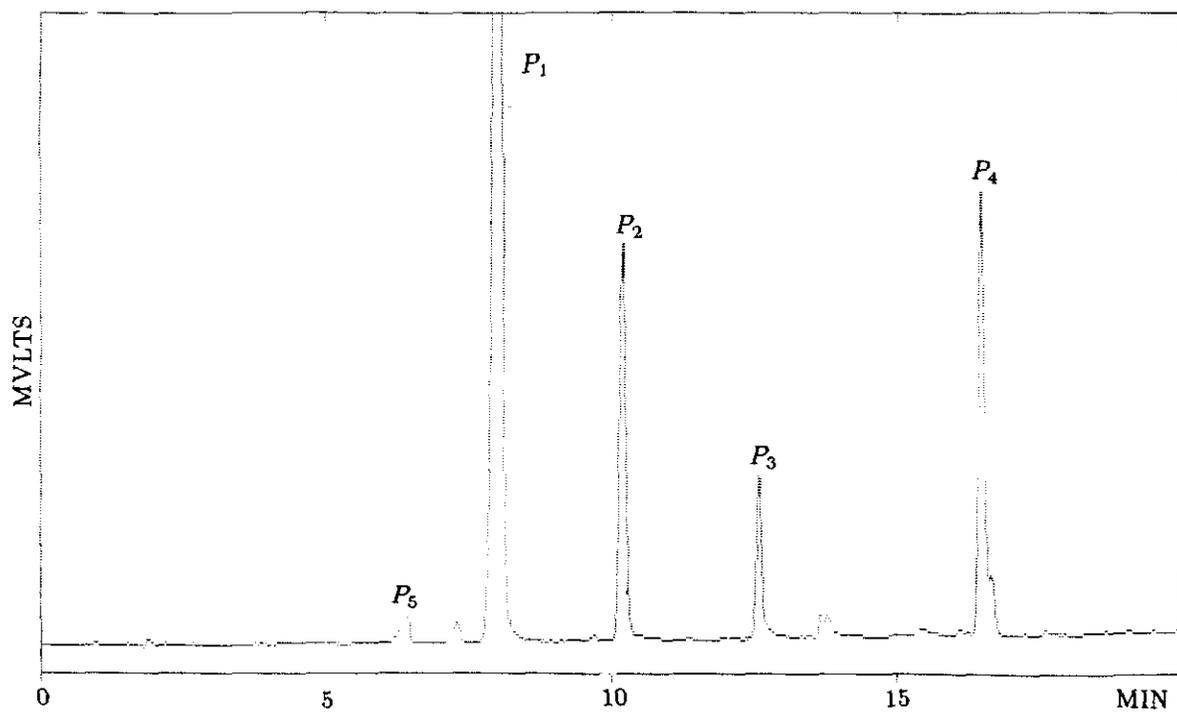


Figura 25: Cromatograma de la resina Hércules 8552

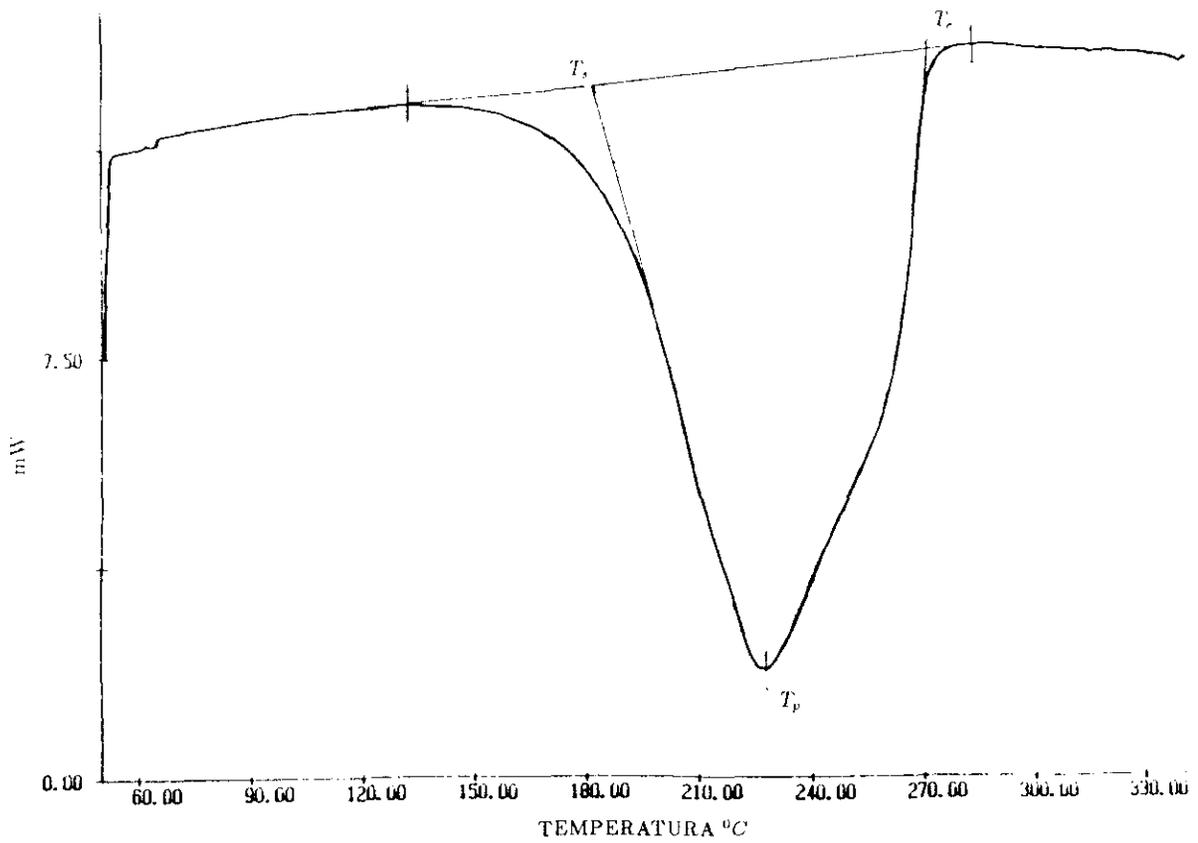


Figura 26: Termograma de la reacción de curado obtenido a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para el MATERIAL 3

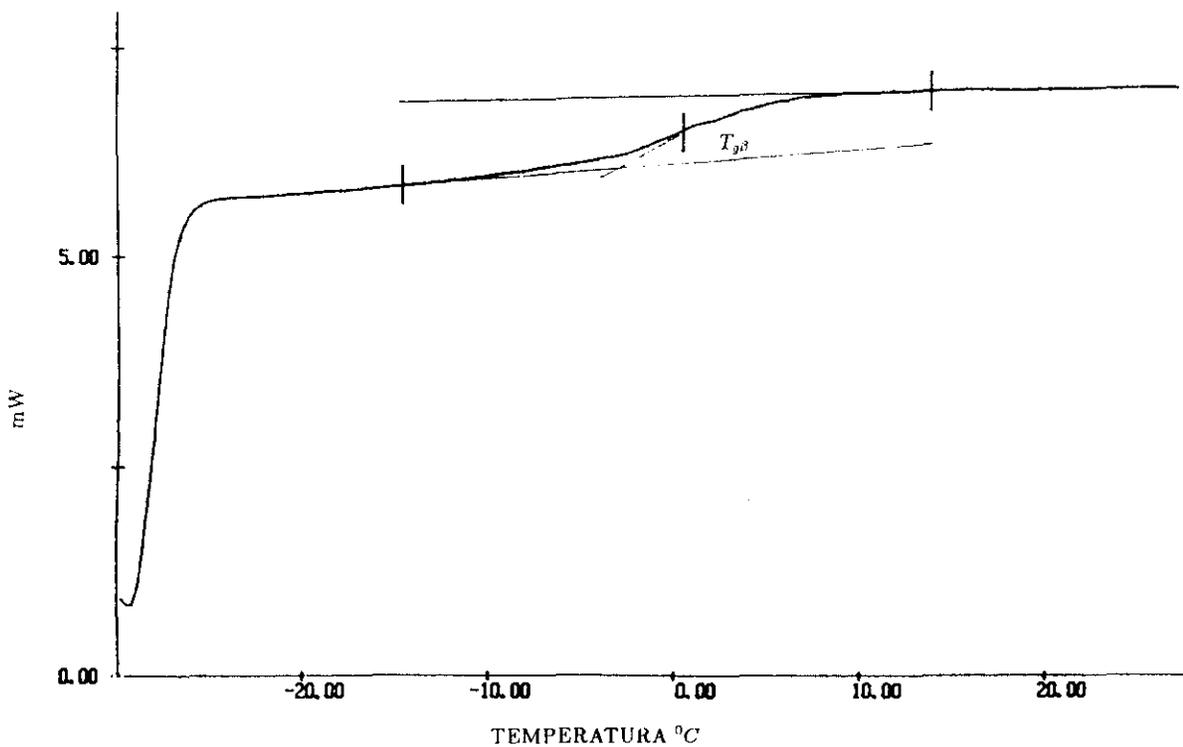


Figura 27: Temperatura de transición vítrea ( $\beta$ ) del preimpregnado para el MATERIAL 3 obtenida por D.S.C. a una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Todos los datos incluidos en la tabla 9 han sido determinados a partir de probetas obtenidas de los paneles de los que se han cortado las probetas necesarias para los ensayos de absorción de humedad, determinación de la temperatura de transición vítrea y preparación de curvas maestras del material.

**Curvas de viscosidad** Una vez evaluadas las curvas de viscosidad, realizadas a una velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}C/min$ , los resultados obtenidos han sido los siguientes:

- $\eta_{min} = 30 \text{ poises}$
- $T_{\eta_{min}} = 145^{\circ}C$
- $t_{\eta_{min}} = 47 \text{ min}$
- $t_r = 16.5 \text{ min}$

Este ensayo ha sido realizado utilizando resina neta suministrada por el fabricante y obtenida antes de realizar el proceso de preimpregnación por lo que los resultados son válidos para los materiales 3 y 4.

### **3.1.5 MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4**

En el caso de los materiales 3 y 4 la resina Hércules 8552 utilizada en el tejido es igual a la utilizada en la cinta, siendo además el proceso de fabricación igual en ambos materiales (preimpregnación en caliente)

**Espectroscopía infrarroja** Las relaciones evaluadas y resultados obtenidos han sido los siguientes:

$$A_{1518}/A_{2922} = 8.6$$

$$A_{1154}/A_{2922} = 5.9$$

**Cromatografía líquida de alta resolución** Una vez evaluados los picos obtenidos en los cromatogramas similares a los mostrados en la figura 25 para el material 3, se calculan las relaciones entre los mismos obteniendo los siguientes resultados:

$$\frac{P_2}{P_1} = 0.14$$

$$\frac{P_3}{P_1} = 0.06$$

$$\frac{P_4}{P_1} = 0.16$$

$$\frac{P_5}{P_2} = 0.11$$

**Calorimetría diferencial de barrido** La tabla 10 muestra los resultados obtenidos para los ensayos realizados a tres velocidades de calentamiento.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO ( $^{\circ}C/min$ )	$T_s$ ( $^{\circ}C$ )	$T_p$ ( $^{\circ}C$ )	$T_e$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_{PRE}(J/g)$	$T_{g\beta}$ ( $^{\circ}C$ )
5	163.8	207.1	257.7	219.5	-
10	183.0	227.8	273.0	223.3	-
20	203.5	250.6	289.1	228.5	-4.9

Tabla 10: Resultados de D.S.C. para el *MATERIAL 4*

**Ensayos físicos del preimpregnado** La tabla 11 recoge los resultados experimentales obtenidos:

Masa sup. prepreg ( $g/m^2$ )	Masa sup. fibra ( $g/m^2$ )	Contenido en resina (%)	Volátiles (%)	Tiempo gelificación ( $min$ )
322	190	41.0	0.8	11.4

Tabla 11: Ensayos físicos del preimpregnado para el *MATERIAL 4*

**Ensayos físicos del laminado** La tabla 12 resume los resultados experimentales, utilizando para su cálculo datos de densidad de fibra y resina suministrados por HAESA. Al igual que para el resto de los materiales se ha utilizado el panel del que posteriormente se obtienen las probetas de absorción de humedad.

$\rho_l$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_r$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_f$ ( $g/cm^3$ )	$V_r$ (%)	$V_f$ (%)
1.56	1.31	1.77	48.0	52.0

Tabla 12: Ensayos físicos del laminado para el *MATERIAL 4*

### 3.2 Absorción de humedad

A continuación, se describen de los resultados obtenidos en los ensayos de absorción de humedad de los cuatro materiales objeto del presente trabajo. Inicialmente, se indica el procedimiento utilizado así como los métodos de cálculo, procediendo a continuación a una descripción en detalle de los resultados experimentales para cada uno de los materiales, realizando finalmente la discusión de los resultados para los cuatro materiales en común. Este esquema de presentación, se utilizara igualmente en los apartados 3.3, 3.4 y 3.5.

### 3.2.1 Generalidades

Los laminados fueron sometidos a diversas condiciones climáticas en las que se consideró como variable tanto la temperatura como la humedad relativa. Las condiciones ensayadas fueron  $70^{\circ}\text{C}/74\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/85\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  y  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{ H.R.}$  en las que se estudia la influencia del aumento de la humedad relativa en las propiedades del material y por otra parte  $60^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  y  $80^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  que, junto con  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  permiten estudiar la influencia de la temperatura. Las condiciones de  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{ H.R.}$  fueron obtenidas por inmersión de las probetas en agua destilada.

**Curvas maestras** A partir de las curvas de absorción de humedad para las distintas humedades relativas ensayadas se obtienen los valores de  $M_{\infty}$  y  $M_{\infty}^{32\%}$ . Su ajuste a la ecuación (35) descrita en el apartado 1.3.5. permite obtener los parámetros  $a$  y  $b$  de cada material y por tanto la curva maestra de absorción de humedad del mismo, así como esta curva normalizada al 32% en peso de resina.

**Coefficientes de difusión. Curvas de distribución de humedad** A continuación, se llevó a cabo el estudio teórico de los datos de absorción de humedad experimentales con el propósito de obtener el coeficiente de difusión del material y su variación con la temperatura, así como la distribución de humedad en el laminado en función del espesor y del tiempo de exposición. Para ello, se aplicaron ambos modelos con el fin de comparar los resultados

obtenidos y estudiar el mecanismo de absorción de humedad en los laminados.

**Modelo de difusión en una fase** En primer lugar, se han tratado los datos experimentales mediante el modelo de difusión en una fase. La ecuación (5) permite calcular los coeficientes de difusión del material a partir de la pendiente de la parte inicial de las curvas de absorción, calculándose posteriormente el coeficiente de difusión  $D_T$ , utilizando las ecuaciones (9) y (13).

Mediante el programa W8GAIN se calcularon seguidamente, las curvas de distribución de humedad en función del espesor y del tiempo, así como el contenido medio de humedad también en función del tiempo mediante la aplicación de las ecuaciones (2) , (3) y (4).

**Modelo de difusión en dos fases** En segundo lugar, se llevó a cabo el tratamiento de los datos experimentales mediante el modelo de difusión en dos fases.

Se abordó inicialmente la determinación de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  a partir de las ecuaciones (22) y (23) trazando curvas suavizadas a través de los puntos experimentales de contenido en humedad ( $M_t$ ) en función del tiempo, para las diferentes condiciones climáticas ensayadas. Esta determinación presenta problemas, pues dependiendo del trazado de las curvas se pueden llegar a obtener numerosos conjuntos de valores de  $\beta$  y  $\gamma$  que se ajustan a la curva experimental o bien, no obtener ningún valor de estos parámetros que permitan un ajuste correcto.

Debido a esta indeterminación, se abordó la obtención de los parámetros

$\beta$  y  $\gamma$  con otro criterio que se basa en la hipótesis de que existe un intervalo más o menos amplio de valores de  $\beta$  y  $\gamma$  que reproducen satisfactoriamente la curva experimental de contenido medio de humedad. Según este criterio, se elaboró el programa de cálculo AJUSTEL, que realiza una búsqueda exhaustiva de todos los valores de  $\beta$  y  $\gamma$  que reproducen la curva experimental correspondiente a una condición climática dada.

El procedimiento es el siguiente: dados unos valores de  $\beta$  y  $\gamma$  se calcula el contenido de humedad en equilibrio  $M_\infty$  según la ecuación (21) introduciendo datos experimentales de  $M_t$  correspondientes a tiempos de exposición largos (alrededor de 3000 horas). Se compara el valor teórico así calculado de  $M_\infty$  con el valor experimental y si la diferencia entre ambos es menor que un cierto error fijado anteriormente (normalmente se ha tomado un error menor que el 5% del valor de  $M_\infty$  experimental) se procede con los valores de  $\beta$  y  $\gamma$  a calcular el coeficiente de difusión  $D$  a través de las ecuaciones (18) y (20) y el contenido medio de humedad en función del tiempo mediante la ecuación (19). Esta curva teórica se compara con la experimental, calculando la media de las diferencias al cuadrado ( $RMS$ ) según la expresión:

$$RMS = \sum_{i=1}^n [M_{t_i}(exp) - M_{t_i}(teor)]^2 \quad (57)$$

siendo  $n$  el número de puntos de la curva de absorción de humedad. Los valores de  $\beta$  y  $\gamma$  son seleccionados si el  $RMS$  es menor que un cierto error, fijado en 0.05.

Aplicando este método se han obtenido los valores de  $\beta$  y  $\gamma$ , y por tanto del coeficiente de difusión  $D$ , que reproducen satisfactoriamente las curvas

experimentales.

Este procedimiento se ha llevado a cabo para las condiciones climáticas a distinta temperatura, es decir  $60^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  y  $80^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$ . Los valores obtenidos a  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  se han utilizado para las curvas de  $70^{\circ}\text{C}/74\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/85\% \text{ H.R.}$  y  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{ H.R.}$ , pues al considerar la misma temperatura los parámetros  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $D$  no experimentan variación. Se ha obtenido por último, las curvas de distribución de humedad a lo largo del espesor en función del tiempo, utilizando el método de incrementos finitos (ecuación (25) y (26)) mediante el programa DISTRI.

### 3.2.2 Métodos de cálculo

El cálculo del contenido de humedad medio en función del tiempo, así como la distribución de humedad en el laminado, se llevó a cabo mediante una serie de programas de cálculo escritos en lenguaje FORTRAN 77. Para el modelo de difusión en una sola fase se utilizó el programa W8GAIN desarrollado por Springer [31, 48].

En el caso del modelo de difusión en dos fases se elaboraron dos programas para cubrir las distintas etapas del cálculo. Estos programas son los siguientes:

- AJUSTEL Cálculo de los parámetros  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $D$  que mejor reproducen una curva de contenido medio de humedad experimental obtenida a una condición climática dada de temperatura y humedad relativa.
- DISTRI Una vez calculados los parámetros  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $D$  para una condición

climática, con el programa DISTRI se puede obtener la curva de contenido medio de humedad correspondiente a dicha condición y las curvas de distribución de la misma en el laminado en función del espesor y del tiempo. Para el cálculo de la curva de contenido medio de humedad se emplea el método de Carter y Kibler (ecuación (19)) cuando el contenido inicial de humedad de las probetas es nulo y el método de integración de Simpson cuando dicho perfil inicial es no nulo, dado que se ha previsto la posibilidad de que las probetas tengan un perfil determinado de humedad al inicio del ensayo (este caso tiene utilidad cuando se quieren realizar cálculos en probetas no secadas con anterioridad o bien, determinar una secuencia de condiciones climáticas que permitan acelerar el proceso de absorción de humedad de un laminado).

### **3.2.3 MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300**

**Curvas de absorción de humedad** Una vez introducidas las probetas en cámaras climáticas con las condiciones indicadas en el apartado anterior y realizando el seguimiento de su variación en peso en función del tiempo de exposición, se han obtenido las curvas de absorción de humedad que se incluyen en las figuras 28 y 29. La figura 28 muestra las curvas de absorción de humedad obtenidas a  $70^{\circ}C$  y a 74% *H.R.*, 95% *H.R.* y 100% *H.R.* (inmersión en agua) y la figura 29 las curvas de absorción de probetas acondicionadas a 95% *H.R.*

pero a  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$  de temperatura.

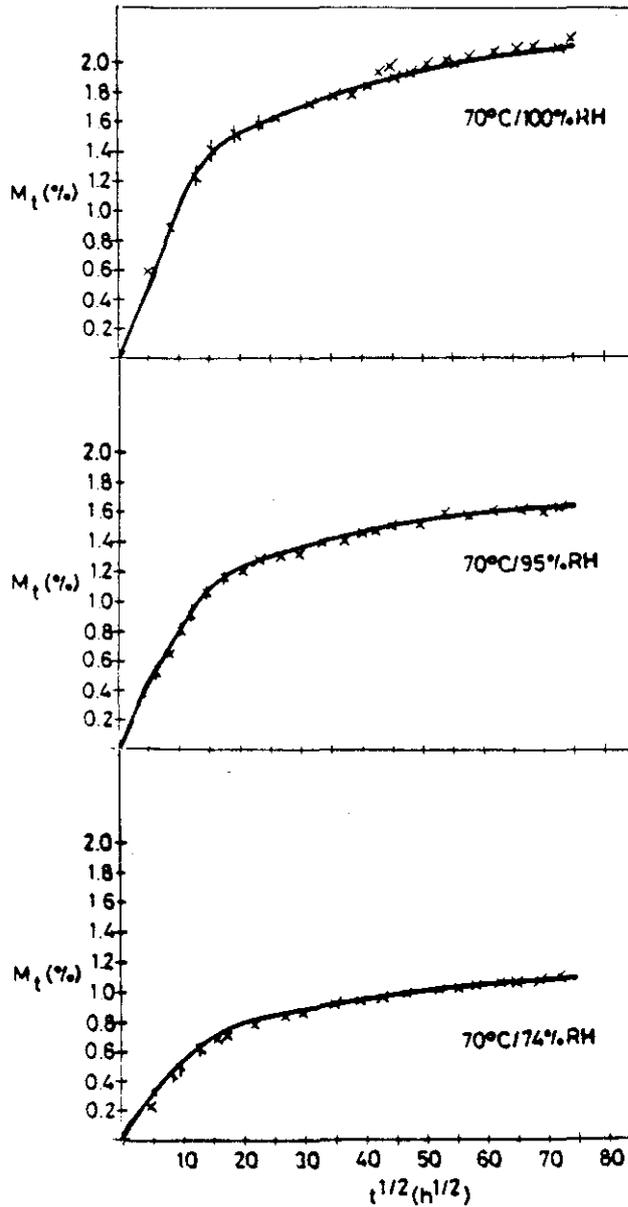


Figura 28: Datos de absorción de humedad para el *MATERIAL 1* de probetas acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}$  y  $74\%$  *H.R.*,  $95\%$  *H.R.* y  $100\%$  *H.R.* (x) junto con las curvas ajustadas (-) por el modelo de difusión en dos fases.

Utilizando las curvas de absorción de humedad a las distintas humedades

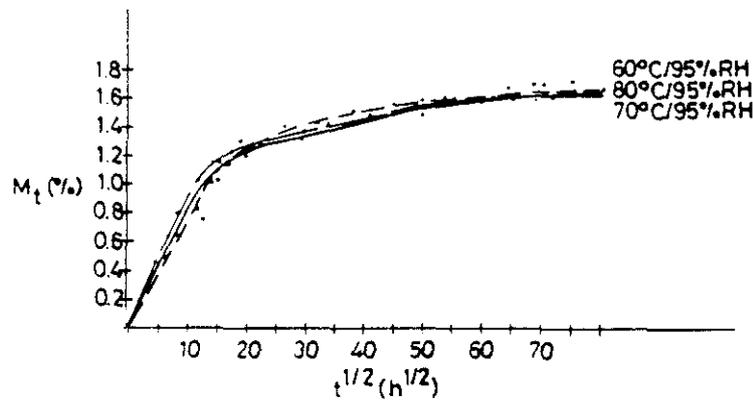


Figura 29: Datos de absorción de humedad para el *MATERIAL 1* de probetas acondicionadas a 95% *H.R.* y 60°C, 70°C y 80°C (•) junto con las curvas ajustadas (-) por el modelo de difusión en dos fases.

relativas ensayadas se obtienen los datos de  $M_\infty$  y los valores de  $M_\infty^{32\%}$  los cuales han sido calculados con el fin de poder obtener una base común de cálculo y comparación entre materiales. Estos valores se muestran en la tabla 13.

CONDICION CLIMATICA	$M_\infty$ (%)	$M_\infty^{32\%}$ (%)
70°C/74% <i>H.R.</i>	1.06	1.05
60°C/95% <i>H.R.</i>	1.67	1.65
70°C/95% <i>H.R.</i>	1.65	1.63
80°C/95% <i>H.R.</i>	1.64	1.62
70°C/100% <i>H.R.</i>	2.07	2.05

Tabla 13: Contenidos en humedad en equilibrio para el *MATERIAL 1*

A partir de los datos de  $M_\infty$  y utilizando la ecuación (35) se ha obtenido la curva maestra del material. Esta curva se muestra en la figura 30. Los valores  $a$  y  $b$  calculados han sido los siguientes:

$$a = 0.00028$$

$$b = 1.90$$

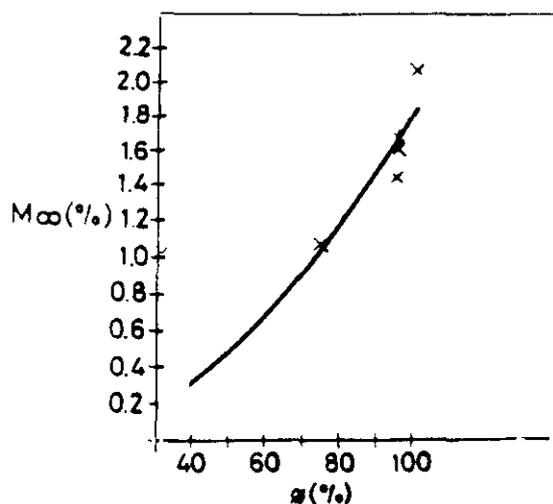


Figura 30: Curva maestra de contenido en humedad para el *MATERIAL 1*

Este tipo de curvas son de gran utilidad al describir cuál es el contenido en humedad del material en equilibrio para una humedad relativa dada, permitiendo por tanto, realizar predicciones del contenido en humedad de probetas o estructuras con sólo conocer la humedad relativa del ambiente. La variación de la temperatura de acondicionamiento no parece influir en los valores de  $M_{\infty}$  de este material, como se puede observar comparando los valores obtenidos en 95% *H.R.* y 60°C, 70°C y 80°C (Tabla 13). Por tanto, la curva maestra que se ha calculado incluyendo estos valores, tiene validez para realizar predicciones en dicho intervalo de temperatura. Sería necesario estudiar si a temperaturas más bajas los valores de  $M_{\infty}$  permanecen constantes o por el contrario disminuyen, en cuyo caso habría que calcular nuevas curvas maestras. En cualquier caso, es necesario indicar que las temperaturas de servicio más desfavorables de las estructuras aeronáuticas están adecuadamente representadas en el rango

elegido, por lo que la realización de un estudio a temperaturas más bajas no se ha considerado esencial.

### Coefficientes de difusión

**Modelo de difusión en una fase** Los resultados obtenidos para los coeficientes de difusión, así como los coeficientes de difusión corregidos teniendo en cuenta el efecto de los bordes ( $D_T$ ) se encuentran recogidos en la tabla 14.

CONDICION CLIMATICA	$D$ ( $mm^2/s$ )	$D_T$ ( $mm^2/s$ )
70°C/74% H.R.	$3.67 \cdot 10^{-7}$	$3.24 \cdot 10^{-7}$
60°C/95% H.R.	$3.12 \cdot 10^{-7}$	$2.74 \cdot 10^{-7}$
70°C/95% H.R.	$3.73 \cdot 10^{-7}$	$3.29 \cdot 10^{-7}$
80°C/95% H.R.	$4.76 \cdot 10^{-7}$	$4.19 \cdot 10^{-7}$
70°C/100% H.R.	$4.40 \cdot 10^{-7}$	$3.88 \cdot 10^{-7}$

Tabla 14: Coeficientes de difusión  $D$  y  $D_T$  para el *MATERIAL 1*

Representando gráficamente  $\ln D_T$  frente a  $1/T$  (figura 31) y utilizando el método de mínimos cuadrados se obtienen los siguientes parámetros de la ecuación de Arrhenius:

$$E_{a_T} \text{ (cal/mol)} = 5063$$

$$D_{0_T} \text{ (mm}^2\text{/s)} = 1.5 \cdot 10^{-4}$$

A partir de estos valores, es posible conocer el valor del coeficiente de difusión ( $D_T$ ) a cualquier temperatura.

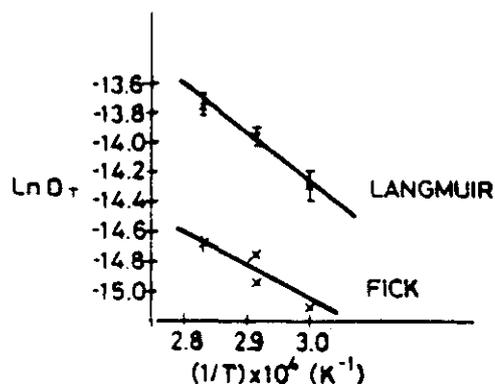


Figura 31: Variación del coeficiente de difusión con la temperatura para el *MATERIAL 1*

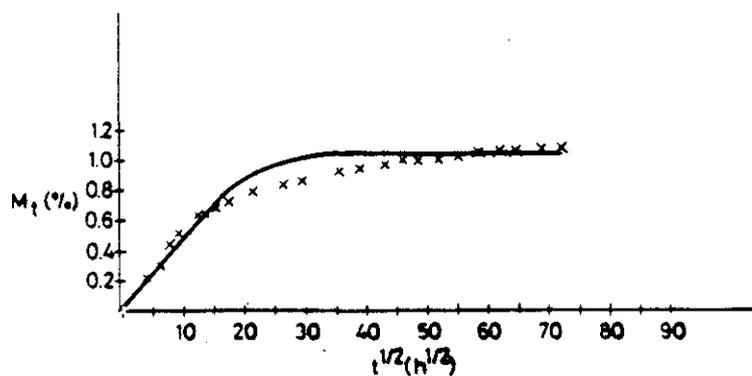


Figura 32: Representación gráfica de la curva experimental y ajustada por el modelo de difusión en una fase para el *MATERIAL 1* en las condiciones de  $70^\circ\text{C}$  y  $74\% \text{ H.R.}$

Con el fin de determinar si el método de difusión en una fase predice razonablemente los datos experimentales, se ha realizado la comparación para el caso de  $70^\circ\text{C}/74\% \text{ H.R.}$  entre datos experimentales y la curva teórica obtenida a partir de los parámetros calculados para este modelo y que se incluyen en este apartado. Estas curvas, se incluyen en la figura 32. Tal y como se puede observar, la curva teórica de absorción de humedad en función del tiempo reproduce razonablemente la curva experimental en la zona inicial, es decir

en la zona de aumento lineal del contenido en humedad. Sin embargo, hay una notable diferencia entre la curva teórica y la experimental en la zona de estabilización, observándose que la curva teórica predice la estabilización del contenido de humedad absorbida a tiempos menores que los encontrados en la curva experimental. En esta, no se encuentra un nivel bien definido de equilibrio, existiendo una tendencia a seguir absorbiendo humedad indefinidamente, si bien la tasa de absorción va siendo progresivamente menor. Para el resto de las condiciones ensayadas se han obtenido resultados similares. Por ello, se consideró adecuada la utilización de otro modelo capaz de reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales.

**Modelo de difusión en dos fases** Utilizando el método indicado en el apartado 3.2.2 para el ajuste de las curvas se han obtenido los parámetros de ajuste ( $D$ ,  $\gamma$  y  $\beta$ ) del método de difusión en dos fases, los cuales se relacionan en la tabla 15. Los valores de  $M_{\infty}$  para diversas condiciones climáticas teniendo en cuenta la contribución del agua libre, ligada y total se han calculado y se incluyen en la tabla 16.

CONDICION CLIMATICA	$D$ ( $mm^2/s$ )	$\beta$ ( $s^{-1}$ )	$\gamma$ ( $s^{-1}$ )
$70^{\circ}C/74\% H.R.$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$8.8 \cdot 10^{-7}$
$60^{\circ}C/95\% H.R.$	$6.2 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$9.5 \cdot 10^{-7}$
$70^{\circ}C/95\% H.R.$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$8.8 \cdot 10^{-7}$
$80^{\circ}C/95\% H.R.$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-8}$
$70^{\circ}C/100\% H.R.$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$8.8 \cdot 10^{-7}$

Tabla 15: Coeficiente de difusión y parámetros  $\gamma$  y  $\beta$  para el *MATERIAL 1*

CONDICION CLIMATICA	$M_{\infty T}$ (%)	$M_{\infty L}$ (%)	$M_{\infty U}$ (%)
70°C/74% H.R.	1.04	0.69	0.35
60°C/95% H.R.	1.65	1.17	0.48
70°C/95% H.R.	1.65	1.11	0.54
80°C/95% H.R.	1.65	1.15	0.49
70°C/100% H.R.	2.07	1.39	0.68

Tabla 16: Distribución de humedad en el equilibrio, para un laminado del *MATERIAL 1*

A continuación, se han ajustado los valores de  $\ln D$  frente a  $1/T$  para obtener los parámetros de la ecuación de Arrhenius tal y como se muestra en la figura 31 obteniendo los siguientes resultados:

$$E_a \text{ (cal/mol)} = 6158$$

$$D_0 \text{ (mm}^2/\text{s)} = 6.5 \cdot 10^{-3}$$

Las figuras 28 y 29 muestran los resultados experimentales obtenidos junto con las curvas teóricas calculadas según el método de difusión en dos fases utilizando los valores calculados de  $D$ ,  $\gamma$  y  $\beta$  que mejor ajustan a las mismas y que se relacionan en la tabla 15. Se puede observar que a diferencia del método de difusión en una fase, aquí se ha conseguido un ajuste muy bueno entre los datos experimentales y las curvas calculadas para todas las condiciones climáticas.

A partir de estos valores y utilizando el método descrito en el apartado 3.2.2. para el modelo de difusión en dos fases, se ha calculado la distribución de la humedad en el laminado a diversos tiempos de exposición, obteniendo tres series de curvas; la primera la distribución de agua libre, la segunda el agua ligada y la tercera la suma de las anteriores (figura 33)

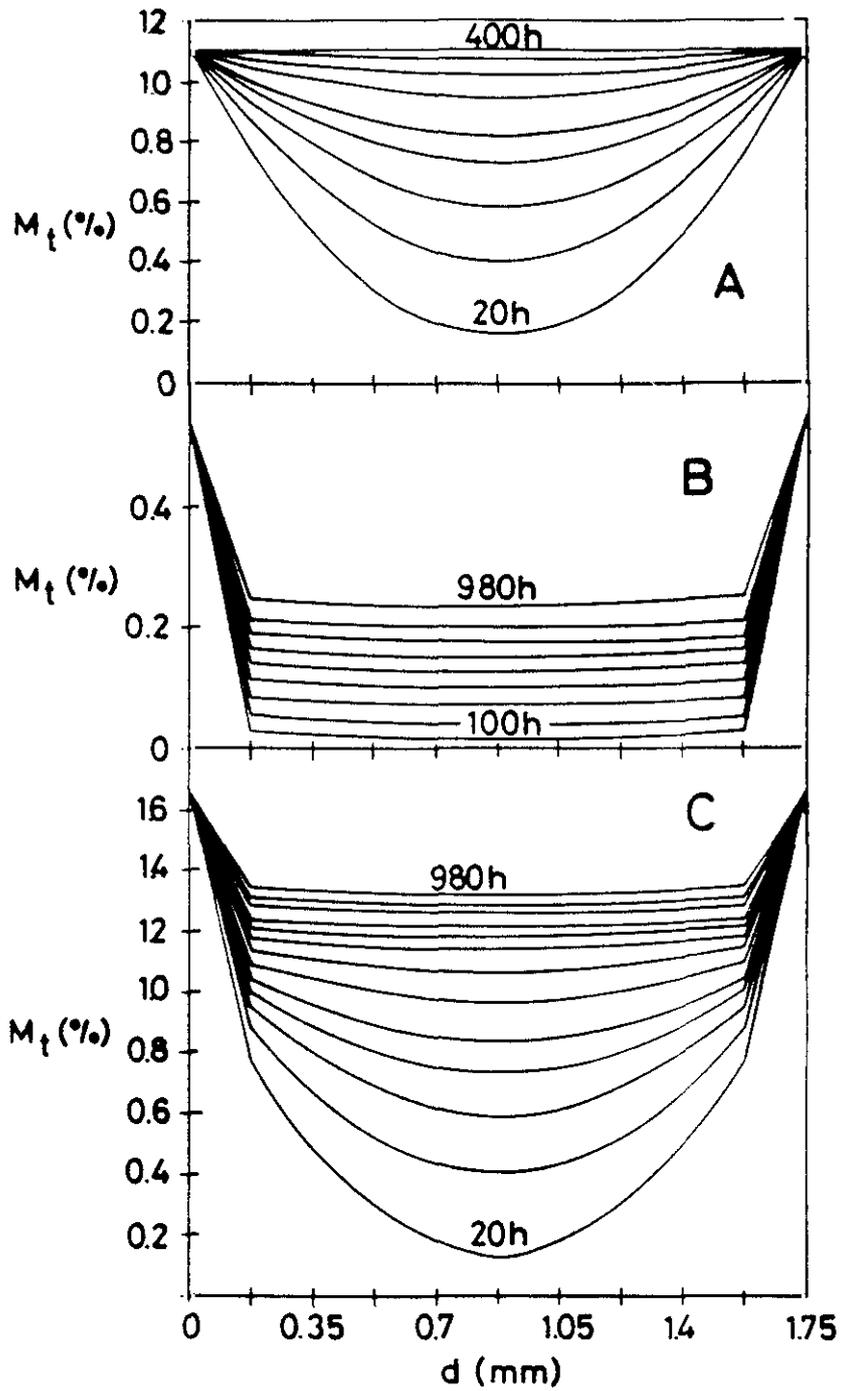


Figura 33: Distribución de la humedad libre (A), ligada (B) y total (C) en el laminado para el *MATERIAL 1* en las condiciones de  $70^{\circ}C$  y  $95\% H.R.$

Se observa en esta figura, que el contenido de humedad libre llega a alcanzar una distribución uniforme a tiempos relativamente cortos. Sin embargo, el contenido de humedad que no puede difundir libremente, no alcanza una distribución uniforme aunque se ha realizado el cálculo para un tiempo mucho más largo. La distribución de humedad total no tiene por tanto, una distribución uniforme como ocurre en el caso del modelo de difusión en una fase, salvo en períodos de tiempo muy largos. Este hecho hace que experimentalmente (figuras 28 y 29) las curvas de absorción de humedad no se estabilicen a pesar de llevar a cabo los ensayos en períodos de tiempo superiores en algunos casos a los 2 años.

#### 3.2.4 MATERIAL 2 Tejido plano F263/T300

**Curvas de absorción de humedad** Se han obtenido las curvas de absorción de humedad para probetas introducidas en cámaras climáticas. En las figuras 34 y 35 se han representado los valores experimentales junto con su ajuste teórico según el modelo de difusión en dos fases para los casos de  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/85\% \text{ H.R.}$  y  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  (figura 34) y  $60^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  y  $80^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  (figura 35).

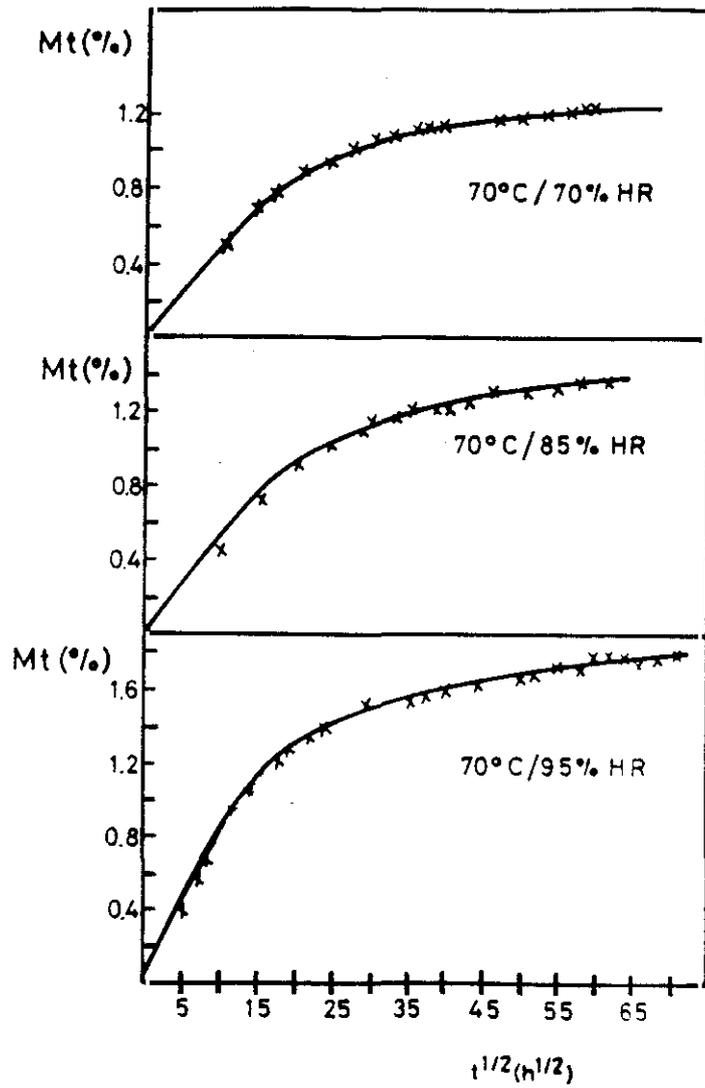


Figura 34: Datos de absorción de humedad para el *MATERIAL 2* de probetas acondicionadas a 70°C y 70% *H.R.*, 85% *H.R.* y 95% *H.R.* (x) junto con las curvas ajustadas por el modelo de difusión en dos fases (-).

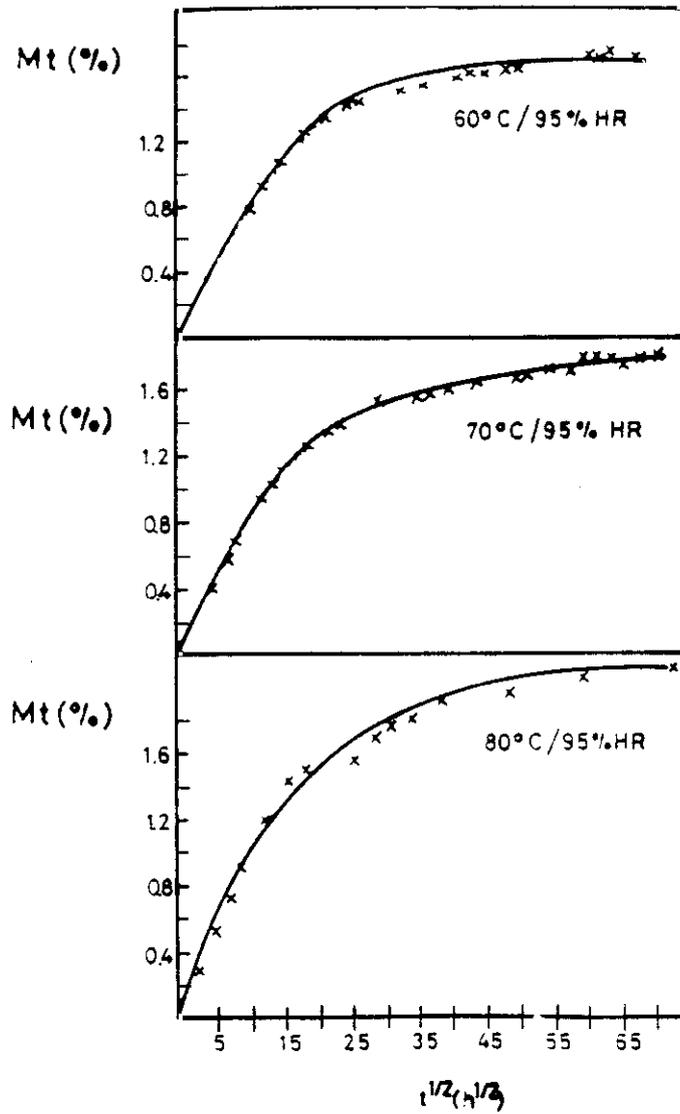


Figura 35: Datos de absorción de humedad para el *MATERIAL 2* de probetas acondicionadas a 95% *H.R.* y 60°C, 70°C y 80°C (x) junto con las curvas ajustadas por el modelo de difusión en dos fases (-).

A partir de estas curvas se han determinado los valores de  $M_{\infty}$  y  $M_{\infty}^{32\%}$  los cuales se relacionan en la tabla 17, obteniendo a continuación la curva maestra del material al representar gráficamente  $M_{\infty}$  frente a  $\phi$  y calcular, utilizando la ecuación (35) los valores de  $a$  y  $b$  con el siguiente resultado:

$$a = 0.0023$$

$$b = 1.46$$

Con el fin de comparar el comportamiento del material 2 con el material 1, se han representado las curvas maestras de ambos materiales en la figura 36 incluyendo también en esta misma figura estas curvas maestras, pero corregidas a un valor del contenido en resina del 32%. Existe siempre una buena concordancia entre las dos curvas indicando, por tanto, que el comportamiento frente a la absorción de humedad de ambos materiales es similar.

CONDICION CLIMATICA	$M_{\infty}$ (%)	$M_{\infty}^{32\%}$ (%)
70°C/70% H.R.	1.18	1.02
60°C/95% H.R.	1.46	1.25
70°C/85% H.R.	1.34	1.15
70°C/95% H.R.	1.80	1.55
70°C/100% H.R.	2.15	1.85

Tabla 17: Contenidos en humedad en equilibrio para el *MATERIAL 2*

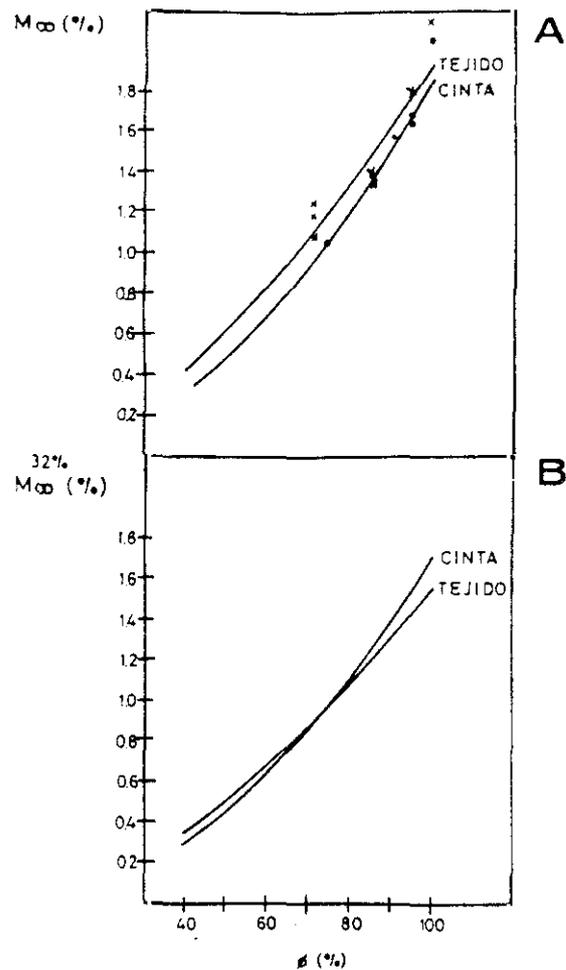


Figura 36: Curvas maestras de absorción de humedad para el *MATERIAL 2* en comparación con el *MATERIAL 1* (A) y las mismas curvas, pero normalizadas al 32 % de contenido en resina (B)

### Modelo de difusión en una fase

**Coefficientes de difusión** De acuerdo con el estudio de absorción de humedad realizado para el material 1, el modelo de difusión en una fase no describe de una forma correcta el fenómeno de absorción y difusión de agua dentro del laminado, siendo el modelo de difusión en dos fases el que permite

ajustar las curvas experimentales correctamente. Por tanto, y puesto que los dos materiales se comportan similarmente tal y como se ha visto anteriormente, sólo utilizaremos el modelo de Langmuir para el estudio de los coeficientes de difusión.

**Modelo de difusión en dos fases** Se ha iniciado el estudio ajustando las curvas experimentales obtenidas por el método teórico descrito por el modelo de Langmuir utilizando los parámetros obtenidos para el material 1 (tabla 15), encontrando que el ajuste de las curvas teóricas con los datos experimentales es correcto, tal y como se muestra en las figuras 34 y 35. La variación del coeficiente de difusión con la temperatura está por tanto, descrita para los materiales 1 y 2 en el apartado 3.2.3.

### **3.2.5 MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4**

**Curvas de absorción de humedad** A través de la misma metodología utilizada para el resto de los materiales, se han obtenido las curvas de absorción de humedad que se incluyen en las figuras 37 y 38. La figura 37 muestra las curvas de absorción de humedad realizadas a  $70^{\circ}C$  y a 74% *H.R.*, 95% *H.R.* y 100% *H.R.* (inmersión en agua) y la figura 38 las curvas de absorción de probetas acondicionadas a 95% *H.R.* pero a  $60^{\circ}C$ ,  $70^{\circ}C$  y  $80^{\circ}C$  de temperatura, en las que se observa a diferencia del Material 1 que la curva de absorción realizada a  $80^{\circ}C$  presenta un valor de  $M_{\infty}$  muy por encima de los valores

obtenidos a  $70^{\circ}C$  y  $60^{\circ}C$ . Esto parece indicar que, como consecuencia de la exposición de la probeta a una temperatura relativamente elevada, se ha podido provocar una degradación del material y debido a ella una microfisuración que ha permitido introducir en el seno del mismo una cantidad de agua adicional [26, 41]. Esta microfisuración puede tener lugar preferencialmente en la interfase fibra-matriz y es especialmente significativa si el material ha sufrido choques térmicos por encima de su temperatura de transición vítrea. Este fenómeno ha sido atribuido [101] anteriormente al no cumplimiento por parte de las resinas epoxídicas, a partir de una temperatura de  $80^{\circ}C$ , del desarrollo matemático utilizado en este trabajo, siendo investigadas en la actualidad las causas de este incumplimiento.

Los valores de  $M_{\infty}$  y  $M_{\infty}^{32\%}$  determinados a partir de las curvas de absorción de humedad se relacionan en la tabla 18. A partir de estos datos se calcula, al representar los datos de  $M_{\infty}$  frente a la humedad relativa  $\phi$ , la curva maestra del material la cual se muestra en la figura 39. Los parámetros de ajuste a la ecuación (35) han sido los siguientes :

$$a = 0.0029$$

$$b = 1.36$$

CONDICION CLIMATICA	$M_{\infty}$ (%)	$M_{\infty}^{32\%}$ (%)
$70^{\circ}C/74\% H.R.$	1.00	0.96
$60^{\circ}C/95\% H.R.$	1.31	1.26
$70^{\circ}C/95\% H.R.$	1.31	1.26
$80^{\circ}C/95\% H.R.$	1.63	1.56
$70^{\circ}C/100\% H.R.$	1.72	1.66

Tabla 18: Contenidos en humedad en equilibrio para el *MATERIAL 3*

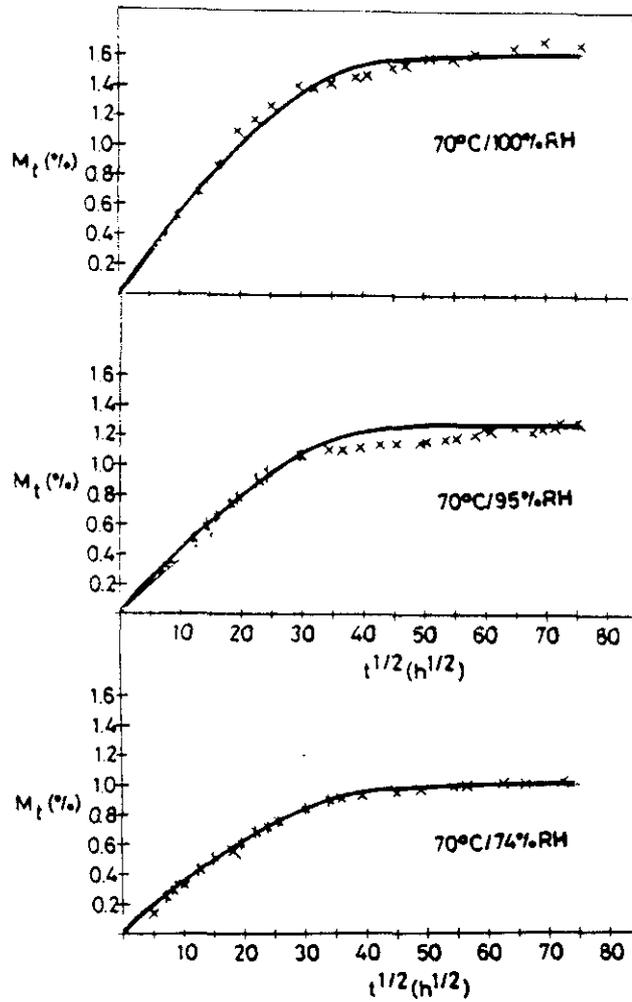


Figura 37: Datos de absorción de humedad para el *MATERIAL 3* de probetas acondicionadas a 70°C y 74% H.R., 95% H.R. y 100% H.R. (x) junto con las curvas ajustadas por el modelo de difusión en dos fases (-).

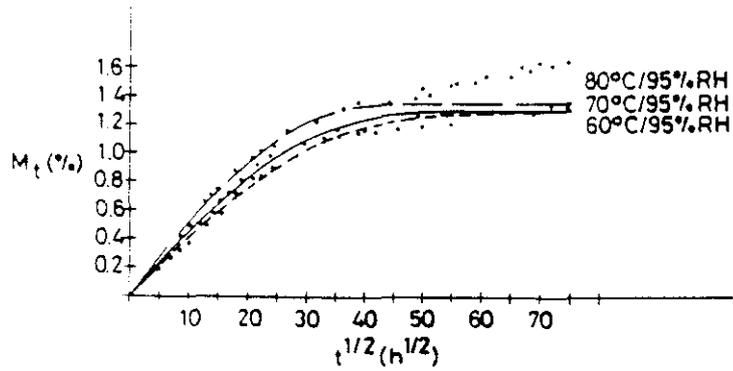


Figura 38: Datos de absorción de humedad para el *MATERIAL 3* de probetas acondicionadas a 95% *H.R.* y 60°C, 70°C y 80°C (•) junto con las curvas ajustadas por el modelo de difusión en dos fases (-).

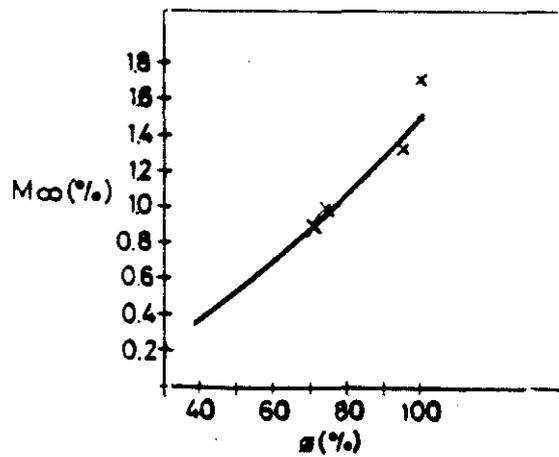


Figura 39: Curva maestra de absorción de humedad para el *MATERIAL 3*

### Coefficientes de difusión

**Modelo de difusión en una fase** Los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión, así como el coeficiente de difusión corregido de acuerdo con la ecuación (9) se relacionan en la tabla 19.

CONDICION CLIMATICA	$D$ ( $mm^2/s$ )	$D_T$ ( $mm^2/s$ )
70°C/74% H.R.	$1.38 \cdot 10^{-7}$	$1.23 \cdot 10^{-7}$
60°C/95% H.R.	$1.31 \cdot 10^{-7}$	$1.17 \cdot 10^{-7}$
70°C/95% H.R.	$1.78 \cdot 10^{-7}$	$1.58 \cdot 10^{-7}$
80°C/95% H.R.	$2.21 \cdot 10^{-7}$	$1.97 \cdot 10^{-7}$
70°C/100% H.R.	$1.58 \cdot 10^{-7}$	$1.40 \cdot 10^{-7}$

Tabla 19: Coeficientes de difusión  $D$  y  $D_T$  para el *MATERIAL 3*

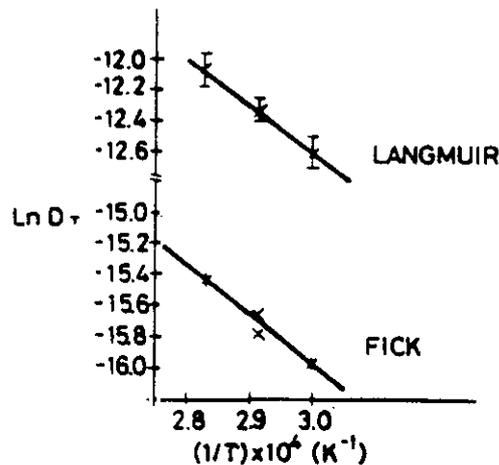


Figura 40: Variación del coeficiente de difusión con la temperatura para el *MATERIAL 3*

Utilizando estos valores, se ha realizado la representación gráfica de  $\ln D_T$  frente a  $1/T$  (figura 40) ajustando los resultados a una recta y a partir del ajuste, obteniendo los parámetros  $E_{a_T}$  y  $D_{0_T}$  de la ecuación de Arrhenius:

$$E_{a_T} \text{ (cal/mol)} = 6124$$

$$D_{0_T} \text{ (mm}^2\text{/s)} = 1.2 \cdot 10^{-3}$$

Una vez calculados todos los parámetros que describen el proceso de difusión en una fase, se ha comparado el ajuste teórico con los datos experimentales para el caso de  $70^{\circ}\text{C}/74\% \text{ H.R.}$ . La figura 41 muestra las curvas teórica y experimental y tal y como se puede observar, la concordancia entre ambas es satisfactoria.

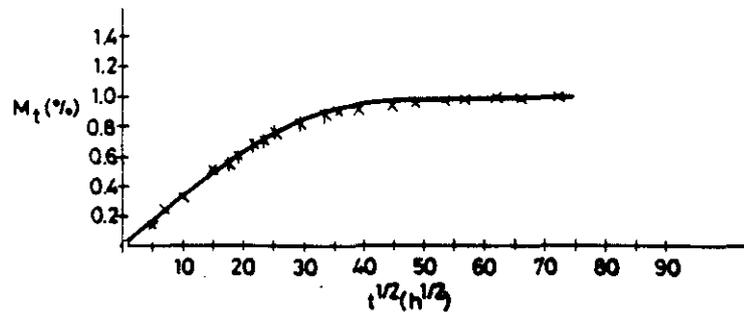


Figura 41: Representación gráfica de la curva experimental y curva ajustada por el modelo de difusión en una fase para el *MATERIAL 3* y en las condiciones de  $70^{\circ}\text{C}$  y  $74\% \text{ H.R.}$

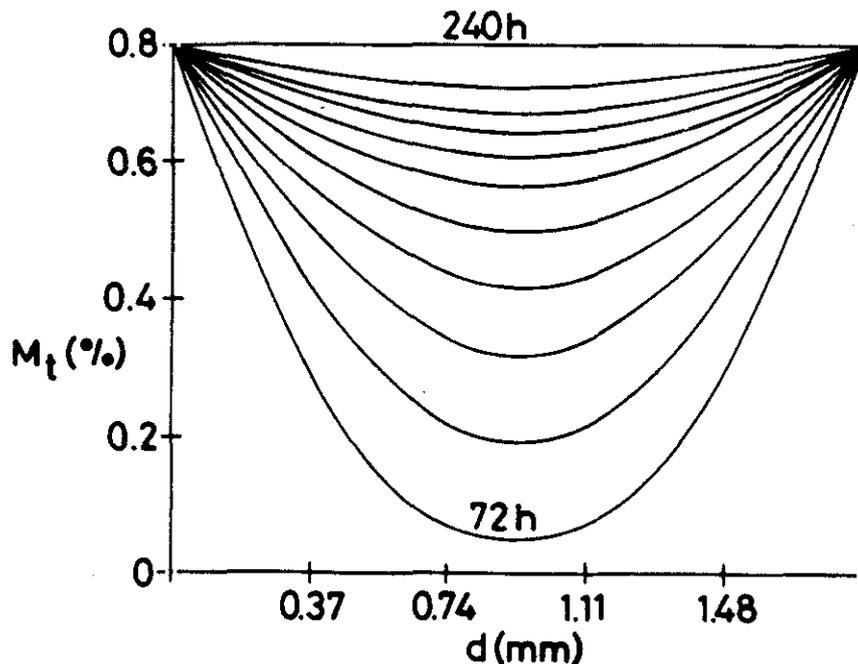


Figura 42: Distribución del agua absorbida para el *MATERIAL 3* calculada por el modelo de difusión en una fase

La distribución del agua absorbida dentro del laminado se ha calculado

para este modelo utilizando el programa W8GAIN, obteniendo diversas curvas en función del tiempo de exposición según se muestra para la condición de  $70^{\circ}\text{C}/74\%\text{H.R.}$  en la figura 42.

**Modelo de difusión en dos fases** Al igual que para el material 1 se han obtenido los parámetros de ajuste ( $D$ ,  $\gamma$  y  $\beta$ ) del modelo de difusión en dos fases. Estos valores se relacionan en la tabla 20. Los valores del contenido de humedad en equilibrio ( $M_{\infty}$ ) para diversas condiciones climáticas teniendo en cuenta la contribución del agua total, libre y unida se han calculado y se incluyen en la tabla 21.

CONDICION CLIMATICA	$D$ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	$\beta$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$70^{\circ}\text{C}/74\%\text{H.R.}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$
$60^{\circ}\text{C}/95\%\text{H.R.}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$
$70^{\circ}\text{C}/95\%\text{H.R.}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$
$80^{\circ}\text{C}/95\%\text{H.R.}$	$5.4 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
$70^{\circ}\text{C}/100\%\text{H.R.}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$

Tabla 20: Coeficiente de difusión y parámetros  $\gamma$  y  $\beta$  para el *MATERIAL 3*

CONDICION CLIMATICA	$M_{\infty T}$ (%)	$M_{\infty L}$ (%)	$M_{\infty U}$ (%)
$70^{\circ}\text{C}/74\%\text{H.R.}$	1.00	0.22	0.78
$60^{\circ}\text{C}/95\%\text{H.R.}$	1.31	0.26	1.05
$70^{\circ}\text{C}/95\%\text{H.R.}$	1.31	0.29	1.02
$80^{\circ}\text{C}/95\%\text{H.R.}$	1.31	0.26	1.05
$70^{\circ}\text{C}/100\%\text{H.R.}$	1.72	0.38	1.34

Tabla 21: Distribución de humedad en el equilibrio, para un laminado del *MATERIAL 3*

A continuación, se han representado los valores de  $\ln D$  frente a  $1/T$  para obtener los parámetros de la ecuación de Arrhenius tal y como muestra la figura 40 obteniendo los siguientes valores:

$$E_a \text{ (cal/mol)} = 6295$$

$$D_0 \text{ (mm}^2/\text{s)} = 4.2 \cdot 10^{-2}$$

A partir de los parámetros obtenidos del método de difusión en dos fases se han calculado las curvas teóricas de ajuste, las cuales se muestran en las figuras 37 y 38. Como se puede observar, las curvas teóricas predicen correctamente los datos experimentales obtenidos para todas las condiciones climáticas, excepto para  $80^\circ\text{C}/95\% \text{ H.R.}$ . En este caso, la curva calculada parece ajustar correctamente los datos experimentales hasta las 1600 horas de exposición, momento en el cual, el material aumenta la velocidad de absorción de humedad en lugar de ir disminuyendo progresivamente, tal y como la teoría predice. Este efecto, que puede estar relacionado con cambios morfológicos de la resina de acuerdo con la descripción ya realizada, ha sido observado con anterioridad para otros sistemas epoxídicos y es la causa principal de que la normativa internacional que se está desarrollando en la actualidad, sólo permita realizar ensayos de absorción de humedad hasta una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  [102].

Aunque ambos modelos ajustan perfectamente los datos experimentales de absorción de humedad del material Hércules 8552/AS4, debido primero a efectos prácticos y segundo a que tal y como se discutirá más adelante, los parámetros del modelo de dos fases parecen ser para este material parámetros de ajuste sin significado aparente, se utilizará en lo sucesivo para describir esta resina el modelo de difusión en una fase. Por otra parte, hay que tener en cuenta que el modelo de difusión en una fase es un caso particular desde el punto de vista matemático del modelo de difusión en dos fases, por lo que utilizar este último cuando ambos modelos ajustan los datos experimen-

tales, complicaría innecesariamente la descripción matemática del proceso de difusión.

### 3.2.6 MATERIAL 4 Tejido plano 8552/AS4

**Curvas de absorción de humedad** La figura 43 recoge las curvas obtenidas para probetas introducidas en las condiciones de  $70^{\circ}\text{C}/74\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/85\% \text{ H.R.}$ ,  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  y  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{ H.R.}$  (inmersión en agua) y la figura 44 muestra las curvas de absorción de probetas introducidas en cámara climática a  $60^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$  y  $70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$ .

A partir de las curvas obtenidas a distintas humedades relativas se han determinado los datos de  $M_{\infty}$  y  $M_{\infty}^{32\%}$ , los cuales se incluyen en la tabla 22.

CONDICION CLIMATICA	$M_{\infty}$ (%)	$M_{\infty}^{32\%}$ (%)
$70^{\circ}\text{C}/74\% \text{ H.R.}$	1.30	1.02
$60^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$	1.60	1.26
$70^{\circ}\text{C}/85\% \text{ H.R.}$	1.36	1.07
$70^{\circ}\text{C}/95\% \text{ H.R.}$	1.50	1.18
$70^{\circ}\text{C}/100\% \text{ H.R.}$	1.85	1.46

Tabla 22: Contenidos en humedad en equilibrio para el MATERIAL 4

Representando gráficamente  $M_{\infty}$  frente a  $\phi$  se obtiene la curva maestra del material, calculándose a continuación a partir de la misma, los parámetros  $a$  y  $b$  descritos en la ecuación (35), obteniendo los siguientes valores:

$$a = 0.015$$

$$b = 1.02$$

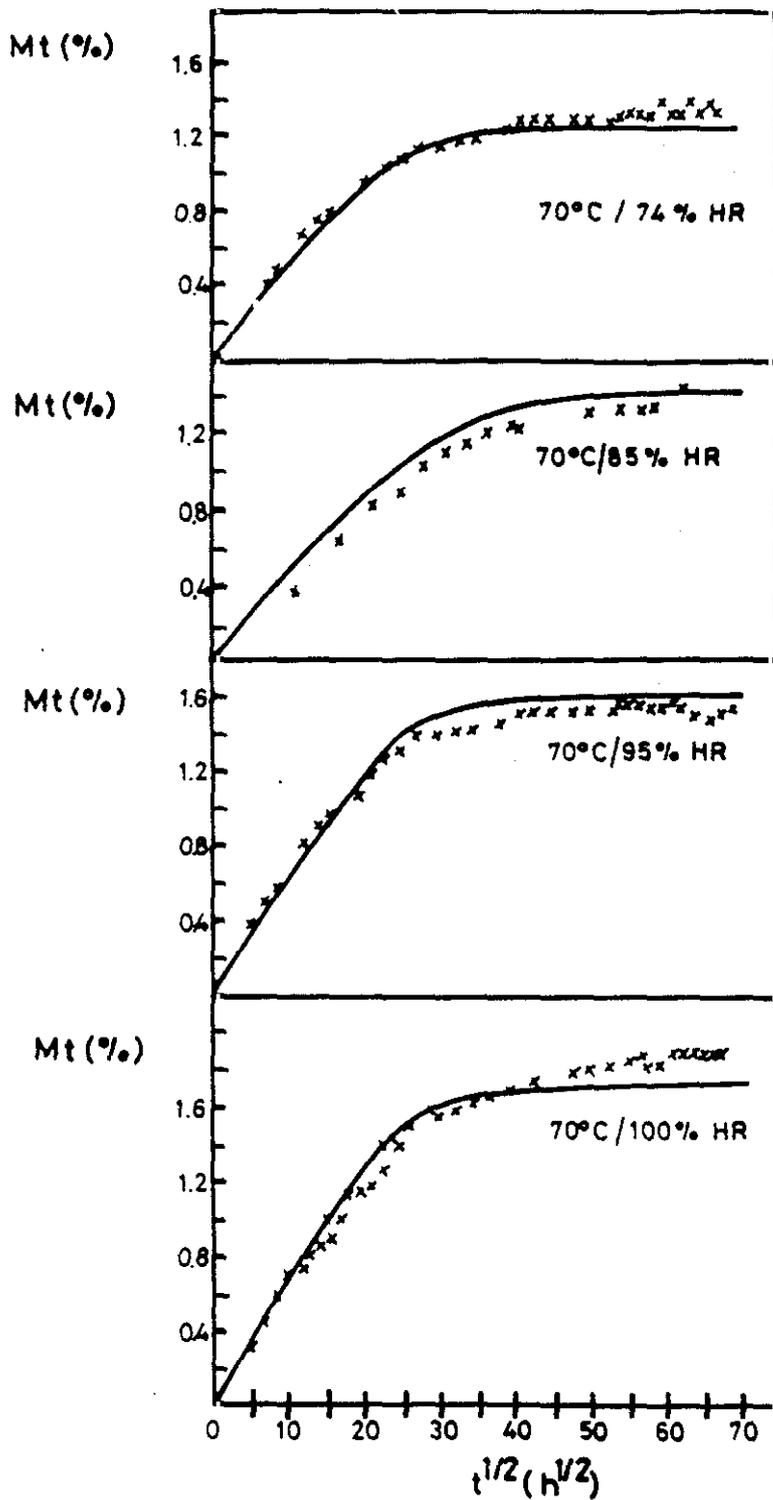


Figura 43: Datos de absorción de humedad para el MATERIAL 4 de probetas acondicionadas a 70°C y 74% H.R., 85% H.R., 95% H.R. y 100% H.R. (x) junto con las curvas ajustadas por el modelo de difusión en una fase (-).

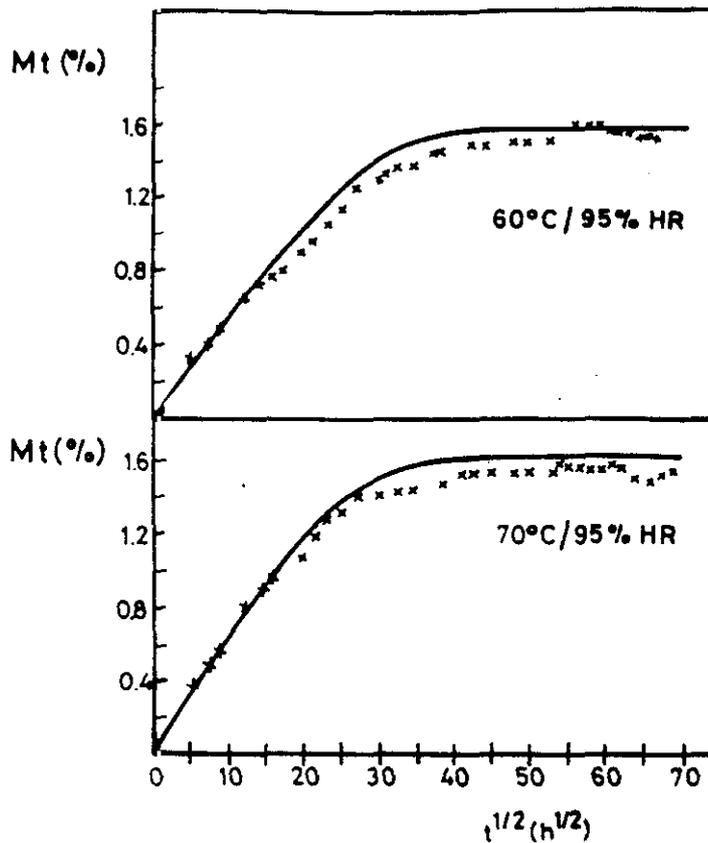


Figura 44: Datos de absorción de humedad para el *MATERIAL 4* de probetas acondicionadas a 95% *H.R.* y 60°C y 70°C (x) junto con las curvas ajustadas por el modelo de difusión en una fase (-).

La figura 45 (A) muestra los datos experimentales obtenidos, junto con su curva maestra correspondiente en comparación con la misma curva obtenida para el material 3. Dado que ambos materiales están compuestos de la misma resina, deberían presentar curvas maestras similares. Sin embargo, es el material 4 el que presenta un contenido en humedad muy superior al del material 3. Esto se debe en principio al mayor contenido en resina del tejido con respecto a la cinta.

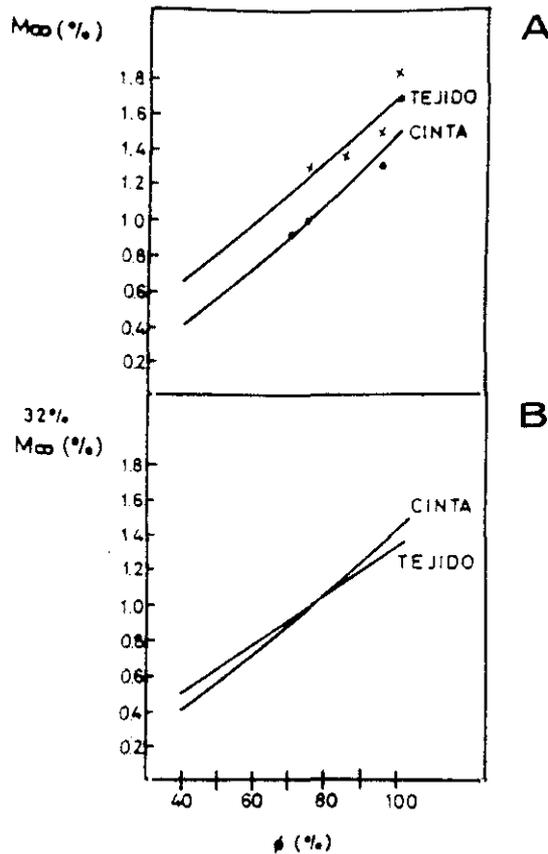


Figura 45: Curvas maestras de absorción de humedad para el *MATERIAL 4* en comparación con el *MATERIAL 3* (A) y normalizadas al 32% de contenido de resina en peso para ambos materiales (B)

Para comprobar este hecho en la figura 45 (B) se han representado las curvas maestras de los materiales 3 y 4 pero con datos normalizados al 32% de contenido en resina. Se observa en este caso, una buena correlación entre las curvas maestras de los dos materiales, indicando por tanto, que la falta de concordancia entre las curvas de absorción de humedad entre cinta y tejido se debía principalmente a la diferencia en contenido en resina entre ambos materiales, no jugando un papel significativo la ausencia de recubrimiento orgánico de la fibra del material 3, a pesar de que este hecho ha sido descrito por otros autores como una de las causas de un incremento en la cantidad de

agua absorbida en materiales compuestos [103].

**Coefficientes de difusión** Tal y como se ha descrito en el material 3, los modelos de difusión en una fase y dos fases describen perfectamente el comportamiento de este material frente a la absorción de humedad. Dado que el modelo de difusión en una fase es considerablemente más sencillo y describe adecuadamente el comportamiento, se ha seleccionado éste para el estudio de los materiales compuestos con resina Hércules 8552 tanto cinta como tejido; por ello, para el estudio de los coeficientes de difusión del material 4 sólo se realizarán cálculos utilizando el modelo de difusión en una fase.

**Modelo de difusión en una fase** Los resultados obtenidos para los coeficientes de difusión calculados a partir de la parte lineal de las curvas de absorción de agua se relacionan en la tabla 23. Esta incluye también los datos de los coeficientes  $D_T$  una vez corregido el efecto de los bordes según la ecuación (13)

CONDICION CLIMATICA	$D(mm^2/s)$	$D_T(mm^2/s)$
70°C/74% H.R.	3.09 10 <sup>-7</sup>	2.63 10 <sup>-7</sup>
70°C/85% H.R.	2.55 10 <sup>-7</sup>	2.17 10 <sup>-7</sup>
60°C/95% H.R.	2.25 10 <sup>-7</sup>	1.94 10 <sup>-7</sup>
70°C/95% H.R.	4.09 10 <sup>-7</sup>	3.48 10 <sup>-7</sup>
70°C/100% H.R.	3.59 10 <sup>-7</sup>	3.05 10 <sup>-7</sup>

Tabla 23: Coeficientes de difusión  $D$  y  $D_T$  para el MATERIAL 4

Para calcular los parámetros que describen la variación del coeficiente de difusión con la temperatura se ha representado gráficamente  $D_T$  frente a  $1/T$ , ajustando la recta obtenida por el método de mínimos cuadrados y determinando los siguientes valores de  $E_{aT}$  y  $D_{0T}$ :

$$E_{a_T} \text{ (cal/mol)} = 7053$$

$$D_{0_T} \text{ (mm}^2\text{/s)} = 7.6 \cdot 10^{-3}$$

Una vez determinados los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $E_{a_T}$  y  $D_{0_T}$  y utilizando el programa W8GAIN se han calculado las curvas teóricas de absorción de humedad, las cuales han sido representadas junto con las experimentales en las figuras 43 y 44, obteniendo en general una buena correlación con la única salvedad del caso de acondicionamiento en agua destilada, donde se observa tanto para el material 3 como para el material 4, que el valor de  $M_\infty$  es superior al descrito por el modelo. Este hecho se tratará mas en profundidad en el apartado 3.2.9.

### 3.2.7 Resinas netas

Se han obtenido las curvas de contenido de humedad de las resinas netas correspondientes a los cuatro materiales compuestos estudiados, con el propósito de comparar los resultados obtenidos en ambos casos.

Las probetas se acondicionaron a  $70^\circ\text{C}/100\%$  H.R. durante aproximadamente 5000 horas. Las curvas de absorción de humedad correspondientes a las resinas F263 y 8552 se muestran respectivamente en las figuras 46 y 47. Si se compara cada resina con su laminado correspondiente, y teniendo en cuenta el contenido de resina de éste, se observa que el contenido de agua en equilibrio es similar en todos los casos.

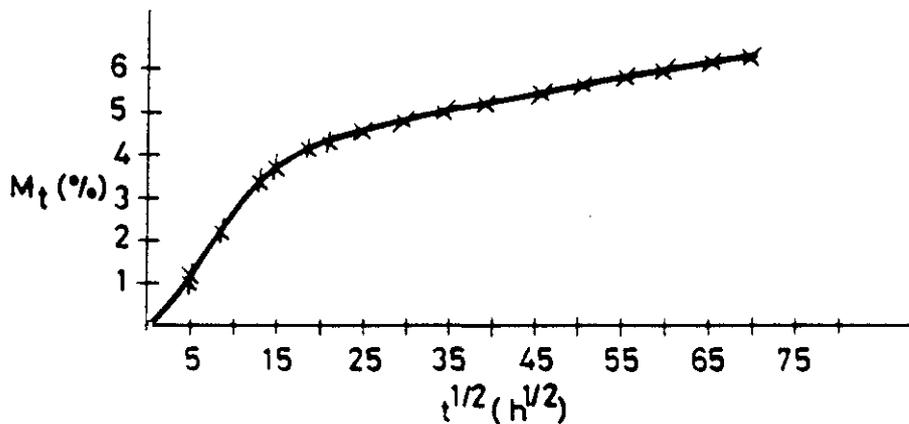


Figura 46: Representación gráfica de la curva experimental (x) y ajustada (-) por el modelo de difusión en dos fases para la resina neta Hexcel F263 y en las condiciones de  $70^{\circ}C$  y  $100\% H.R.$

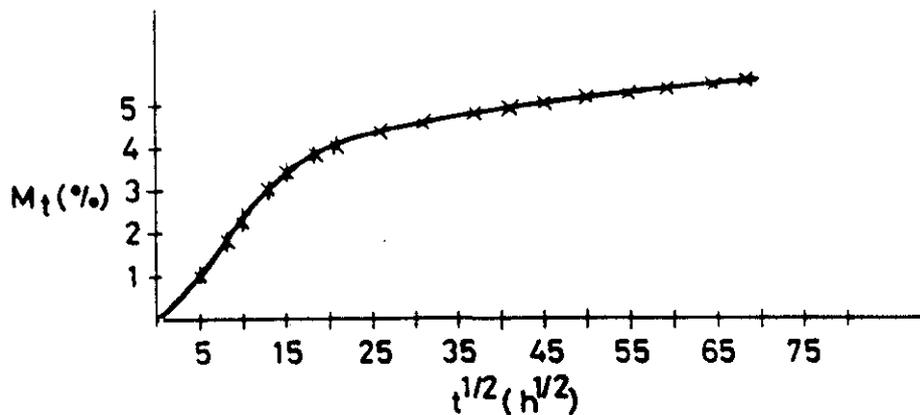


Figura 47: Representación gráfica de la curva experimental (x) y ajustada (-) por el modelo de difusión en dos fases para la resina neta Hércules 8552 y en las condiciones de  $70^{\circ}C$  y  $100\% H.R.$

### Coefficientes de difusión

**Modelo de difusión en una fase** La aplicación del modelo de difusión en una fase para analizar las curvas experimentales de absorción de humedad, sólo se considera necesaria en el caso de la resina neta Hércules 8552.

Se ha determinado el coeficiente de difusión a partir de la curva experimental de contenido de humedad mediante la ecuación (5), obteniendo el valor de  $7.62 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ . A continuación, se ha realizado el cálculo de la curva teórica de contenido en humedad, observando que el ajuste entre ambos tipos de curvas no es tan bueno como lo era en los laminados correspondientes, manifestándose una discrepancia en la zona de estabilización de las mismas.

**Modelo de difusión en dos fases** Las curvas experimentales de absorción de humedad de las dos resinas netas se analizaron a continuación mediante el modelo de difusión en dos fases.

A partir de dichas curvas se obtuvieron los parámetros correspondientes a este modelo, mediante el procedimiento indicado en el apartado 3.2.2. Los valores obtenidos para las dos resinas se muestran en la tabla 24.

MATERIAL	$D \text{ (mm}^2/\text{s)}$	$\beta \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$
HEXCEL F263	$1.39 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$8.5 \cdot 10^{-8}$
HERCULES 8552	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$7.2 \cdot 10^{-8}$

Tabla 24: Coeficientes de difusión y parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  para las resinas netas Hexcel F263 y Hércules 8552 para  $70^\circ\text{C}$  y  $100\% \text{ H.R.}$

A partir de estos valores se generaron las curvas teóricas de contenido de humedad. Dichas curvas se han representado en las figuras 46 y 47 para su comparación con los datos experimentales. En ambas resinas se observa una excelente concordancia entre los dos tipos de curvas, indicando que el modelo de difusión en dos fases reproduce adecuadamente las características de absorción de estos materiales.

Aunque los valores del coeficiente de difusión y de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  de las dos resinas no se correlacionan perfectamente con los valores de estos

parámetros obtenidos para sus correspondientes laminados, es en el caso de la resina Hércules 8552 donde se obtiene una peor correlación entre resina neta y laminado, dado que el valor del parámetro  $\gamma$  es un orden de magnitud menor en la resina neta respecto al material compuesto, lo que significa que el contenido de humedad en posiciones de movilidad restringida va a ser mucho menor en la resina.

Efectivamente, al obtener las curvas de distribución de humedad de las resinas, se ha comprobado que en la resina Hércules 8552 el contenido de humedad en la fase libre es el 67% del contenido total, mientras que en el laminado correspondiente era del 20% del contenido de humedad total. En la resina Hexcel F263, la proporción relativa de las fases libre y unida respecto al contenido de humedad total es aproximadamente igual que en el laminado, como era de esperar debido a la mayor coincidencia de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$ . Los datos de  $M_{\infty}$  total, libre y unida se relacionan en la tabla 25.

MATERIAL	$M_{\infty}T$ (%)	$M_{\infty}L$ (%)	$M_{\infty}U$ (%)
HEXCEL F263	6.72	4.00	2.72
HERCULES 8552	5.67	3.82	1.85

Tabla 25: Distribución de humedad en el equilibrio según el modelo de difusión en dos fases para las resinas netas Hexcel F263 y Hércules 8552 para la condición climática 70°C/100% H.R.

Esta discrepancia obtenida en el material Hércules 8552 entre los datos de la resina y de los laminados parece indicar que el tratamiento de las curvas experimentales de absorción de humedad de este material mediante el modelo de difusión en dos fases no es adecuado.

Por otra parte, el hecho de que en el material Hexcel F263 se obtengan

aproximadamente los mismos valores de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$ , tanto en la resina neta como en los laminados, indica que las dos fases de absorción de humedad han de ser atribuidas a características de la resina. La interfase fibra-resina presente en los laminados, a la cual se ha atribuido anteriormente [34], la existencia de la fase de movilidad restringida, no parece desempeñar, según los resultados presentados en este trabajo, ningun papel relevante en la distribución de humedad en las fases de diferente movilidad.

Por tanto, si la humedad absorbida se distribuye en zonas de diferente tasa de difusión, se ha atribuir este fenómeno a la formulación química de la resina o la existencia de zonas de distinta densidad de entrecruzamiento.

### **3.2.8 Microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura**

Utilizando probetas de los materiales 1 y 3 sin acondicionar y acondicionadas a  $70^{\circ}C/100\% H.R.$  (inmersión en agua), se ha realizado un estudio de las superficies de fractura de probetas unidireccionales. Para ello se han considerado los siguientes tiempos de exposición:

- Sin acondicionamiento
- 24 días
- 60 días
- 90 días

Una vez acondicionadas las probetas, se ha realizado la rotura de las mismas a tracción utilizando un útil diseñado para este propósito, metalizando

posteriormente las superficies obtenidas según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.3., y llevando a cabo a continuación su observación en el microscopio electrónico de barrido.

Las figuras 48 y 49 corresponden a las superficies de fractura de probetas sin acondicionamiento y acondicionadas durante 90 días para el material 1, y las figuras 50 y 51 muestran la superficie de las probetas sin acondicionar y acondicionadas durante 60 días para el material 3.

El tipo de superficie obtenida para ambos materiales coincide con el previamente descrito en la bibliografía [104] para el caso de materiales frágiles (material 1) con líneas radiales sobre la matriz fracturada y para el caso de materiales modificados con aditivos termoplásticos (material 3), donde aparecen esferoides debido a estos aditivos, así como una delgada capa de matriz sobre las fibras de carbono.

Para el caso del material 1, el agua absorbida no parece afectar a la morfología del material hasta los 60 días de exposición, momento en el cual, comienza a observarse una mayor superficie de fibras de carbono desnudas debido a fallos de tipo adhesivo entre resina y fibra. Este fenómeno se observa de una manera más clara en la probeta expuesta durante 90 días en la cual se puede ver con toda claridad tanto huellas dejadas por fibras, como agrietamiento en la interfase fibra-resina.

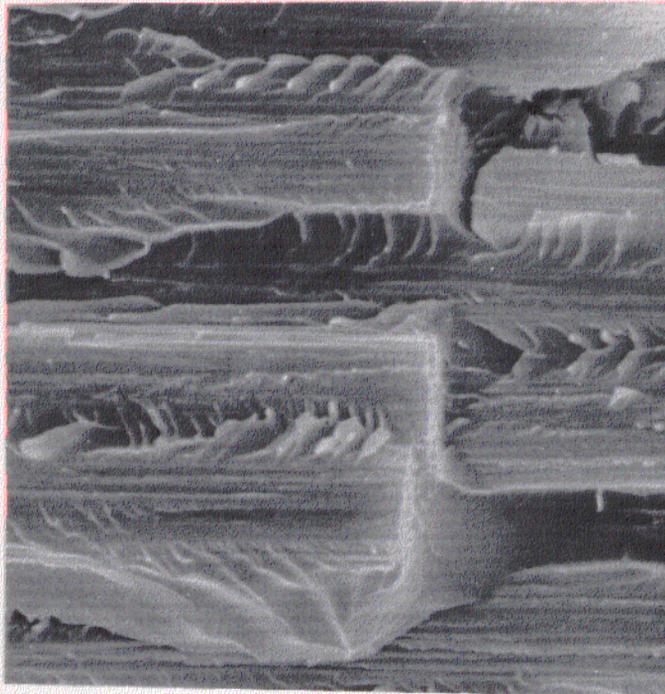


Figura 48: Superficie de fractura del *MATERIAL 1* correspondiente a una probeta sin acondicionar



Figura 49: Superficie de fractura del *MATERIAL 1* acondicionado durante 90 días a 70°C/100% H.R.

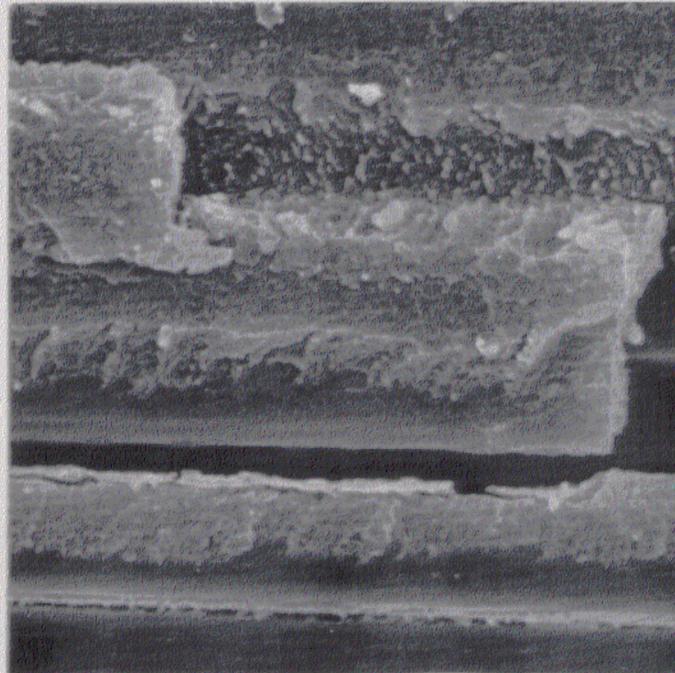


Figura 50: Superficie de fractura del *MATERIAL 3* correspondiente a una probeta sin acondicionar

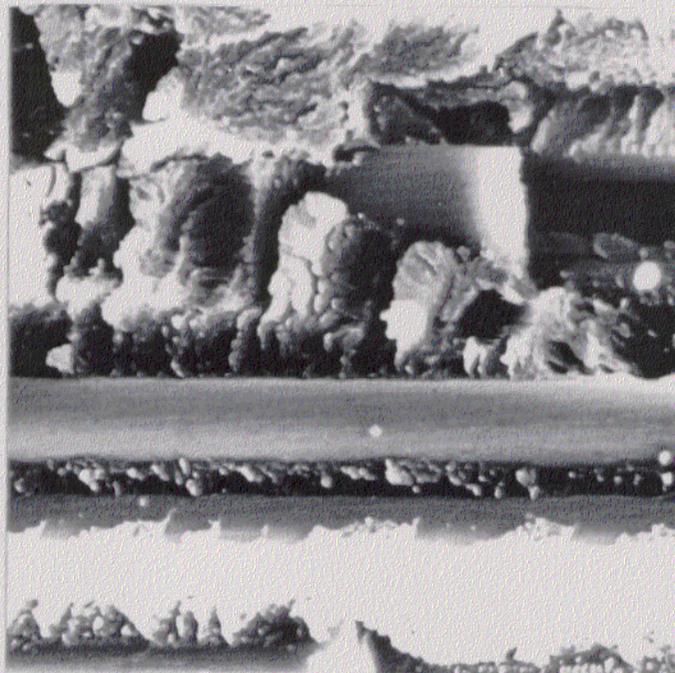


Figura 51: Superficie de fractura del *MATERIAL 3* acondicionado durante 60 días a 70°C/100% H.R.

En el material 3 se observa, en las probetas sin acondicionar, roturas de tipo adhesivo entre resina y fibra aunque existiendo en una gran superficie

de las fibras, una delgada capa de matriz de aspecto esferoidal. Pero es a partir de los 60 días de exposición donde aparece de una manera más nítida el efecto del agua sobre el material al poder observar un gran número de fibras desnudas y disminuir de una forma importante el área de la capa de resina que se observaba en las probetas sin acondicionar.

### **3.2.9 Discusión**

En los apartados 3.2.3-3.2.9. se ha estudiado el fenómeno de absorción de humedad para las dos resinas epoxídicas F263 y 8552, realizando este estudio en materiales compuestos unidireccionales, bidireccionales y resinas netas. A partir de los resultados obtenidos se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- En general se ha comprobado experimentalmente por un lado el aumento del agua absorbida por los materiales al aumentar la humedad relativa del ambiente y por otro el aumento del coeficiente de difusión al aumentar la temperatura de exposición, ajustándose ambos procesos a los métodos descritos en el apartado 1.3.
- De los dos métodos de difusión considerados en el estudio: difusión en una fase y difusión en dos fases, se ha encontrado que es este último el que mejor describe el comportamiento del material F263. El método de difusión en una fase es el utilizado para describir el comportamiento del material 8552.

- El método de difusión en dos fases reproduce correctamente el comportamiento experimental de todos los materiales considerados. En principio, este modelo parece tener mayor flexibilidad que el modelo de difusión en una fase para describir las diferentes características de absorción de humedad de los materiales. Este hecho es debido probablemente a la existencia en este modelo de cuatro parámetros ( $D, \beta, \gamma$  y  $M_\infty$ ) para definir el contenido en humedad en función del tiempo frente a los dos parámetros ( $D$  y  $M_\infty$ ) que son necesarios en el modelo de difusión en una fase.
- Los distintos materiales con resina H8552 se ajustan en principio a los dos modelos de difusión, eligiéndose el modelo de difusión en una fase para la realización del estudio debido a la falta de consistencia en los valores  $\beta$  y  $\gamma$  obtenidos para la cinta unidireccional y la resina neta. Estos valores predicen un número de moléculas libres y ligadas totalmente diferentes para la resina dependiendo de si esta resina ha sido estudiada en un material compuesto o como resina neta. Aunque el ajuste de las curvas por este método se puede considerar aceptable, los distintos parámetros encontrados para cada material no muestran una significación física clara, con una gran variación entre los distintos materiales, dado que se obtienen simplemente al permitir un ajuste mejor de las curvas experimentales. Adicionalmente a estas consideraciones, el método de difusión en una fase describe correctamente el comportamiento de los distintos materiales preimpregnados con resina 8552, siendo su formulación matemática mucho más sencilla y los parámetros

en los que se basa de una significación física más clara.

- Para el caso de la resina F263 el único método capaz de describir el proceso ha sido el modelo de difusión en dos fases, el cual permite ajustar las curvas experimentales para los tres materiales estudiados (cinta, tejido y resina neta). Según este modelo, aproximadamente el 60% de las moléculas de agua en el equilibrio están en el interior del material como moléculas de difusión libre. A pesar de haberse descrito en la bibliografía [34] que las dos fases de difusión podían estar relacionadas con la interfase alrededor de las fibras y el resto de la matriz, el hecho de que este modelo describa perfectamente tanto el comportamiento de la resina neta como de los materiales compuestos en los que esta resina entra a formar parte, descarta esta suposición tal y como ya había sido indicado por Dewas y col. [38], indicándonos más bien que estas dos fases están relacionadas por un lado con la existencia de huecos y discontinuidades en el seno de la matriz y por otro con una fase continua y polar [67] lo cual concuerda, según se indicó en el apartado 3.1.2. con la descripción realizada por diversos autores [97] que mostraban la existencia de heterogeneidades en sistemas de resinas epoxídicas que tenían en su composición trifluoruro de boro y 4,4'-D.D.S. como es el caso de la resina F263.
- De acuerdo con la descripción ya realizada en el apartado 2.1.2, los materiales 1, 2 y 4 han sido preparados utilizando fibras con un recubrimiento de resina epoxídica de aproximadamente un 1%, mientras que el material 3 se ha realizado con fibras sin recubrimiento orgánico. Sin em-

bargo, este hecho no parece afectar de una forma significativa al modelo que describe el proceso de difusión hasta una temperatura de  $70^{\circ}C$ . De igual manera, hay que considerar que la suposición de que el aditivo termoplástico podría ser una segunda fase en el caso del material H8552 hay que descartarla a la vista de los resultados obtenidos y pensar que este aditivo actúa más bien como puntos inertes donde no se absorben moléculas de agua, permitiendo por tanto que los materiales formulados con esta resina absorban una cantidad de agua menor según se ha descrito anteriormente.

- Se han obtenido las curvas maestras de los cuatro materiales, calculando los coeficientes  $a$  y  $b$  que describen la variación del contenido en humedad relativa del ambiente ( $\phi$ ), observándose que son constantes en el intervalo de temperatura considerado ( $60^{\circ}C - 80^{\circ}C$ ), por lo que el valor de  $M_{\infty}$  tal y como se ha descrito [26, 36, 39] es función sólo de  $\phi$  pero no lo es de una forma apreciable de la temperatura de ensayo.

Este tipo de curvas son de gran utilidad para realizar predicciones del valor de  $M_{\infty}$  de un material para una condición climática y tomando como base esta predicción realizar cálculos del valor correspondiente de  $T_g$  y por tanto de la variación de las propiedades mecánicas del material, tal y como se estudiará en detalle en los siguientes apartados.

- La variación con la temperatura del coeficiente de difusión obtenido tanto por el modelo de difusión en una fase como por el modelo de difusión en dos fases se ajusta a la ecuación de Arrhenius, no habiéndose encontrado, sin embargo, ninguna pauta clara de variación de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$

con la temperatura a pesar de la descripción realizada en este sentido por diversos autores [35] y [39].

- A partir de los parámetros  $E_a$  y  $D_0$  se pueden determinar los coeficientes de difusión de un material en un intervalo de temperatura más amplio que el estudiado experimentalmente, permitiendo por tanto, una vez conocido el valor de  $M_\infty$  del material para una humedad relativa ( $\phi$ ) determinada a partir de la curva maestra del mismo, conocer su distribución y contenido de humedad a cualquier tiempo de exposición, así como tras la exposición de este material en una sucesión de condiciones climáticas.
- En todos los casos se ha observado un incremento de la absorción de agua mayor del previsto cuando las probetas se introducen en cámara climática a una temperatura igual o superior a  $80^\circ C$ , aunque este fenómeno es especialmente significativo en el material 3, debido a una mayor facilidad en la aparición de microfisuraciones en la interfase fibra-resina en este material dado que las fibras de carbono utilizadas no tienen tratamiento orgánico, lo cual permitiría una entrada de agua adicional.
- Se ha observado asimismo para todos los materiales un contenido de agua en equilibrio notablemente superior al valor correspondiente según la curva maestra para el caso de  $70^\circ C/100\% H.R.$  Esto, se debe a que el acondicionamiento se ha realizado por inmersión en agua destilada, lo cual puede provocar una mayor absorción de humedad debido a la difusión del agua por capilaridad, especialmente en la interfase fibra-resina, fenómeno que se puede iniciar una vez se han hidrolizado los

enlaces entre la superficie de las fibras y la resina epoxídica. Este hecho parece confirmarse a la vista de las curvas de absorción de agua descritas en los apartados 3.2.3. y 3.2.5. y las observaciones de las superficies de fractura mostradas en el apartado 3.2.8.

### **3.3 Variación de la $T_g$ en función del contenido en agua**

En el presente apartado se describe el estudio de la variación de la  $T_g$  de laminados de los cuatro materiales en función de su contenido en agua. Este estudio se llevará a cabo a partir de medidas experimentales realizadas por los métodos de T.M.A. y D.M.A. Utilizando la primera de las técnicas, además se ajustaran las curvas de  $T_g$  frente a  $M_t$  por los modelos de entropía conformacional [59] y volumen libre [62].

#### **3.3.1 MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300**

**Variación de la  $T_g$  determinada por D.M.A.** Se ha realizado el estudio de la variación de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en agua para probetas acondicionadas a  $70^\circ C/100\% H.R.$  La figura 52 muestra los valores experimentales obtenidos junto con la curva de absorción de agua

para las condiciones antes citadas. La  $T_g$  del material disminuye según va aumentando el valor de  $M_t$  aunque a partir de un contenido en agua de aproximadamente 1.35%, notablemente inferior al contenido de agua en equilibrio, el valor de la  $T_g$  se estabiliza, no disminuyendo a pesar del incremento en peso adicional del laminado. La disminución de la  $T_g$  en probetas acondicionadas durante 3000 horas frente a la probeta seca es de  $60^\circ C$ , disminución que hemos determinado como no reversible en su totalidad a pesar de secar la muestra de nuevo, no alcanzando nunca el valor inicial de referencia.

Se han comparado a continuación los valores de la  $T_g$  de probetas acondicionadas a  $70^\circ C/100\% H.R.$  y probetas acondicionadas a  $70^\circ C/70\% H.R.$  hasta estabilización pero alcanzando los mismos valores de contenido en agua ( $M_t$ ), aunque con distinta distribución de la misma dentro del laminado. Los valores obtenidos se incluyen en la tabla 26, observándose la falta de concordancia entre el valor de la  $T_g$  para ambos acondicionamientos, siendo inferior el obtenido para probetas acondicionadas a  $100\% H.R.$  No obstante, las curvas de  $\tan\delta$  frente a  $T$ , al igual que para el material 3, son similares en ambas condiciones a pesar de la distinta distribución de la humedad dentro del laminado, observándose en cualquier caso varios picos de  $\tan\delta$  siempre a temperaturas inferiores con respecto al pico único que se observa en el material seco.

$M_t$ (%)	ACONDICIONAMIENTO	$T_g$ ( $^\circ C$ )
1.08	$70^\circ C/100\% H.R.$	138
1.08	$70^\circ C/70\% H.R.$	148

Tabla 26: Valores de  $T_g$  para el *MATERIAL 1* de probetas con un contenido de agua de 1.08% acondicionadas en dos condiciones climáticas diferentes

Variación de la  $T_g$  determinada por T.M.A. La figura 53 muestra la variación de la  $T_g$  según el método de T.M.A. para probetas acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{H.R.}$  Se observa de nuevo la misma tendencia ya determinada en el caso de D.M.A. aunque el fenómeno de estabilización de la  $T_g$  se obtiene para un valor de  $M_t$  de 0.9%, es decir 0.45% de contenido en agua menor que para D.M.A. La disminución relativa entre la probeta seca de referencia y la probeta que ha sufrido el mayor tiempo de acondicionamiento es de  $67^\circ\text{C}$ , disminución mayor que la obtenida para medidas realizadas por D.M.A.

INT. TEMP. ( $^\circ\text{C}$ )	DIRECCION	$\alpha \cdot 10^6 (\text{mm}/\text{mm}^\circ\text{C})$		
		CINTA	TEJIDO	RES. NETA
70-140	$90^\circ(\alpha_T)$	39.7	-	51.6
70-120	$90^\circ(\alpha_T)$	-	70.8	-
220-260	$90^\circ(\alpha_T)$	69.5	162.4	115.7
70-140	$0^\circ(\alpha_L)$	-1.1	1.6	-
210-270	$0^\circ(\alpha_L)$	-2.0	0.4	-

Tabla 27: Coeficientes de dilatación térmica longitudinales ( $\alpha_L$ ) y transversales ( $\alpha_T$ ) para la resina F263

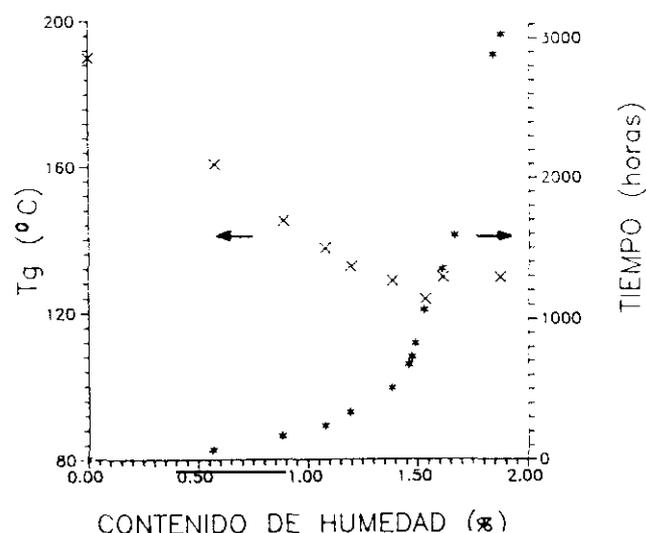


Figura 52: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de D.M.A. en función de su contenido en humedad (x) y curva de absorción de humedad en función del tiempo (\*) para probetas del MATERIAL 1 acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{H.R.}$

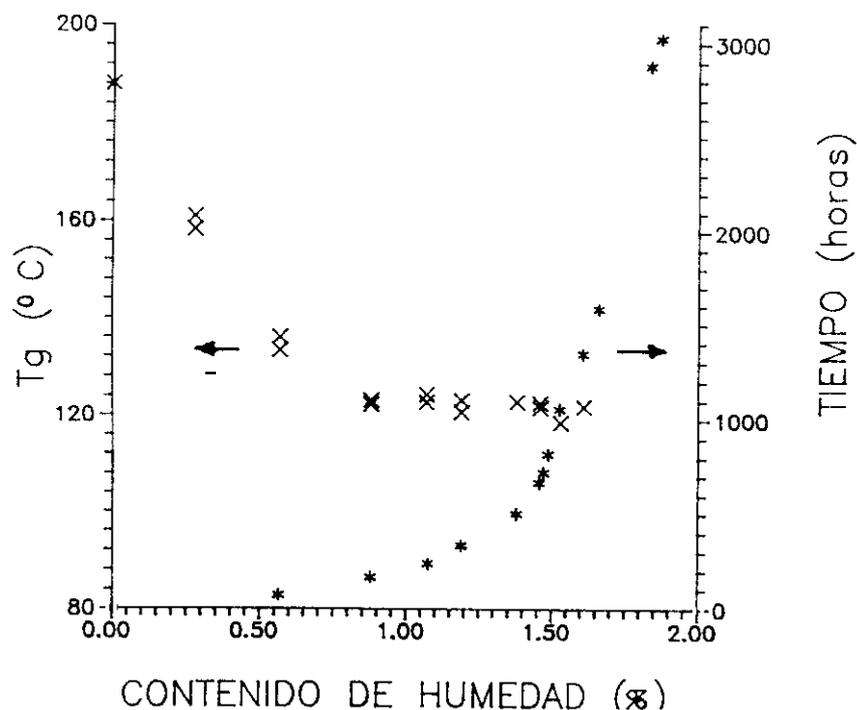


Figura 53: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de T.M.A. en función de su contenido en humedad (x) y curva de absorción de humedad en función del tiempo (\*) para probetas del *MATERIAL 1* acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$

**Modelo del volumen libre** Se ha llevado a cabo la aplicación del modelo del volumen libre para la predicción de la variación de la  $T_g$  en función del contenido en humedad. Previamente a la aplicación del modelo ha sido necesario calcular, utilizando el método de T.M.A., los coeficientes de dilatación del material, los cuales se resumen en la tabla 27 donde se incluyen los coeficientes de dilatación transversales y longitudinales en intervalos de temperatura por encima y por debajo de la  $T_g$ . El valor de  $\alpha_p$  utilizado en la ecuación (38) ha sido calculado de una forma análoga a la que se explicará con más detalle para el material 3 para a partir de los siguientes valores de coeficientes de dilatación

antes de la  $T_g(\alpha_1)$  y después de la  $T_g(\alpha_2)$ :

$$\alpha_1 = 39.7 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^\circ\text{C}$$

$$\alpha_2 = 69.5 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^\circ\text{C}$$

En la figura 54 se representa la curva obtenida por este método junto con los datos de  $T_g$  determinados mediante T.M.A. La concordancia entre la curva experimental y la teórica se puede considerar aceptable hasta un contenido en agua de aproximadamente el 0.9% momento en el cual, la curva teórica indica que el material sigue disminuyendo su valor de  $T_g$  y sin embargo los datos experimentales muestran que los valores de la temperatura de transición vítrea están prácticamente estabilizados.

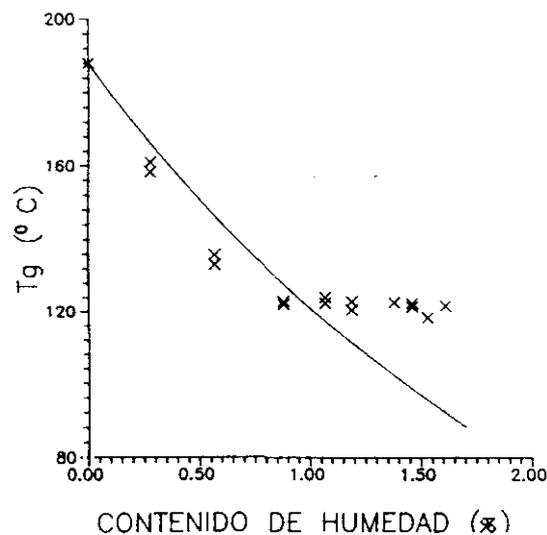


Figura 54: Representación gráfica de la variación de  $T_g$  en función de  $M_t(x)$  junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo del volumen libre (-) para el MATERIAL 1

Se ha realizado el mismo cálculo utilizando diversos valores de  $\alpha_2$  así como valores correspondientes a la resina neta curada, no encontrando en ningún

caso una mejora significativa del ajuste. Finalmente, se ha repetido el proceso con coeficientes de dilatación volumétricos, no obteniendo sin embargo un ajuste adecuado con los datos experimentales. Los coeficientes de dilatación volumétricos calculados a partir de los datos incluidos en la tabla 27 han sido los siguientes:

$$\beta_1 = 78.3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 / \text{mm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\beta_2 = 137.0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 / \text{mm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

**Modelo de la entropía conformacional** A partir de los datos experimentales de  $T_g$  obtenidos por T.M.A. en probetas acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{ H.R.}$  se ha realizado su ajuste teórico mediante el modelo de entropía conformacional desarrollado por Carter y Kibler [59]. Tal y como se describió, la aplicación del modelo implica determinar previamente los valores de  $M_s$  y  $\Delta C_p$  para la resina en estudio. El valor de  $M_s$  ha sido estimado a partir de la formulación de la resina, obteniendo un valor de 68, siendo este valor similar al utilizado por Carter y Kibler para una resina de formulación análoga. El valor de  $\Delta C_p$  se ha determinado de forma experimental utilizando el procedimiento que se describirá para el material 3. Este procedimiento produce, sin embargo, una gran dispersión en los resultados, por lo que al igual que se realizará para la resina 8552 el modelo se aplicará utilizando un valor fijo de  $M_s$ , pero variando el valor de  $\Delta C_p$  dentro de los valores experimentales obtenidos hasta obtener un ajuste adecuado. La figura 55 muestra los datos experimentales y la curva teórica calculada para un valor de  $\Delta C_p = 0.068 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . La concordancia es satisfactoria hasta la zona donde la  $T_g$  se estabiliza, momento en el cual el modelo predice la continuación de la caída de la  $T_g$  a pesar de que ésto no se

observa experimentalmente.

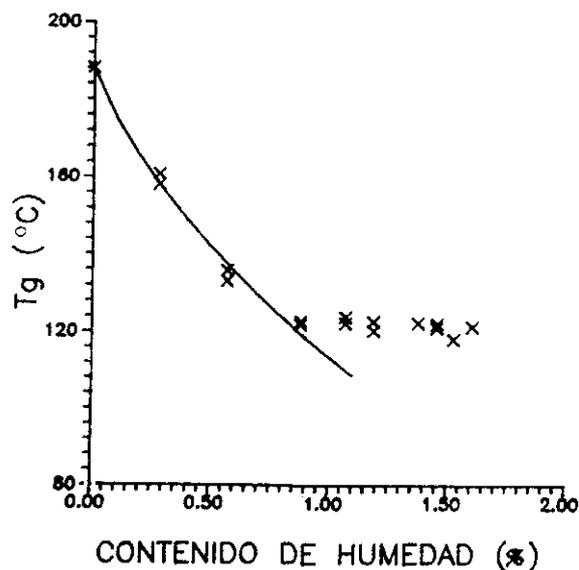


Figura 55: Representación gráfica de la variación de  $T_g$  en función de  $M_t$  (x) junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo de la entropía conformacional (-) para el MATERIAL 1

### 3.3.2 MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300

**Variación de la  $T_g$  determinada por D.M.A.** Al igual que para el material 1 se ha obtenido la variación de la  $T_g$  en función del contenido en agua para probetas acondicionadas a  $70^\circ C$  y  $100\% H.R.$  La figura 56 representa los valores experimentales obtenidos junto con su correspondiente curva de absorción de agua. La variación de la  $T_g$  en función del contenido en humedad sigue exactamente la misma tendencia previamente observada para el material 1 incluyendo la estabilización del valor de  $T_g$  a partir de un cierto con-

tenido en humedad que para el caso del tejido es de aproximadamente un 1.35%. La disminución de la  $T_g$  en probetas acondicionadas durante 3000 horas frente a la probeta de referencia seca es de  $65^\circ C$ , disminución que también ha sido determinada como no reversible en su totalidad. La comparación de los valores anteriores con valores de  $T_g$  obtenidos en probetas acondicionadas a  $70^\circ C/70\% H.R.$  hasta estabilización se resume en la tabla 28.

$M_t$ (%)	ACONDICIONAMIENTO	$T_g$ ( $^\circ C$ )
1.25	$70^\circ C/100\% H.R.$	115
1.25	$70^\circ C/70\% H.R.$	127

Tabla 28: Valores de  $T_g$  determinados por D.M.A. de probetas con un contenido de agua de 1.25 acondicionadas en dos condiciones climáticas diferentes para el *MATERIAL 2*

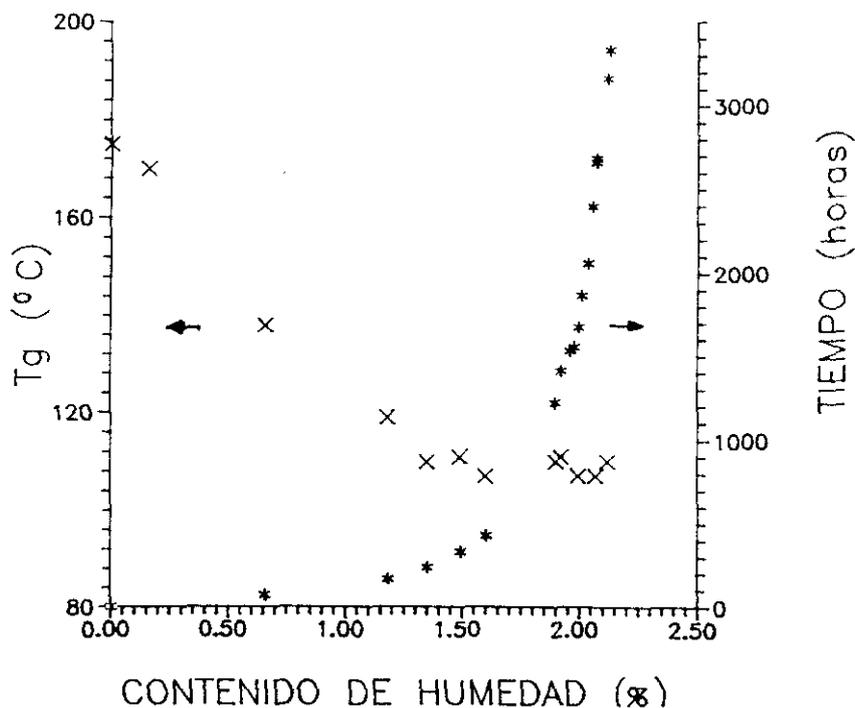


Figura 56: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de D.M.A. en función de su contenido en humedad (x) y curva de absorción de humedad en función del tiempo (\*) para probetas del *MATERIAL 2* acondicionadas a  $70^\circ C/100\% H.R.$

Al igual que para el caso de la cinta, no existe una buena concordancia entre ambos valores. Por tanto, parece evidente que para los materiales que tienen en su formulación resina F263, la distribución de la humedad en el seno de la misma afecta al valor de la  $T_g$ , o bien, es el propio método de medida el que en función de la cantidad y distribución del agua en el seno del material puede producir un secado de la muestra y por tanto modificar el valor de  $T_g$  medido. Por último, indicar que se han realizado ensayos para determinar la curva de  $\tan\delta$  frente a  $T$  no encontrando ningún dato reseñable con respecto a lo ya encontrado para el material 1.

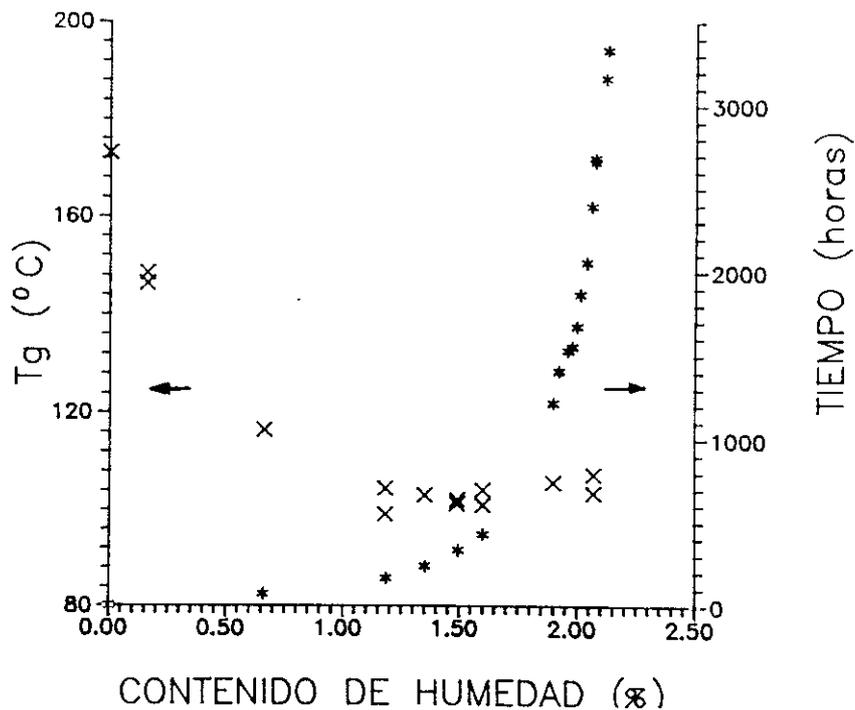


Figura 57: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de T.M.A. en función de su contenido en humedad (x) y curva de absorción de humedad en función del tiempo (\*) para probetas del *MATERIAL 2* acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{H.R.}$

**Variación de la  $T_g$  determinada por T.M.A.** La figura 57 muestra la variación de la  $T_g$  medida por T.M.A. en función del contenido en humedad de probetas acondicionadas a  $70^{\circ}C/100\%H.R.$  Al igual que para el material 1 se produce una estabilización de la  $T_g$  en un valor de  $M_t$  de 1.15%, un 0.20% antes de lo observado en el caso de D.M.A. La caída relativa entre la probeta seca y la probeta acondicionada durante 3000 horas es de  $67^{\circ}C$ , ligeramente superior a la determinada por D.M.A.

**Modelo del volumen libre** El valor de  $\alpha_p$  utilizado para la aplicación del modelo ha sido calculado a partir de los coeficientes de dilatación siguientes:

$$\alpha_1 = 70.8 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^{\circ}C$$

$$\alpha_2 = 162.4 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^{\circ}C$$

Una vez determinado el valor de  $\alpha_p$  se ha obtenido la curva teórica, representada en la figura 58 junto con los datos experimentales medidos por T.M.A. para un acondicionamiento de  $70^{\circ}C/100\%H.R.$  La concordancia entre datos ajustados teóricamente y experimentales es totalmente insatisfactoria en todo el intervalo del contenido en humedad. Con el fin de mejorar este ajuste, se ha repetido el cálculo utilizando los valores de coeficientes de dilatación medidos experimentalmente por T.M.A. tanto para la cinta como para la resina neta y que se relacionan en la tabla 27, así como utilizando los siguientes coeficientes de dilatación volumétricos:

$$\beta_1 = 74.0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}^3 \text{ }^{\circ}C$$

$$\beta_2 = 162.8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}^3 \text{ }^{\circ}C$$

En ninguno de los casos se ha encontrado una mejora con respecto al ajuste representado en la figura 58.

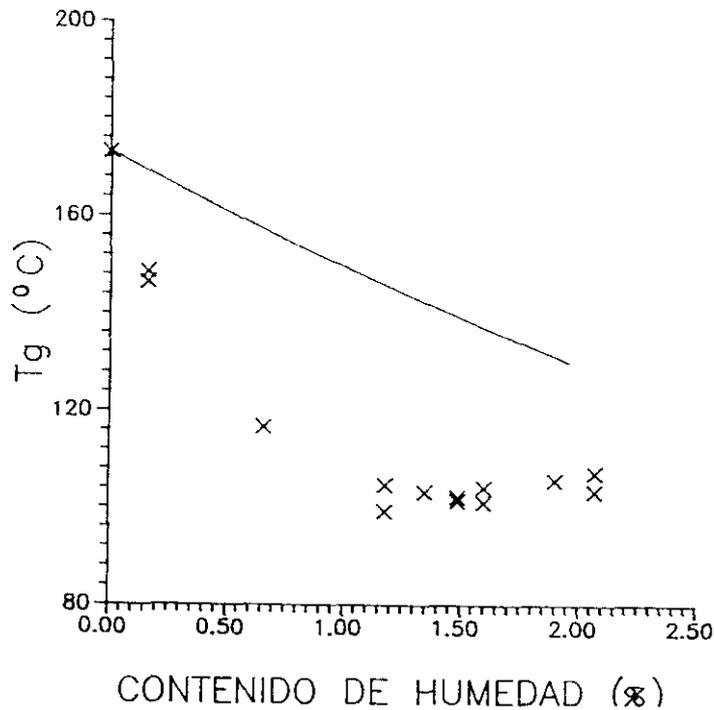


Figura 58: Representación gráfica de la variación de  $T_g$  en función de  $M_t$  (x) junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo del volumen libre (-) para el MATERIAL 2

**Modelo de la entropía conformacional** El ajuste para el material 2 se ha realizado utilizando los valores de  $M_s$  y  $\Delta C_p$  previamente calculados para el material 1 obteniendo un ajuste entre datos experimentales y teóricos satisfactorio hasta un valor de contenido en agua del 1.15%, a partir del cual, la  $T_g$  del material se estabiliza sin que el modelo sea capaz de describirlo adecuadamente (figura 59)

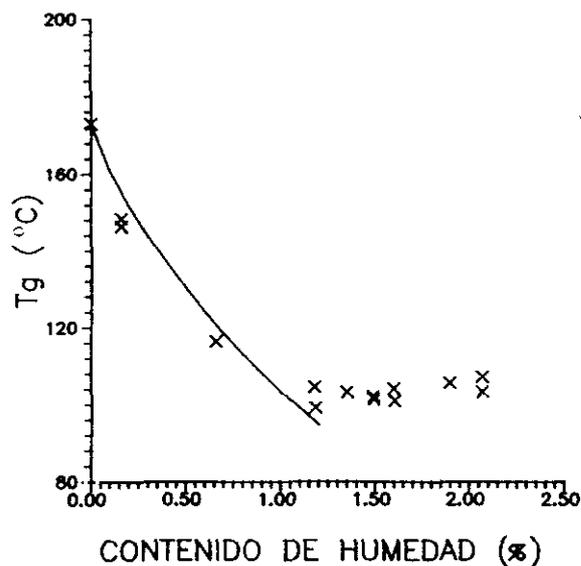


Figura 59: Representación gráfica de la variación de  $T_g$  en función de  $M_t$  (x) junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo de la entropía conformacional (-) para el MATERIAL 2

### 3.3.3 MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4

**Variación de la  $T_g$  determinada por D.M.A.** La figura 60 recoge la curva de variación de  $T_g$  junto con la curva de absorción de agua para el material 3 en probetas acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{H.R.}$  Asimismo en esta gráfica se ha incluido la curva de absorción correspondiente a  $70^\circ\text{C}/70\% \text{H.R.}$  junto al valor de la  $T_g$  de una probeta acondicionada en estas condiciones hasta alcanzar el equilibrio.

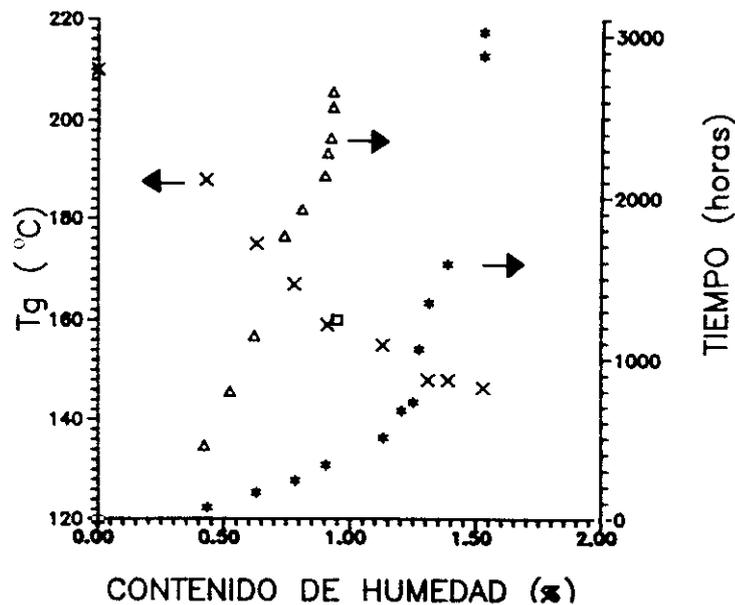


Figura 60: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de D.M.A. para probetas acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  (x) en función de su contenido en humedad para el *MATERIAL 3* junto con el valor de la  $T_g$  de una probeta en equilibrio a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  ( $\square$ ). Curvas de absorción de humedad en función del tiempo para probetas del mismo material acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  (\*) y a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  ( $\triangle$ ).

Tal y como se puede observar, la  $T_g$  del material disminuye progresivamente hasta llegar a un valor en el cual comienza a mantenerse constante. Este valor corresponde al punto en el cual el material inicia la estabilización de su contenido en agua a diferencia de lo que ocurría en los materiales de Hexcel (1 y 2) donde la  $T_g$  se mantenía constante a partir de un valor del contenido de humedad bastante inferior al de estabilización. La disminución de la  $T_g$  desde la probeta seca hasta la que tiene un contenido en agua en equilibrio correspondiente a las condiciones de  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  es de  $65^{\circ}\text{C}$ , disminución que es prácticamente reversible al secar de nuevo las muestras y

volver a realizar la medida de su  $T_g$ . Evidentemente, los datos de  $T_g$  incluidos en la figura corresponden a probetas que no han estabilizado su contenido en agua, dado que se correlacionan con todas las zonas de la curva de absorción de humedad. Para evaluar si este fenómeno afecta o no a los datos incluidos en la figura 60, se ha añadido en ésta, la curva de absorción de humedad de una probeta acondicionada a  $70^\circ\text{C}/70\% \text{H.R.}$  y el valor del ensayo de su  $T_g$  una vez que se encuentra en la zona en que ya ha alcanzado su  $M_\infty$  y por tanto la distribución de agua en su interior es uniforme. El valor de aumento en peso alcanzado ha sido del 0.95% para las muestras acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/70\% \text{H.R.}$  y a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{H.R.}$  Los valores obtenidos de la  $T_g$  para las dos muestras coinciden prácticamente, lo cual parece indicar que para este material el valor de la  $T_g$  no depende de una forma importante de la distribución de agua en el laminado, pero sí de su contenido medio. La figura 61 muestra la curvas de  $\tan \delta$  obtenidas para las dos muestras con el fin de intentar evaluar no sólo el valor de la  $T_g$ , sino además si, tal y como se ha descrito en la bibliografía [53, 65, 66, 64] se observa la aparición de nuevos hombros o picos en la curva de  $\tan \delta$  frente a  $T$ . Las curvas obtenidas para los dos materiales presentan una buena concordancia, lo que confirma la observación anterior. Este mismo tipo de curvas se presentan en la figura 62 para probetas acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{H.R.}$  durante 3029 horas, 1349 horas y secas hasta estabilización. Esta última probeta presenta un pico único en la  $\tan \delta$  mientras que las dos probetas acondicionadas, muestran una curva con varios picos de  $\tan \delta$  que además están a temperaturas más bajas. Este tipo de curvas experimentales, observadas tal y como ha sido indicado por diversos autores, parece estar relacionada con la existencia en la matriz polimérica de

zonas con distinta interacción agua-polímero, aunque, a la vista de las figuras 61 y 62 hay que descartar la posibilidad de su relación con una distribución no uniforme del agua dentro del material, puesto que se obtienen gráficas similares en probetas con igual contenido medio de humedad pero con diferente distribución de la misma.

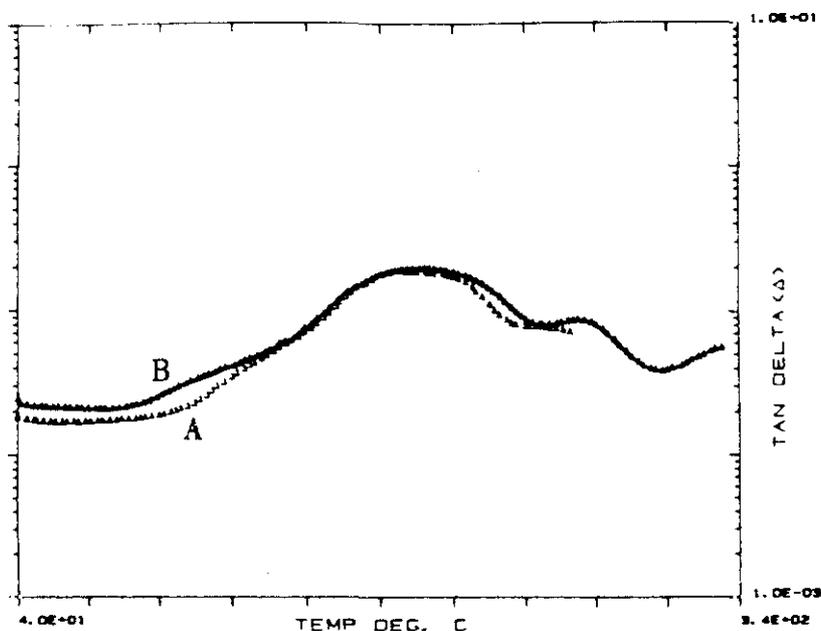


Figura 61: Curvas de  $\tan \delta$  (D.M.A.) para el MATERIAL 3 en probetas acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  (A) y  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  (B) hasta un contenido en agua del 0.95%

**Variación de la  $T_g$  determinada por T.M.A.** Un estudio similar ha sido realizado con probetas acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  en las que se ha determinado su  $T_g$  por el método de T.M.A. Los resultados obtenidos se incluyen en la figura 63. Cualitativamente las curvas obtenidas por los métodos de T.M.A. y D.M.A. son perfectamente comparables, siendo iguales los valores de  $T_g$  de la probeta seca, obtenidos por ambos métodos. La mayor diferencia

se obtiene sin embargo al comparar los valores obtenidos de muestras acondicionadas dado que, tal y como se indicó anteriormente, por el método de D.M.A. el valor de la  $T_g$  para la muestra acondicionada hasta equilibrio disminuye  $65^\circ C$  y en el caso del T.M.A. la disminución es de  $95^\circ C$ . Este menor valor de la  $T_g$  de probetas humedecidas parece indicar que el método de T.M.A. es más sensible para detectar el inicio de la  $T_g$  de probetas acondicionadas debido posiblemente al menor tiempo de exposición de las mismas, puesto que la velocidad de ensayo por T.M.A. es de  $10^\circ C/min$  siendo de  $5^\circ C/min$  en el caso de D.M.A.

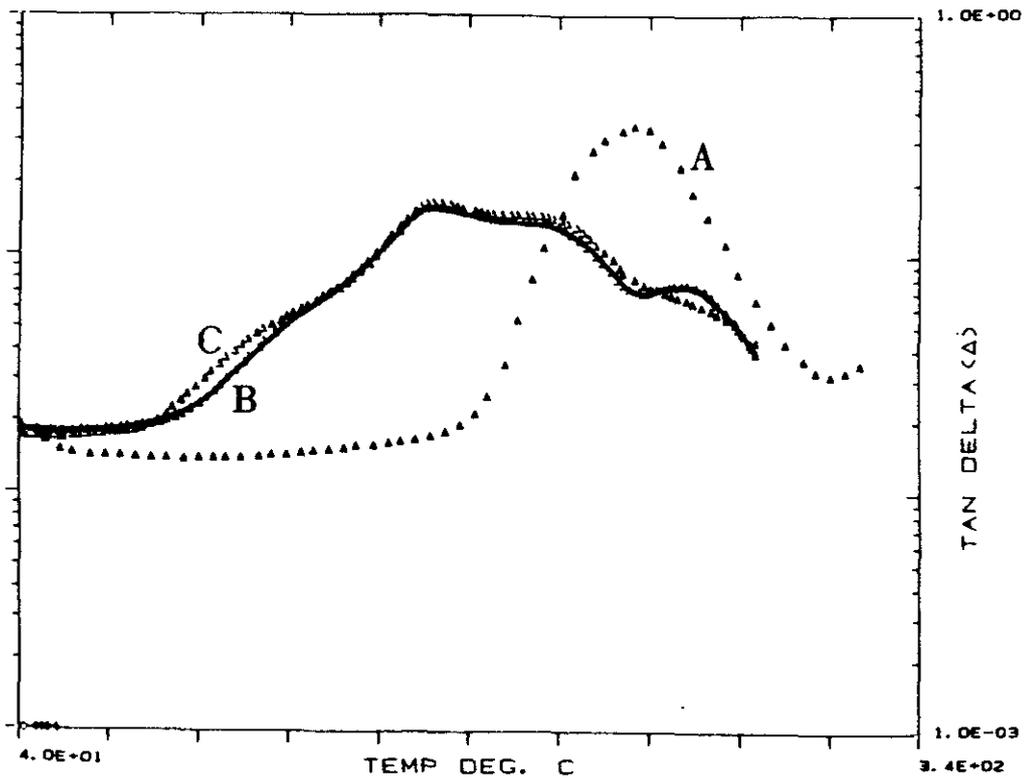


Figura 62: Curvas de  $\tan \delta$  (D.M.A.) para el MATERIAL 3 en probetas acondicionadas a  $70^\circ C/100\% H.R.$  durante 3029 horas(C), 1349 horas(B) y secas hasta estabilización(A)

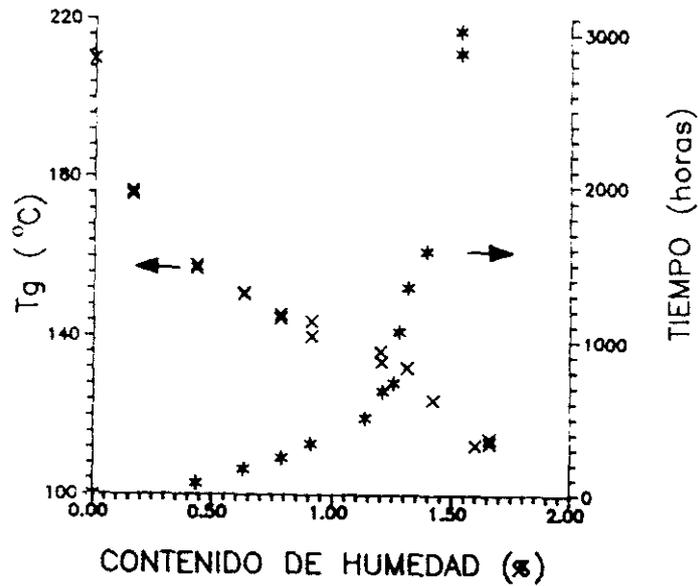


Figura 63: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de T.M.A. en función de su contenido en humedad (x) y curva de absorción de humedad en función del tiempo (\*) para probetas del *MATERIAL 3* acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$

**Modelo del volumen libre** El modelo del volumen libre ha sido uno de los métodos más utilizados para predecir la disminución de la  $T_g$  en polímeros debido a la adición de un plastificante. A partir de este modelo, se puede calcular la variación de la  $T_g$  de muestras con distintos contenidos en humedad aplicando la expresión (38) desarrollada por Kelley y Bueche [62]. En la citada expresión los mismos autores han propuesto que para el agua los valores más apropiados para  $\alpha_d$  y  $T_{gd}$  son los siguientes:

$$\alpha_d = 4.8 \cdot 10^{-1} (^{\circ}\text{C}^{-1})$$

$$T_{gd} = 128 \text{ K}$$

En la expresión (38) los valores de  $\alpha_p$  (diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del polímero seco por encima y por debajo de su  $T_g$ ) han de ser calculados experimentalmente, al igual que los valores de  $V_p$  y  $T_{gp}$ .

El presente modelo ha sido utilizado para ajustar los valores de la  $T_g$  obtenidos por el método de T.M.A. dado que consideramos estos valores en general más conservadores en las predicciones.

La determinación experimental de  $\alpha_p$  se ha realizado utilizando el mismo procedimiento de análisis termomecánico (T.M.A.) Para la determinación de este valor, se han realizado diversos ensayos de T.M.A. para los materiales 3 y 4 y resina neta H8552. Los valores obtenidos se encuentran recogidos en la tabla 29 en la que se han incluido datos de los coeficientes de dilatación transversales y longitudinales para estos materiales. Evidentemente la asignación del coeficiente de dilatación por debajo de la  $T_g$  no tiene ninguna dificultad, encontrándose valores similares para un mismo material independientemente de con qué tipo de probeta se haya realizado el ensayo. Sin embargo, por encima de la  $T_g$ , sí existe dificultad en la asignación de un valor de  $\alpha$  debido en primer lugar, a las distintas zonas de un mismo ensayo de T.M.A. en las que se puede medir y en segundo lugar a los diferentes valores encontrados en función de si la muestra es cinta, tejido o resina neta.

En la figura 64 se muestran los datos experimentales de la variación de  $T_g$  en función del contenido en humedad para probetas acondicionadas a  $70^\circ C/100\% H.R.$  junto con la curva obtenida, en la que se ha utilizado los siguientes coeficientes de dilatación lineales ( $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ ) antes y después de la  $T_g$  respectivamente:

$$\alpha_1 = 31.3 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^\circ\text{C}$$

$$\alpha_2 = 69.1 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^\circ\text{C}$$

El ajuste entre datos experimentales y curva teórica es aceptable en la parte final de la curva, pero en la parte inicial la correlación entre datos experimentales y teóricos no es buena, es decir el método del volumen libre aplicado al material 3 predice aproximadamente al valor de la  $T_g$  para altos contenidos de humedad, pero no es capaz de predecir la caída de la  $T_g$  para contenidos de humedad bajos.

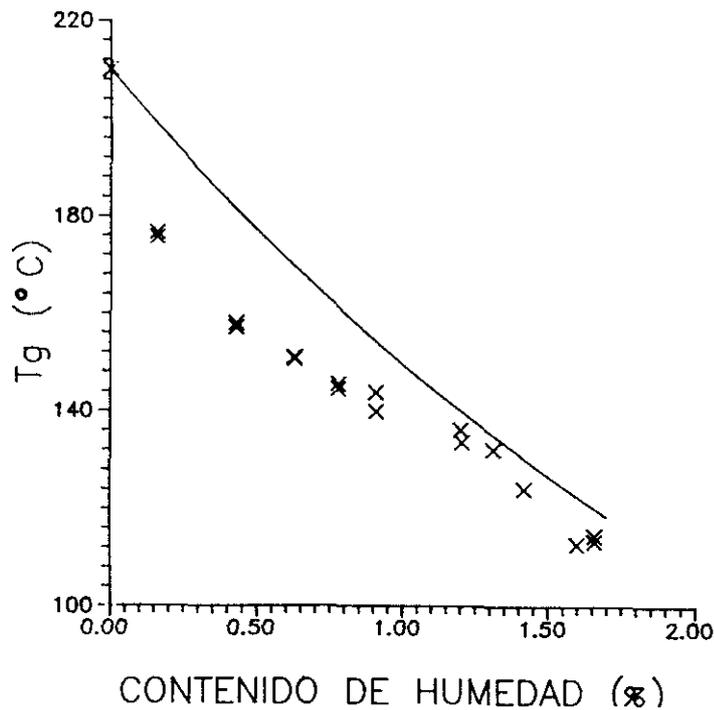


Figura 64: Representación gráfica de la variación de  $T_g$  en función de  $M_t$  (x) junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo del volumen libre (-) para el MATERIAL 3

INT. TEMP. ( $^{\circ}C$ )	DIRECCION	$\alpha \cdot 10^6 (mm/mm^{\circ}C)$		
		CINTA	TEJIDO	RES. NETA
70-140	$90^{\circ}(\alpha_T)$	31.3	51.5	50.3
230-250	$90^{\circ}(\alpha_T)$	69.1	135.1	107.2
275-295	$90^{\circ}(\alpha_T)$	127.9	-	207.4
280-290	$90^{\circ}(\alpha_T)$	-	249.3	210.3
70-140	$0^{\circ}(\alpha_L)$	-1.3	3.4	-
230-250	$0^{\circ}(\alpha_L)$	-2.5	2.0	-

Tabla 29: Coeficientes de expansión térmica longitudinales ( $\alpha_L$ ) y transversales ( $\alpha_T$ ) para la resina 8552

Se ha realizado el mismo cálculo utilizando el coeficiente de dilatación después de la  $T_g$  en el intervalo de temperatura de  $275^{\circ}C - 295^{\circ}C$  así como el valor de  $\alpha_p$  correspondiente a la resina neta, no obteniendo en ninguno de los dos casos una mejora significativa en el ajuste.

Por último, se ha calculado el coeficiente de dilatación volumétrico del material a partir de los datos relacionados en la tabla 29 obteniendo los siguientes valores:

$$\beta_1 = 61.3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}^3 \text{ }^{\circ}C$$

$$\beta_2 = 136.9 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}^3 \text{ }^{\circ}C$$

Estos valores se han utilizado para el cálculo de la curva de ajuste, encontrando que la curva así calculada no reproduce satisfactoriamente los datos experimentales.

**Modelo de la entropía conformacional** Utilizando los mismos datos de  $T_g$  obtenidos por T.M.A. se ha analizado su ajuste teórico a través del método de la entropía conformacional de acuerdo con la ecuación (37) desarrollada por Carter y Kibler [59]. Esta formulación requiere la determinación de dos

parámetros propios del material:  $M_s$  y  $\Delta C_p$ . El valor de  $M_s$  ha sido estimado por Carter y Kibler [59] para una resina en cuya formulación entran a formar parte los monómeros 1 y 3 (T.G.M.D.A. y 4,4' D.D.S.) asumiendo que las moléculas de agua se pueden unir a cualquier átomo de oxígeno o nitrógeno. El valor obtenido por estos autores ha sido de 68.2. En el caso de la resina 8552 basada en los monómeros 1,2,3 y 4 y en la adición de un termoplástico el valor de  $M_s$  ha sido determinado analíticamente obteniendo un valor de 76. El valor de  $\Delta C_p$  ha sido determinado experimentalmente por D.S.C. realizándose inicialmente un barrido hasta  $275^\circ C$  a  $10^\circ C/min$  de la muestra seca de cinta obteniendo una curva exotérmica con un valor de  $\Delta H$  de  $-34.2 J/g$  (normalizado al 100% de contenido de resina) valor que corresponde a un grado de conversión de 0.052 [105]. A continuación y sobre la misma muestra se realizó un nuevo barrido a la misma velocidad, obteniendo en este caso un valor de  $T_g$  de  $215^\circ C$ . A partir de este termograma, se obtuvo que  $\Delta C_p = 0.078 \text{ cal } g^{-1} \text{ }^\circ C^{-1}$ . (normalizado al 100% de contenido en resina) obteniendo para el caso del tejido a través del mismo procedimiento un valor de  $\Delta C_p = 0.064 \text{ cal } g^{-1} \text{ }^\circ C^{-1}$  igualmente normalizado al 100% de contenido en resina.

A partir de los valores de  $M_s$  y  $\Delta C_p$  se realizó el ajuste de los datos experimentales utilizando valores de  $\Delta C_p$  comprendidos en el intervalo definido por los dos valores experimentales previamente determinados, hasta obtener un ajuste teórico correcto, obteniendo de esta forma la curva que ajusta satisfactoriamente los datos experimentales tal y como se muestra en la figura 65. El valor de  $\Delta C_p$  obtenido utilizando este procedimiento es  $0.067 \text{ cal } g^{-1} \text{ }^\circ C^{-1}$ , valor que se utilizará para los materiales 3 y 4.

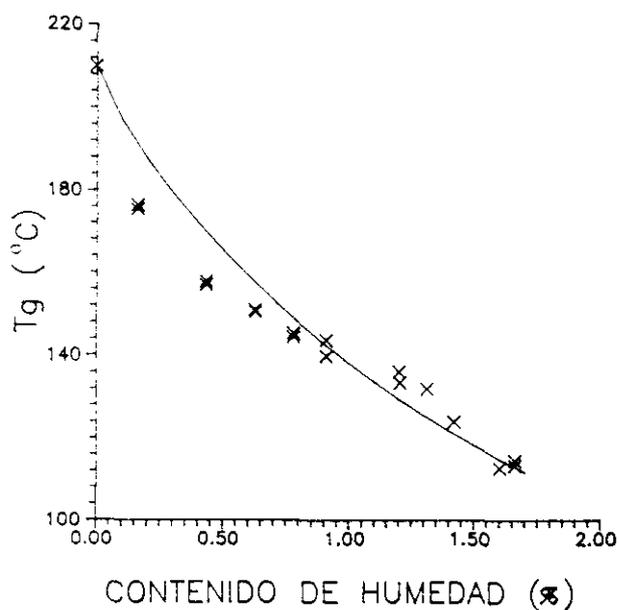


Figura 65: Representación gráfica de la variación de  $T_g$  en función de  $M_t$  (x) junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo de la entropía conformacional (x) para el *MATERIAL 3*

### 3.3.4 *MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4*

**Variación de la  $T_g$  determinada por D.M.A.** Se ha realizado el mismo estudio experimental para el material 4 que para los materiales 1,2 y 3 según se muestra en la figura 66 en la que de nuevo se han incluido los valores de  $T_g$  experimentales para un acondicionamiento de  $70^{\circ}C/100\%H.R.$  junto con su correspondiente curva de absorción de humedad y el valor de la  $T_g$  correspondiente al equilibrio de  $70^{\circ}C/70\%H.R.$ , encontrando al igual que para

el caso de la cinta una buena correlación de los valores de  $T_g$  para probetas que tienen el mismo valor de contenido de agua independientemente de la distribución de la misma dentro del laminado. Al igual que para el caso del material 3, se han estudiado las curvas de  $\tan\delta$  frente a  $T$  tanto para muestras con diferentes acondicionamientos pero igual contenido en agua como para muestras con distinto contenido en agua, encontrando en todos los casos el mismo comportamiento ya descrito en el material 3.

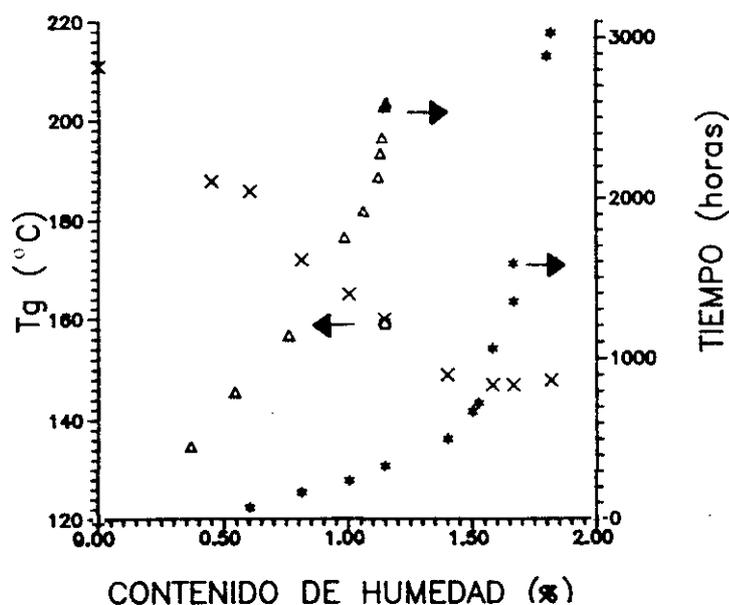


Figura 66: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de D.M.A. para probetas acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  (x) en función de su contenido en humedad para el MATERIAL 4 junto con el valor de la  $T_g$  de una probeta en equilibrio a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  ( $\square$ ). Curvas de absorción de humedad en función del tiempo para probetas del mismo material acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  (\*) y a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  ( $\Delta$ ).

**Variación de la  $T_g$  determinada por T.M.A.** Utilizando el método de T.M.A. se ha realizado un estudio similar para probetas acondicionadas a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$  Los resultados se resumen en la figura 67. De nuevo, se

obtiene un comportamiento similar al caso de la cinta.

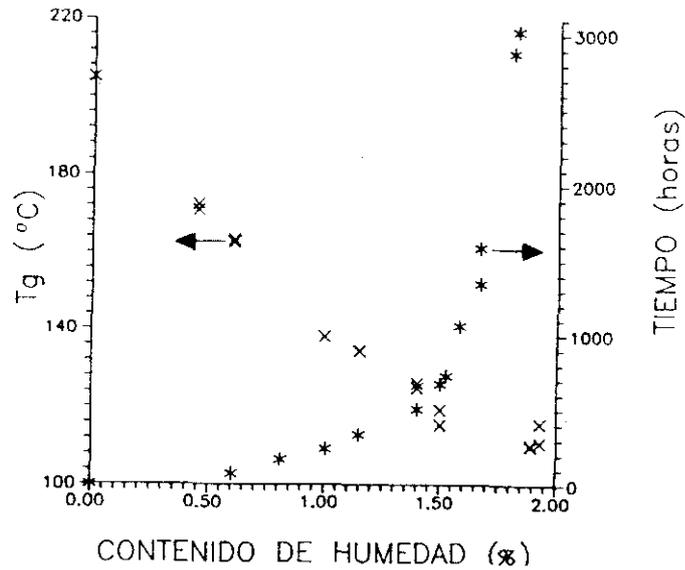


Figura 67: Valores de  $T_g$  obtenidos por el método de T.M.A. en función de su contenido en humedad (x) y curva de absorción de humedad en función del tiempo (\*) para probetas del MATERIAL 4 acondicionadas a  $70^{\circ}C/100\%H.R.$

**Modelo del volumen libre** La determinación experimental de  $\alpha_p$  se ha realizado por el método de T.M.A. al igual que anteriormente, resumiéndose los resultados obtenidos en la tabla 29. Los valores de  $\alpha_p$  utilizados en la ecuación (38) han sido calculados a partir de los valores de  $\alpha$  correspondientes a los mismos intervalos de temperatura ya utilizados en la cinta y son los siguientes:

$$\alpha_1 = 51.5 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^{\circ}C$$

$$\alpha_2 = 135.1 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^{\circ}C$$

La figura 68 muestra los datos experimentales frente al ajuste teórico obtenido. A diferencia del caso del material 3 en el que el ajuste en la parte

final de la curva se podía considerar aceptable, en el caso del tejido, la curva teórica obtenida no se considera satisfactoria en ninguna zona de la misma.

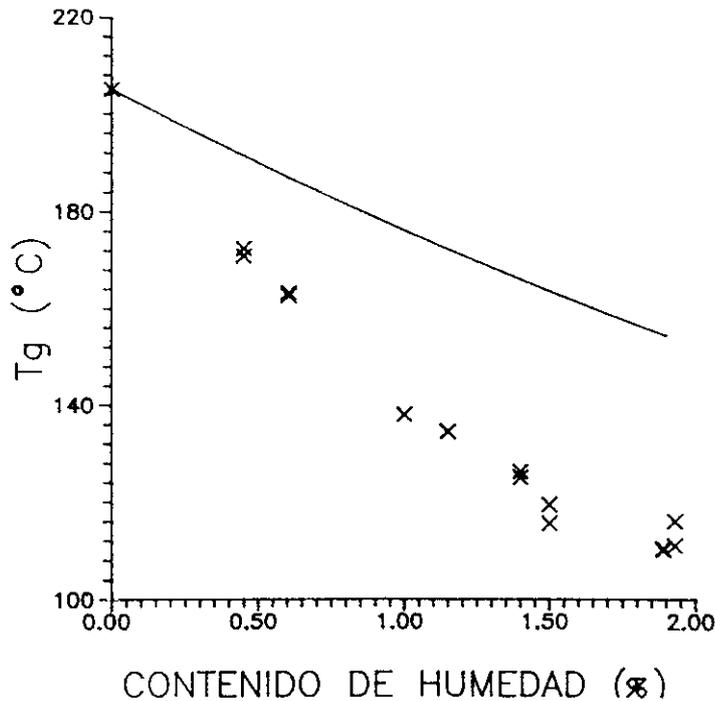


Figura 68: Representación gráfica de  $T_g$  por el método de T.M.A. frente a  $M_t$  (x) junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo del volumen libre (-) para el MATERIAL 4

Se ha realizado el mismo cálculo utilizando diversos valores de  $\alpha_2$  así como valores correspondientes a la resina neta, no encontrando en ningún caso una mejora significativa del ajuste. Finalmente, se ha repetido el cálculo utilizando coeficientes de dilatación volumétricos, no obteniendo igualmente un ajuste adecuado de los datos experimentales. Los coeficientes de dilatación volumétricos calculados a partir de los datos incluidos en la tabla 29 han sido los siguientes:

$$\beta_1 = 58.3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\beta_2 = 139.2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

**Modelo de la entropía conformacional** Una vez realizado el estudio de este modelo para el material 3, se han utilizado los mismos valores de  $M_s$  y  $\Delta C_p$  ya obtenidos para este material en el caso del tejido, obteniendo la curva teórica representada en la figura 69 que tal y como se puede observar permite obtener un ajuste teórico de los valores experimentales de la  $T_g$  de probetas acondicionadas a  $70^\circ\text{C}/100\% \text{H.R.}$  satisfactorio.

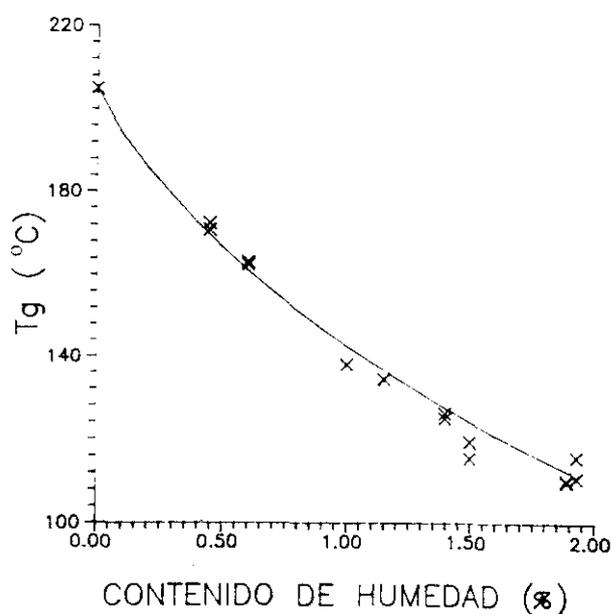


Figura 69: Representación gráfica de la variación de  $T_g$  en función de  $M_t$  (x) junto con su curva de ajuste calculada a partir del modelo de la entropía conformacional (—) para el MATERIAL 4

### 3.3.5 Discusión

A partir de los datos obtenidos en los apartados 3.3.1.-3.3.4. en los que se ha estudiado experimental y teóricamente la variación de la  $T_g$  en probetas de

los materiales 1-4 se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- La disminución de la  $T_g$  en probetas acondicionadas es reversible para el caso de los materiales preimpregnados con resina 8552, siendo sin embargo, parcialmente irreversible para los materiales preimpregnados con la resina F263 que puede ser atribuido probablemente a la dificultad en la desorción del agua unida en la fase de difusión restringida.
- El valor de la  $T_g$  es función directa del contenido en humedad pero independiente de la distribución de la misma en el seno del laminado para los materiales con resina Hércules 8552. Sin embargo para los materiales preimpregnados con resina F263, la  $T_g$  sí varía dependiendo de cómo este distribuida esta humedad, de acuerdo con las determinaciones realizadas por D.M.A. en probetas acondicionadas en cámara climática y baño termostático hasta el mismo valor de contenido en agua. Este hecho se puede interpretar en el sentido de que es el propio método de D.M.A. el que permitiría la desorción de una cierta cantidad de agua de las zonas cercanas a la superficie del material (preferentemente agua de la fase de difusión no restringida) y falsearía así los resultados, permitiendo obtener para el caso de probetas acondicionadas en baño termostático un valor anormalmente bajo, lo cual se podría observar para el material F263 debido a su especial estructura química ya discutida anteriormente.
- El método de T.M.A. permite obtener en general valores más bajos de la  $T_g$  que el método de D.M.A. para probetas acondicionadas, debido en principio a la mayor sensibilidad del método de T.M.A. para detectar el inicio de la transición.

- Se observa en las curvas de  $\tan\delta$  frente a  $T$  para los cuatro materiales, la aparición cuando la probeta ha absorbido una cierta cantidad de agua, de varios picos a una temperatura inferior a la que aparece el único pico que existe para el mismo material seco. Este hecho, ya publicado por diversos autores [53, 65, 66, 64], ha sido relacionado con zonas en la matriz polimérica con diferente interacción agua-polímero y posiblemente con la interfase fibra-matriz donde, como consecuencia del tratamiento oxidativo de las fibras de carbono, se produce un efecto catalítico de las superficies de estas fibras sobre la resina epoxídica que las rodea [106] y en consecuencia una diferente estructura química de la matriz epoxídica. No obstante, y dado que este tipo de curvas aparecen también en el material 3 en el cual se utilizan fibras sin recubrimiento epoxídico y en el que por tanto no existe una zona sin endurecedor de tipo amino, que produciría una mayor cantidad de reacciones de homopolimerización en la resina epoxídica, nos hace cuestionar el papel de la interfase en este tipo de resultados experimentales, A la vista de los resultados obtenidos, no parece que en ningún caso la adición de resina epoxídica sin endurecedor a la superficie de las fibras tenga un papel significativo ni en el modelo que gobierna la absorción de humedad en materiales compuestos hasta una temperatura de  $70^{\circ}C$ , ni en los ensayos dinamomecánicos realizados sobre este tipo de materiales. Se observa la misma curva  $\tan\delta-T$  en probetas con igual contenido en humedad pero distinta distribución de la misma, por lo que no puede ser atribuido al efecto de diferentes distribuciones de humedad en el seno de la resina. Hay que descartar también, cualquiera relación entre la aparición de estos desdoblamientos

en la curva de  $\tan\delta$  frente a la  $T$  y los parámetros  $\gamma$  y  $\beta$  del modelo de difusión en dos fases. Debemos relacionar pues, la aparición de estos picos con la existencia de zonas en la matriz con diferente densidad de entrecruzamiento.

- Los valores del coeficiente de dilatación medidos experimentalmente para los tejidos utilizados en este trabajo, son superiores a los obtenidos para la cinta y la resina neta debido a la especial morfología de los tejidos planos.
- Se han ajustado los datos experimentales de  $T_g$  medidos por T.M.A. utilizando el método del volumen libre según la expresión desarrollada por Kelley y Bueche [62]. Para los materiales 1 y 3 (cintas) el ajuste describe correctamente una parte de la curva experimental aunque no es capaz de describir el comportamiento del material en todo el rango de datos experimentales. En el caso de los tejidos (materiales 3 y 4) el modelo no es capaz de predecir el comportamiento de la  $T_g$  en función del contenido en agua en ninguna parte de la curva.
- El valor de  $\Delta C_p$  utilizado por el método de entropía conformacional ha sido medido experimentalmente por el método de D.S.C. en probetas que previamente habían sido calentadas hasta  $275^\circ\text{C}$ , permitiendo de esta manera que el material alcance un grado de conversión igual a 1.
- Se observa en las curvas de  $T_g$  obtenidas por D.M.A. y T.M.A. para los materiales preimpregnados con resina F263, que el valor de la temperatura de transición vítrea desciende hasta un cierto valor de contenido

en agua, a partir del cual y aunque el contenido en agua ( $M_t$ ) aumente, el valor de la  $T_g$  no disminuye de una manera apreciable. Este valor de  $M_t$  varía según se trate de curvas obtenidas por D.M.A. o T.M.A. siendo siempre superior el obtenido por el método de D.M.A. como era previsible. La forma de las curvas de  $T_g$  en función del contenido de humedad, parece estar relacionada con los valores de  $M_\infty$  libre y ligada calculados para esta resina utilizando el modelo de difusión en dos fases que describe el fenómeno de absorción y difusión de agua en el seno de la resina F263. La primera parte de la curva parece corresponder a la zona donde las moléculas de agua se absorben en la zona de libre difusión y en la zona de difusión restringida. En la segunda parte de la curva, la zona de libre difusión puede haber quedado ya saturada continuando la absorción de humedad sólo en la zona restringida de una forma muy lenta [67] tal y como se estudió en el apartado 3.2.3. Para los materiales 3 y 4 (resina 8552) la disminución de la  $T_g$  es progresiva en función del aumento de contenido en agua hasta alcanzar el equilibrio.

- Los valores experimentales de  $T_g$  obtenidos por T.M.A. en probetas acondicionadas a  $70^\circ C/100\% H.R.$  han sido ajustados teóricamente utilizando el método de la entropía conformacional desarrollado por Carter y Kibler encontrando resultados que podemos considerar satisfactorios para los materiales 3 y 4. En los materiales 1 y 2 en los cuales el modelo prevé una disminución progresiva de la  $T_g$  en función del aumento del contenido en agua, no se puede predecir adecuadamente la estabilización de la  $T_g$  que se da a partir de un valor determinado de  $M_t$ , describiendo

sin embargo correctamente el comportamiento experimental del material en el resto de la curva.

### **3.4 Preparación de curvas maestras a partir de datos dinamo-mecánicos**

Para los cuatro materiales se han realizado medidas dinamomecánicas de acuerdo con el procedimiento experimental ya descrito en el apartado 2.2.3. llevando a cabo un barrido de 10 frecuencias por cada temperatura de ensayo. Previamente al ensayo, las probetas se acondicionaron a  $70^{\circ}C/70\% H.R.$  y  $70^{\circ}C/100\% H.R.$  hasta alcanzar su contenido en agua en equilibrio, realizando *adicionalmente, ensayos sobre probetas de referencia que habían sido secadas en estufa hasta un contenido de agua nulo.*

Una vez realizados los ensayos experimentales a diversas temperaturas, se prepararon las curvas maestras de cada material para cada una de las tres condiciones descritas. El procedimiento de obtención de la curva maestra se resume en la figura 4, realizando en todos los casos la translación de las curvas horizontalmente por lo que se han obtenido curvas de  $a_T$  para cada uno de los materiales y en cada condición climática. En ningún caso ha sido necesario la realización de una corrección vertical para la preparación de las curvas maestras a través de la ecuación (49).

La temperatura de referencia seleccionada ha sido  $70^{\circ}C$ , temperatura má-

xima de servicio en que este tipo de materiales recibe sollicitación mecánica en estructuras aeronáuticas, por lo que las curvas obtenidas tienen una aplicación práctica directa en la predicción del comportamiento de este tipo de materiales en la vida útil de la estructura.

### 3.4.1 MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300

Las curvas maestras del material para las tres condiciones de ensayo, se han preparado por translación horizontal de las curvas experimentales de  $\log G'$  frente a  $\omega$  a partir de la temperatura de referencia  $T_0$ . Con el fin poder comparar mejor las curvas maestras correspondientes a distintos contenidos de humedad se han normalizado las mismas, tomando como extremos los valores de  $\log G'$  obtenidos a  $40^\circ C$  y una frecuencia de  $62.8 Hz$  y  $260^\circ C$  y una frecuencia de  $0.0628 Hz$ . La figura 70 representa las curvas maestras del material 1 para cada una de las condiciones de ensayo, representando en la figura 71 las curvas de  $\log a_T$  frente a  $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$  determinadas en la preparación de las curvas maestras. En estas últimas, se puede observar el comportamiento no lineal de  $\log a_T$  frente a la temperatura, de lo que se puede deducir que los procesos de relajación que se producen al someter el material a una deformación, no se pueden reducir a un proceso con una cinética de primer orden y por tanto con un único tiempo de relajación. Por otra parte, parece lógico que el cambio entre diferentes procesos de relajación se produzca en la  $T_g$  o a valores de temperatura próximos a la misma, como de hecho así ocurre al comprobar que el punto de inflexión de la curva de  $\log a_T$  frente a

la temperatura está cercano a los valores de la  $T_g$  obtenidos con anterioridad por el método de D.M.A. a una frecuencia de 1 Hz y que están señalados en la figura 71.

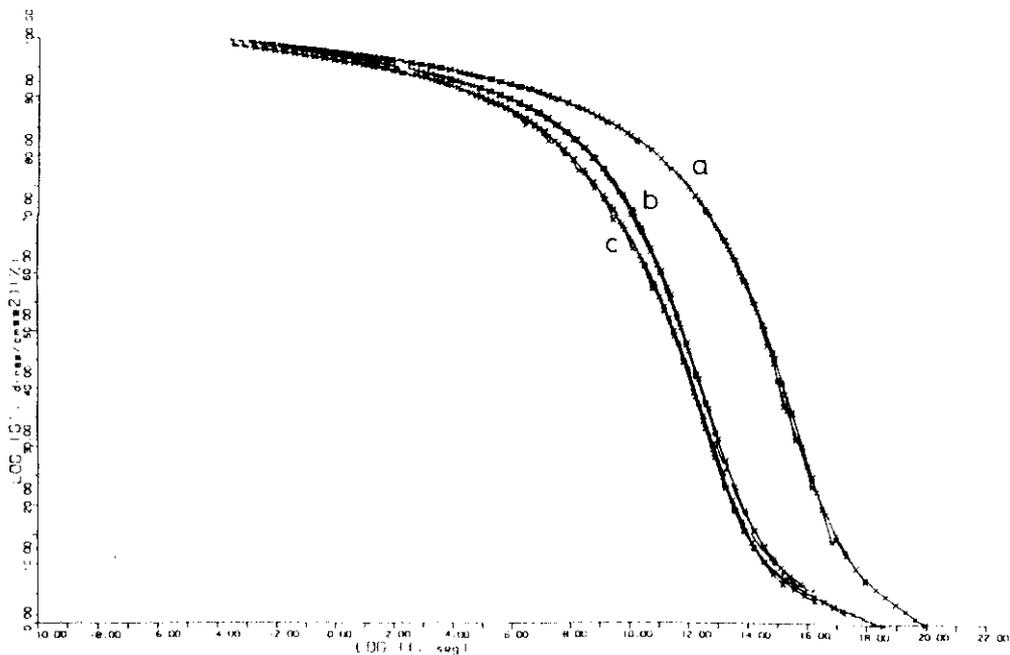


Figura 70: Curvas maestras normalizadas para el *MATERIAL 1* (a) seco, (b) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  y (c) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$

Las curvas obtenidas en la figura 70 indican que al someter al material a una deformación constante se produce una disminución de los valores de  $\log G'$ , que ocurre a tiempos comparativamente más cortos a medida que aumenta el contenido en humedad. Se ha calculado para cada curva el tiempo de deformación necesario para que se produzca una pérdida del valor de  $\log G'$  del 10% de la pérdida total que puede experimentar el material en cada condición, representado los valores obtenidos gráficamente en la figura 72 donde se puede

comprobar que a medida que aumenta el contenido en humedad, las pérdidas se producen en períodos de tiempo significativamente más cortos. La presencia de la humedad actúa, por tanto, en la estructura facilitando los movimientos entre cadenas poliméricas, al actuar como agente plastificante. Adicionalmente se ha estudiado la influencia de la temperatura en el comportamiento a largo plazo de los materiales. Para ello, además de las curvas maestras anteriormente obtenidas con una  $T_0 = 70^\circ C$ , se han calculado las curvas maestras correspondientes al material seco a  $T_0 = 100^\circ C$  y  $T_0 = 110^\circ C$ . A partir de estas curvas se ha determinado los tiempos necesarios para que se produzca una pérdida en los valores de  $\log G'$  del 10% de la pérdida total. Los valores obtenidos, se han representado igualmente en la figura 72. La variación para que se produzca una disminución del 10% de la componente real del módulo de cizalladura frente al agua absorbida ( $M_t$ ) o frente a la temperatura ( $T_0$ ) es lineal en ambos casos. Este tipo de gráficas se obtienen también para otros valores del porcentaje de variación de  $\log G'$ , de modo que se puede establecer una equivalencia general entre envejecimiento por absorción de humedad y temperatura de ensayo de las muestras secas. Comportamiento ya descrito con anterioridad por Crossman, Mauri y Warren [88] al utilizar factores de cambio  $a_{TM}$  que tienen en cuenta al mismo tiempo el efecto de la temperatura y el agua absorbida.

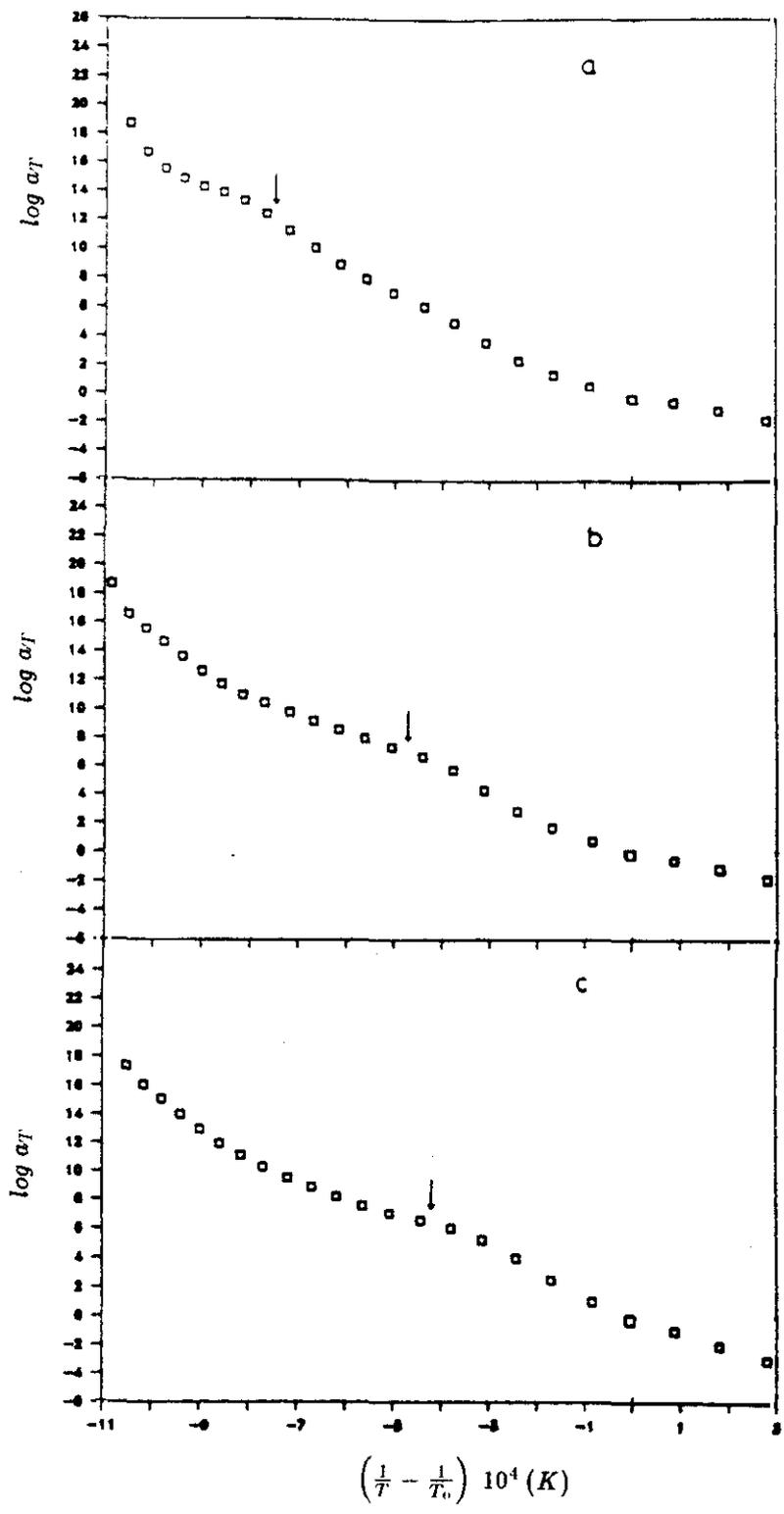


Figura 71: Valores de  $\log a_T$  correspondientes a las curvas maestras obtenidas a  $70^\circ C$  para el *MATERIAL 1* (a) seco, (b) acondicionado a  $70^\circ C/70\% H.R.$  y (c) acondicionado a  $70^\circ C/100\% H.R.$

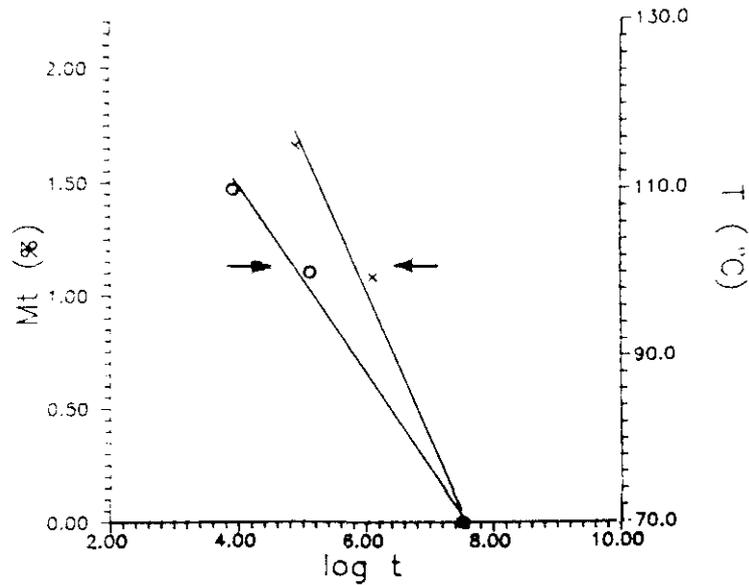


Figura 72: Representación de la variación del contenido de humedad de la muestra ( $M_t(x)$ ) y de la variación de la temperatura de referencia de la curva maestra del material seco ( $T_0(o)$ ) para el *MATERIAL 1* frente al tiempo al que se produce una disminución del 10% en el valor de  $\log G'$

### 3.4.2 *MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300*

Utilizando el mismo procedimiento ya descrito para el material 1 se han obtenido las tres curvas maestras representadas en la figura 73 correspondientes a las tres condiciones de ensayo. Las curvas maestras indican de nuevo una disminución progresiva de  $\log G'$  que ocurre a tiempos más cortos en función del aumento del contenido en humedad de la muestra. En la figura 74 se representan las curvas de disminución del 10% de  $\log G'$ , primero en función del contenido en humedad  $M_t$  y luego en función de la temperatura

de referencia de la curva maestra del material, obteniendo en ambos casos relaciones lineales de  $M_t$  frente a  $\log t$  y entre  $T_0$  y  $\log t$

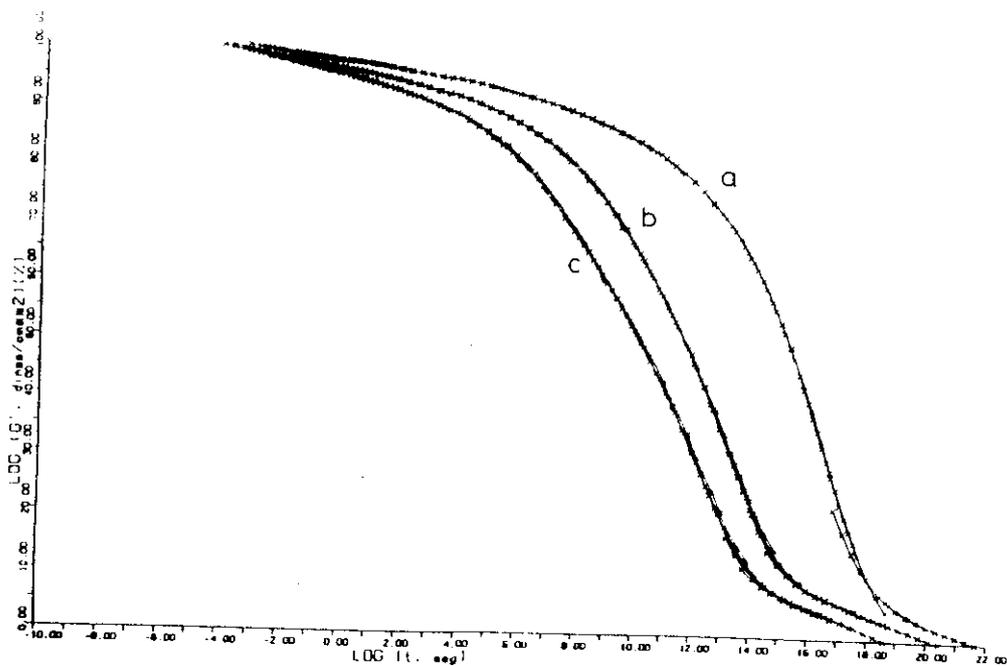


Figura 73: Curvas maestras normalizadas para el *MATERIAL 2* (a) seco, (b) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  y (c) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$

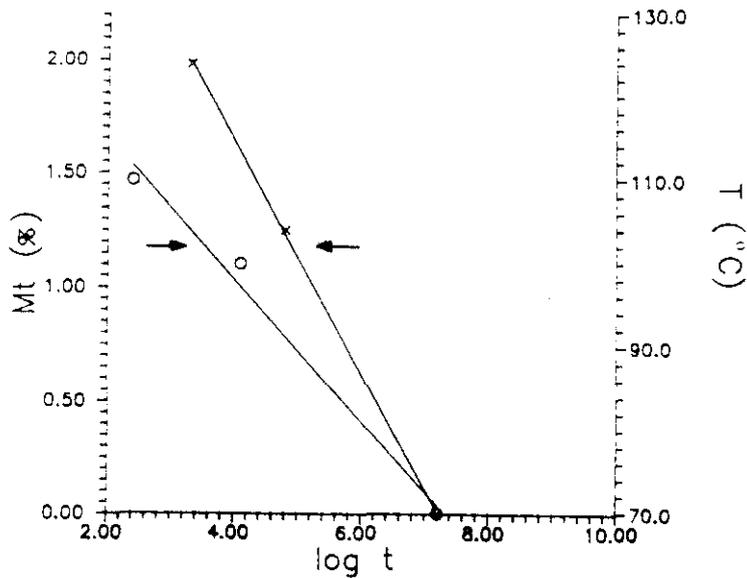


Figura 74: Representación de la variación del contenido de humedad de la muestra ( $M_t(X)$ ) y de la variación de la temperatura de referencia de la curva maestra del material seco ( $T_0(o)$ ) para el *MATERIAL 2* frente al tiempo al que se produce una disminución del 10% en el valor de  $\log G'$

### 3.4.3 *MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4*

La figura 75 representa las tres curvas maestras del material para las condiciones climáticas ensayadas, obteniendo a la vez sus correspondientes curvas de variación de  $\log a_T$  frente a  $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$ . De la misma forma que ocurre para el resto de los materiales se ha obtenido una disminución progresiva de  $\log G'$  frente a  $t$ , disminución que va ocurriendo a tiempos más cortos al ir aumentando el contenido en humedad del material. Esta disminución se ha estudiado no sólo en función de  $M_t$  sino adicionalmente en función de la temperatura de

referencia  $T_0$  obteniendo relaciones lineales de  $M_t$  frente a  $\log t$  y entre  $T_0$  y  $\log t$  (figura 76).

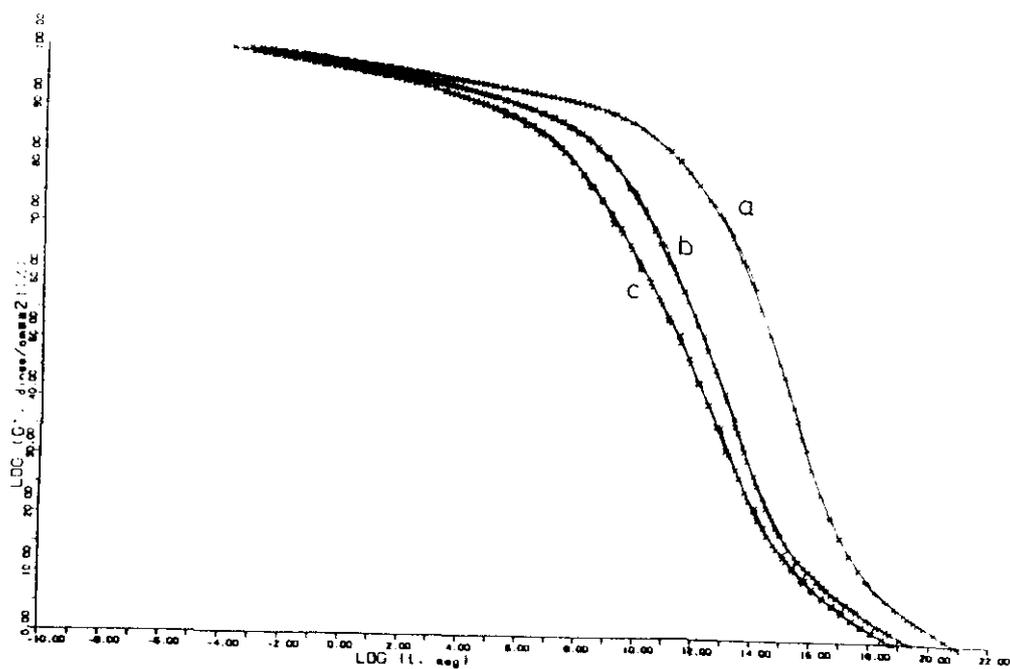


Figura 75: Curvas maestras normalizadas para el MATERIAL 3 (a) seco, (b) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  y (c) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$

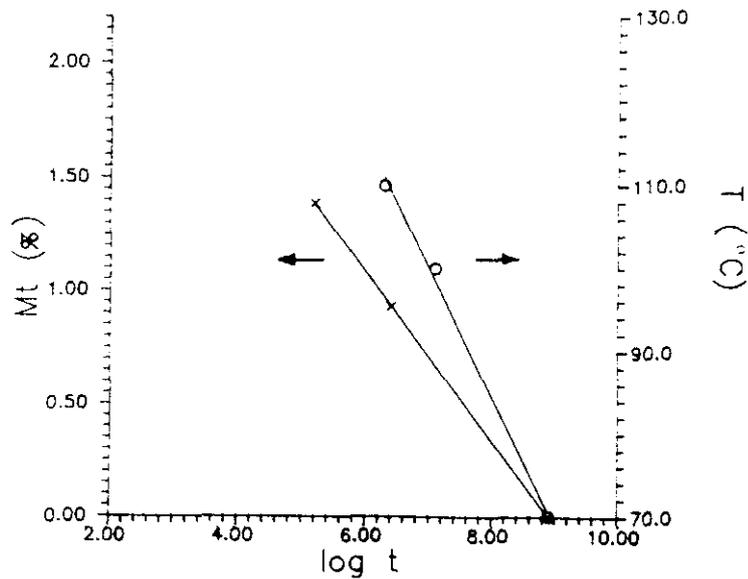


Figura 76: Representación de la variación del contenido de humedad de la muestra ( $M_t(x)$ ) y de la variación de la temperatura de referencia de la curva maestra del material seco ( $T_0(o)$ ) para el *MATERIAL 3* frente al tiempo al que se produce una disminución del 10% en el valor de  $\log G'$

#### 3.4.4 *MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4*

Al igual que para el resto de materiales se han representado en la figura 77 las tres curvas maestras del material obtenidas para probetas secas y acondicionadas en cámara climática, observándose en todos los casos la misma tendencia ya descrita anteriormente. Se estudió a continuación la variación de  $\log G'$  frente a  $M_t$  y  $T_0$ , considerando una disminución del módulo del 10%. Esta variación, lineal, en ambos casos, se muestra en la figura 78.

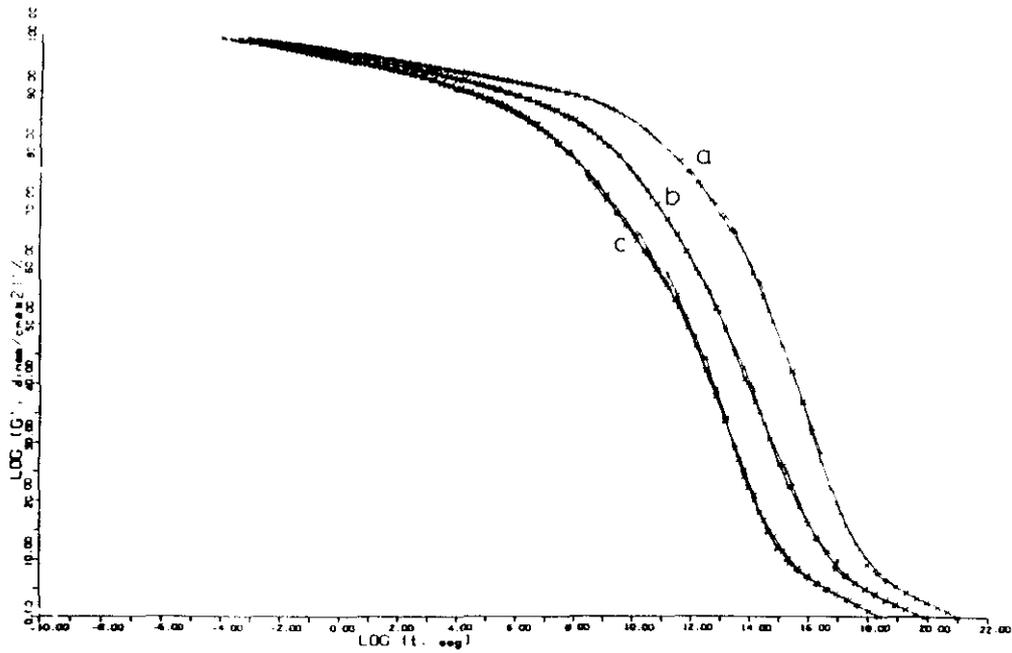


Figura 77: Curvas maestras normalizadas para el *MATERIAL 4* (a) seco, (b) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/70\% \text{H.R.}$  y (c) acondicionado a  $70^{\circ}\text{C}/100\% \text{H.R.}$

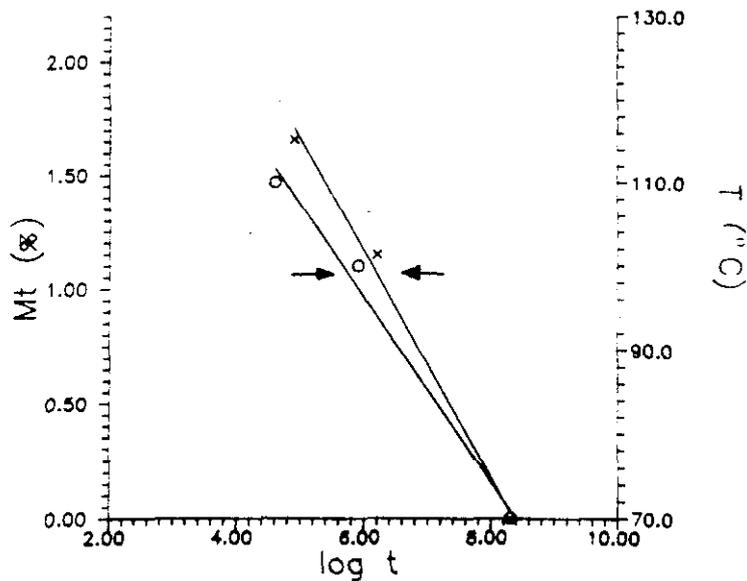


Figura 78: Representación de la variación del contenido de humedad de la muestra ( $M_t(x)$ ) y de la variación de la temperatura de referencia de la curva maestra del material seco ( $T_0(o)$ ) para el *MATERIAL 4* frente al tiempo al que se produce una disminución del 10% en el valor de  $\log G'$

### 3.4.5 Discusión

A partir de los resultados experimentales obtenidos para los materiales 1-4 en los apartados 3.4.1.-3.4.4. se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- Se han obtenido curvas maestras para los cuatro materiales a partir de ensayos dinamomecánicos realizados en probetas secas y acondicionadas a  $70^{\circ}C/70\%H.R.$  y  $70^{\circ}C/100\%H.R.$ .
- Estas curvas se han preparado por translación horizontal de curvas de  $\log G'$  frente a  $\omega$  tomando como temperatura de referencia  $70^{\circ}C$ , no realizando en ningún caso translación vertical de acuerdo con la ecuación (49).
- Una vez obtenidas las curvas maestras para cada condición y material, se ha preparado curvas de  $\log a_T$  frente a  $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$ . Estas curvas no muestran en ningún caso un comportamiento lineal, observando siempre dos tramos iniciándose el segundo de ellos aproximadamente en la temperatura de transición vítrea del material según se determinó por el método de D.M.A. a una frecuencia de 1 Hz.
- En todos los casos se observa una disminución de  $\log G'$  frente al tiempo. Esta disminución se hace más acusada según aumenta el contenido en humedad del material.
- A partir de las curvas maestras del material es posible predecir el comportamiento del mismo en períodos de tiempo mucho mayores que los

accesibles experimentalmente, pudiendo de esta forma conocer el efecto de la humedad y la temperatura sobre el material en largos períodos de tiempo y servir de base para una mejor selección de materiales.

- Con el fin de realizar estudios comparativos entre materiales y determinar la posible equivalencia entre humedad y temperatura para la preparación de curvas maestras según han descrito con anterioridad Crossman y col. [88] y Morton y col. [89] se ha fijado una disminución del  $\log G'$  del 10% sobre el valor inicial del módulo.

Una vez fijado este valor se han preparado curvas de disminución del 10% de  $\log G'$  en función del contenido de humedad y de la temperatura. En ambos casos, las curvas de  $M_t$  frente a  $\log t$  y  $T_0$  frente a  $\log t$  han resultado ser lineales para los cuatro materiales. Además, estas curvas son igualmente lineales para otros valores de reducción de  $\log G'$ , pudiendo encontrar una equivalencia en todos los casos entre absorción de humedad y temperatura de ensayo de las muestras secas. Es decir, dada la curva maestra del material con un contenido en humedad  $M_t$  obtenida a  $70^\circ C$  siempre se puede encontrar una temperatura de referencia  $T_0$  en la que la curva maestra del material seco coincide prácticamente con aquella, pudiendo obtener una ecuación empírica para determinar esta temperatura del tipo:

$$T_0 = C_1 M_t + C_2 \quad (58)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes a determinar para cada material. Este

resultado confirma pues, los resultados obtenidos con anterioridad por Crossman y Morton [88, 89].

- El comportamiento viscoelástico que a largo plazo presentan las dos resinas 8552 y F263, resulta ser muy superior para la primera si comparamos el tiempo en que se produce la disminución del 10% de  $\log G'$ . Esta disminución es del orden de  $10^4$  días para el primer material y de  $10^2$  días para el segundo a una temperatura de  $70^\circ C$  y en probetas secas, lo que evidentemente predice un mantenimiento de las propiedades mecánicas a largo plazo muy superior para los materiales 3 y 4, especialmente a altas temperaturas y siempre que exista una sollicitación mecánica constante.
- El efecto que tiene el agua absorbida sobre el comportamiento viscoelástico de los materiales es cualitativamente superior en el caso de la resina F263, la cual (materiales 1 y 2), se ve muy afectada por el agua absorbida, al obtener disminuciones de  $\log G'$  pronunciadas y a tiempos muy cortos. Los materiales 3 y 4 presentan, sin embargo, un mejor comportamiento al determinar tiempos de reducción de  $\log G'$  2 ordenes de magnitud mayores a los medidos para los materiales 1 y 2

### 3.5 Variación de las propiedades mecánicas en función del contenido en agua

Se ha determinado la resistencia a tracción, compresión y cortadura interlaminar a tres temperaturas de ensayo y en probetas sin acondicionar y acondicionadas en diversas condiciones climáticas para los cuatro materiales estudiados. Los métodos experimentales y probetas utilizadas son los descritos en la sección 2.2.3. Para conocer el contenido real de agua de las probetas de ensayo acondicionadas, se han utilizado probetas patrón con las dimensiones descritas en la figura 17 y con el mismo número de telas que las probetas del ensayo mecánico correspondiente. De esta forma, se ha determinado el valor real del contenido en agua de cada probeta así como el correspondiente valor de su  $T_g$  según el método de T.M.A.

El método teórico utilizado ha sido el desarrollado por Chamis y col. [54], según se describió en el apartado 1.6 utilizando para el ajuste la ecuación (50). El proceso de ajuste se ha desarrollado en dos pasos. El primero ha consistido en la determinación de la resistencia a cortadura interlaminar (I.L.S.S.) y compresión a temperatura ambiente utilizando para ello probetas expuestas al ambiente del laboratorio, así como el valor de su  $T_g$  según el método de T.M.A. Una vez determinados estos valores, se calcula el valor de la propiedad para probetas secas y a temperatura ambiente (P.M.D.) a través de la ecuación (50), el cual es utilizado como valor de referencia. A continuación, y una vez conocido el valor de referencia, se utiliza la misma ecuación (50) para deter-

minar el valor de cualquier propiedad mecánica dependiente de la matriz a una temperatura dada con sólo conocer el valor de la  $T_g$  del material en una condición climática determinada.

Se han realizado dos predicciones teóricas de los valores de resistencia a compresión y cortadura interlaminar. La primera consiste en determinar para una humedad relativa dada ( $\phi$ ), el valor del contenido en humedad de la probeta a partir de la ecuación (35) puesto que son conocidos los parámetros  $a$  y  $b$  para cada material. Una vez calculado el valor de  $M_\infty$  para un valor de  $\phi$ , se determina la temperatura de transición vítrea utilizando la curva de ajuste del modelo de la entropía conformacional correspondiente a cada material. La segunda predicción se realiza a partir de los valores de  $T_g$  Y  $M_\infty$  de las probetas testigo introducidas en las cámaras junto con las probetas de ensayo mecánico, permitiendo de esta manera comprobar si la ecuación (50) realiza ajustes correctos.

### 3.5.1 MATERIAL 1 Cinta unidireccional F263/T300

**Resistencia a cortadura interlaminar** En primer lugar, se realizó el ensayo a  $70^\circ C$  y en probetas sin acondicionamiento previo (A.R.) obteniendo el valor indicado en la tabla 30, junto al cual, se incluye su correspondiente valor de  $T_g$ . Una vez realizado el ensayo, se secaron las probetas para conocer el contenido de agua que habían absorbido desde el momento de la fabri-

cación de los paneles hasta el ensayo de las probetas, encontrando un valor de 0.23%. A partir de estos valores, y utilizando el método anteriormente descrito, se ha calculado el valor de I.L.S.S. de probetas secas y a temperatura ambiente. Este valor es de 120.2 MPa y será utilizado como valor de referencia para el cálculo de los valores de I.L.S.S. teóricos. La tabla 30 resume los resultados de I.L.S.S. obtenidos a 70°C sobre probetas acondicionadas a 70°C/70%*H.R.*, 70°C/85%*H.R.* y 70°C/100%*H.R.* y obtenidos a 85°C sobre probetas acondicionadas a 70°C/85%*H.R.* Junto a estos datos se encuentran los valores teóricos de I.L.S.S. calculados, utilizando primero, los valores de  $T_g$  y  $M_\infty$  determinados para las probetas testigo y que también se incluyen en la tabla 30 (1) y segundo utilizando los valores de  $M_\infty$  y  $T_g$  calculados teóricamente según se ha descrito anteriormente. En el caso de 70°C/100%*H.R.* el valor de la  $T_g$  teórico, no se incluye debido a la predicción excesivamente baja que realiza el modelo.

La correlación entre datos teóricos y experimentales es muy buena, observando en general, como era de esperar, una caída del valor de I.L.S.S. según aumenta el contenido de humedad y la temperatura de ensayo, aunque para el caso de probetas acondicionadas a 70°C/70%*H.R.* y 70°C/85%*H.R.* se obtienen valores similares de  $T_g$  y, como consecuencia, valores similares de I.L.S.S. a 70°C a pesar de tener diferentes contenidos en agua. Este fenómeno, observado para la resina F263 y ya descrito en el apartado 3.3. donde se indicó que a partir de un valor de contenido en agua de 0.9% el valor de la  $T_g$  prácticamente se estabilizaba, parece indicar que en principio el valor de la resistencia a cortadura interlaminar está directamente relacionado con el valor de la  $T_g$  más que con el contenido en agua de la probeta, lo cual coincide

en esencia con la filosofía de la formulación de Chamis y col [54]. Los valores de I.L.S.S. calculados a partir de valores de  $T_g$  teóricos son también correctos hasta valores de  $M_t$  de 0.9%. A partir de este valor y dado que el modelo de la entropía conformacional no predice correctamente la estabilización de la  $T_g$  para los materiales 1 y 2 se obtienen valores de I.L.S.S. muy por debajo de los experimentales.

TEMPERATURA DE ENSAYO 70°C							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ (°C)	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.23	166	91.4	-	-	-	-
70°C/70%H.R.	0.90	121	76.6	78.0	0.90	120	77.5
70°C/85%H.R.	1.30	121	76.9	78.0	1.30	100	65.8
70°C/100%H.R.	1.96	111	69.5	73.0	1.77	-	-
TEMPERATURA DE ENSAYO 85°C							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ (°C)	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
70°C/85%H.R.	1.54	121	68.8	65.6	1.30	100	46.6

Tabla 30: Valores de I.L.S.S. para el *MATERIAL 1* en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_\infty$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_\infty$  calculados.

**Resistencia a compresión** Al igual que en la determinación de la resistencia a cortadura interlaminar, se calculó en primer lugar el valor de resistencia a compresión a 70°C y para probetas secas, obteniendo un valor de 1600 MPa. Este valor, se obtuvo a partir del dato incluido en la tabla 31 de resistencia a compresión a temperatura ambiente y sin acondicionamiento previo. Una vez obtenido el valor de referencia, se realizaron las medidas experimentales tanto de resistencia a compresión como de  $T_g$  y contenido en agua, para a continuación realizar el cálculo teórico por medio de la ecuación (50) obteniendo unos valores calculados por debajo de los experimentales especialmente a una temperatura de ensayo de 85°C.

TEMPERATURA DE ENSAYO 70°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.48	140	1131	-	-	-	-
70°C/70%H.R.	0.79	124	1196	1056	0.90	120	1033
70°C/85%H.R.	1.33	121	1074	1039	1.30	100	876
70°C/100%H.R.	1.91	111	1031	972	1.77	-	-
TEMPERATURA DE ENSAYO 85°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
70°C/85%H.R.	1.51	121	1172	873	1.30	100	620

Tabla 31: Valores de resistencia a compresión (R.C.) para el *MATERIAL 1* en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_{\infty}$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_{\infty}$  calculados.

**Resistencia a tracción** La tabla 32 recoge los valores de resistencia y módulo de tracción determinados en probetas acondicionadas a 70°C/70%H.R. y probetas sin acondicionar y ensayadas a temperatura ambiente (T.A.) y 70°C. A diferencia del caso de I.L.S.S. y resistencia a compresión que eran propiedades donde la matriz tenía un papel predominante, en el caso de la resistencia a tracción, el valor obtenido es directamente proporcional al valor de resistencia de la fibra y al volumen de fibra dentro del laminado y por tanto la matriz tiene un papel de aglomerante sin influir prácticamente en los valores medidos de resistencia y módulo. Evidentemente, la formulación de Chamis y col. [54] no es aplicable en este caso, puesto que los parámetros que controlan la disminución de los valores a predecir, son la  $T_g$  de la resina y la temperatura de ensayo, los cuales no influyen en principio sobre una propiedad dependiente de la fibra.

COND. CLIM.	T. ENS. (°C)	RESISTENCIA (MPa)	MODULO (GPa)
A.R.	T.A.	1476	125.5
A.R.	70	1523	125.5
70°C/70%H.R.	70	1496	133.0

Tabla 32: Valores de resistencia a tracción y módulo para el *MATERIAL 1* en función de su contenido en humedad

### 3.5.2 *MATERIAL 2 Tejido Plano F263/T300*

**Resistencia a cortadura interlaminar** Al igual que para el material 1 se procedió en primer lugar a la determinación del valor de I.L.S.S. a 70°C y de la  $T_g$  por T.M.A. y en probetas sin acondicionamiento previo, valores que se incluyen en la tabla 33. A partir de estos valores, se determinó la resistencia a cortadura interlaminar de referencia obteniendo un valor de 108.4 MPa. Una vez calculado este valor teórico, se procedió al ensayo a 70°C de probetas previamente acondicionadas a 70°C/70%H.R., 70°C/85%H.R. y 70°C/100%H.R. y al ensayo a 85°C sobre probetas acondicionadas a 70°C/85%H.R. obteniendo los valores incluidos en la tabla 33. En esta tabla se incluyen junto con estos datos, los valores de I.L.S.S. teóricos calculados utilizando los datos de  $T_g$  medidos en las probetas testigo y los valores de I.L.S.S. teóricos determinados a partir de datos de  $T_g$  calculados. De nuevo se vuelve a obtener una disminución de la resistencia a cortadura interlaminar según aumenta la temperatura de ensayo o disminuye la  $T_g$  del material por efecto del aumento de su contenido

en agua. La correlación entre datos experimentales y calculados a partir de valores de  $T_g$  de las probetas testigo es correcta para una temperatura de  $70^\circ C$  obteniendo de nuevo para probetas ensayadas a  $85^\circ C$  una predicción inferior al dato real de I.L.S.S. obtenido. Sin embargo, los valores de I.L.S.S. calculados a partir de valores de  $T_g$  teóricos son, en todos los casos, muy conservativos en relación con los valores de resistencia a cortadura interlaminar experimentales.

TEMPERATURA DE ENSAYO $70^\circ C$							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ ( $^\circ C$ )	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ ( $^\circ C$ ) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.32	137	75.8	-	-	-	-
$70^\circ C/70\% H.R.$	1.24	102	61.7	60.7	1.13	98	57.9
$70^\circ C/85\% H.R.$	1.37	101	62.6	60.0	1.50	84	44.3
$70^\circ C/100\% H.R.$	2.14	101	52.3	60.0	1.91	-	-
TEMPERATURA DE ENSAYO $85^\circ C$							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ ( $^\circ C$ )	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ ( $^\circ C$ ) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
$70^\circ C/85\% H.R.$	1.64	101	56.8	43.1	1.50	84	-

Tabla 33: Valores de I.L.S.S. para el *MATERIAL 2* en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_\infty$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_\infty$  calculados.

**Resistencia a compresión** Una vez determinado el valor de resistencia a compresión de referencia y para el que se obtiene un valor de  $1087 MPa$  se procedió a la determinación experimental de valores de  $T_g$  y valores de resistencia a compresión a  $70^\circ C$  y  $85^\circ C$  de probetas acondicionadas, así como a su ajuste teórico. La tabla 34 resume estos datos, siendo especialmente reseñable la predicción excesivamente baja del valor de resistencia a compresión a  $85^\circ C$  sobre probetas acondicionadas a  $70^\circ C/85\% H.R.$ , aunque hay que considerar igualmente, que el valor de resistencia a compresión obtenido experimentalmente en estas condiciones es excesivamente elevado en comparación con los valores correspondientes a  $70^\circ C$ .

TEMPERATURA DE ENSAYO 70°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.32	137	760	-	-	-	-
70°C/70%H.R.	1.09	103	601	615	1.13	98	581
70°C/85%H.R.	-	-	-	-	1.50	84	444
70°C/100%H.R.	2.14	101	608	602	1.91	-	-
TEMPERATURA DE ENSAYO 85°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
70°C/85%H.R.	1.64	101	717	433	1.50	84	-

Tabla 34: Valores de resistencia a compresión (R.C.) para el *MATERIAL 2* en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_{\infty}$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_{\infty}$  calculados.

**Resistencia a tracción** Los valores de resistencia y módulo a tracción se resumen en la tabla 35 para probetas acondicionadas y sin acondicionar. Dado que la resistencia a tracción es una propiedad donde se mide principalmente la resistencia de la fibra, no deberían existir variaciones importantes con la temperatura de ensayo o el contenido de agua, aunque para el caso del material 2 sí se puede observar una variación significativa del valor de la resistencia para probetas acondicionadas que puede ser debida principalmente a la especial morfología del tejido y al método de impregnación de la resina.

COND. CLIM.	T. ENS. (°C)	RESISTENCIA (MPa)	MODULO (GPa)
A.R.	T.A.	612	59.0
A.R.	70	617	55.5
70°C/70%H.R.	70	538	59.5

Tabla 35: Valores de resistencia a tracción y módulo para el *MATERIAL 2* en función de su contenido en humedad

### 3.5.3 MATERIAL 3 Cinta unidireccional 8552/AS4

**Resistencia a cortadura interlaminar** Una vez calculado el valor de I.L.S.S. de referencia para probetas secas y a temperatura ambiente, para el que se obtiene un valor de 134 MPa, se ha procedido a la determinación experimental y teórica de valores de I.L.S.S. correspondientes a probetas acondicionadas como se ha indicado anteriormente, a partir, primero, de los datos experimentales de  $T_g$  obtenidos de las probetas testigo utilizadas para la monitorización del acondicionamiento de probetas de ensayo introducidas en cámara climática y segundo usando los valores de  $T_g$  calculados a partir de las curvas de ajuste. La tabla 36 incluye tanto valores teóricos como experimentales con una excelente correlación en general entre ellos.

TEMPERATURA DE ENSAYO 70°C							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ (°C)	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.16	187	105.9	-	-	-	-
70°C/70%H.R.	0.92	139	87.7	94.3	0.94	141	95.1
70°C/85%H.R.	1.13	135	88.6	92.9	1.22	129	90.6
70°C/100%H.R.	1.63	113	81.7	82.6	1.52	118	85.5
TEMPERATURA DE ENSAYO 85°C							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ (°C)	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
70°C/85%H.R.	1.32	131	82.8	62.7	1.22	129	78.3

Tabla 36: Valores de I.L.S.S. para el MATERIAL 3 en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_\infty$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_\infty$  calculados.

**Resistencia a compresión** Se ha determinado el valor de referencia de resistencia a compresión a temperatura ambiente y para probetas secas obteniendo un valor de 1807 MPa. La tabla 37 incluye los valores teóricos cal-

culados a partir de este valor, junto con los resultados experimentales correspondientes, con una excelente correlación en los ensayos realizados a 70°C, obteniendo sin embargo, predicciones muy conservativas para el caso de 85°C.

TEMPERATURA DE ENSAYO 70°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.39	162	1361	-	-	-	-
70°C/70%H.R.	0.92	139	1306	1277	0.94	141	1282
70°C/85%H.R.	1.00	135	1208	1254	1.22	129	1222
70°C/100%H.R.	1.60	113	1256	1114	1.52	118	1152
TEMPERATURA DE ENSAYO 85°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
70°C/85%H.R.	1.32	131	1337	1070	1.22	129	1055

Tabla 37: Valores de resistencia a compresión (R.C.) para el *MATERIAL 3* en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_{\infty}$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_{\infty}$  calculados.

**Resistencia a tracción** La tabla 38 recoge los resultados de resistencia y módulo a tracción para probetas acondicionadas y sin acondicionar.

COND. CLIM.	T. ENS. (°C)	RESISTENCIA (MPa)	MODULO (GPa)
A.R.	T.A.	1998	139
70°C/70%H.R.	70	1820	140

Tabla 38: Valores de resistencia a tracción y módulo para el *MATERIAL 3* en función de su contenido en humedad

### 3.5.4 MATERIAL 4 Tejido Plano 8552/AS4

**Resistencia a cortadura interlaminar** El valor de referencia para I.L.S.S. en probetas secas a temperatura ambiente ha resultado ser 88.7 MPa. La tabla 39 incluye los datos experimentales y teóricos de ajuste calculados a partir del valor anterior y datos de  $T_g$  determinados para cada condición climática. Estos datos muestran en general una excelente correlación incluso para el valor de la resistencia a cortadura interlaminar determinada a 85°C.

TEMPERATURA DE ENSAYO 70°C							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ (°C)	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.12	196	71.7	-	-	-	-
70°C/70%H.R.	1.31	127	62.5	59.4	1.14	137	62.0
70°C/85%H.R.	1.45	119	59.1	56.9	1.39	129	60.0
70°C/100%H.R.	1.89	110	53.0	53.5	1.64	119	56.9
TEMPERATURA DE ENSAYO 85°C							
COND. CLIM.	$M_\infty$ (%)	$T_g$ (°C)	I.L.S.S. EXP. (MPa)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (1)	$M_\infty$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	I.L.S.S. TEO. (MPa) (2)
70°C/85%H.R.	1.55	115	53.5	45.2	1.39	129	51.8

Tabla 39: Valores de I.L.S.S. para el MATERIAL 4 en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_\infty$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_\infty$  calculados.

**Resistencia a compresión** Se ha calculado el valor de referencia de resistencia a compresión obteniendo un valor de 958.2 MPa. Utilizando este valor, se han calculado los valores teóricos incluidos en la tabla 40. A diferencia del resto de materiales y propiedades, se observa en este caso que para altos contenidos de humedad el valor experimental es inferior al que predice el método de Chamis y col. [54] debido posiblemente a una caída muy brusca

de la resistencia a compresión para este material, caída que no se produce en otros tejidos planos como en el caso del material 2. Esta disminución de propiedades se puede deber, en principio, al método de impregnación de la resina por fundido en caliente que hace que en las zonas de cruce de la trama y urdimbre del tejido, haya una zona con especial dificultad de impregnación y que por tanto al tener menor contenido de resina provoque un fallo prematuro del material, especialmente en ensayos de resistencia a compresión.

TEMPERATURA DE ENSAYO 70°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
A.R.	0.12	196	768	-	-	-	-
70°C/70%H.R.	1.31	127	604	642	1.14	137	670
70°C/85%H.R.	1.43	120	595	618	1.39	129	648
70°C/100%H.R.	1.89	110	482	578	1.64	119	614
TEMPERATURA DE ENSAYO 85°C							
COND. CLIM.	$M_{\infty}$ (%)	$T_g$ (°C)	R.C. EXP. (MPa)	R.C. TEO. (MPa) (1)	$M_{\infty}$ (%) (2)	$T_g$ (°C) (2)	R.C. TEO. (MPa) (2)
70°C/85%H.R.	1.55	115	513	484	1.39	129	560

Tabla 40: Valores de resistencia a compresión (R.C.) para el MATERIAL 4 en función de su contenido en humedad. (1) Valores teóricos obtenidos a partir de valores experimentales de  $T_g$  y  $M_{\infty}$ . (2) Valores teóricos obtenidos a partir de valores de  $T_g$  y  $M_{\infty}$  calculados.

**Resistencia a tracción** La tabla 41 recoge los resultados de resistencia y módulo a tracción de probetas acondicionadas y sin acondicionar, obteniendo valores superiores tanto de resistencia como de módulo a los del material 2.

COND. CLIM.	T. ENS. (°C)	RESISTENCIA (MPa)	MODULO (GPa)
A.R.	T.A.	735	61.5
70°C/70%H.R.	70	700	62.2

Tabla 41: Valores de resistencia a tracción y módulo para el MATERIAL 4 en función de su contenido en humedad

### 3.5.5 Discusión

A partir de los datos de resistencia a cortadura interlaminar, compresión y resistencia y módulo a tracción realizados para los cuatro materiales en probetas acondicionadas y sin acondicionar se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- Los valores de I.L.S.S. y resistencia a compresión disminuyen progresivamente a medida que disminuye la  $T_g$  del material, al ir aumentando el agua absorbida por el mismo. Esta disminución, se manifiesta más claramente al aumentar la temperatura de ensayo. En los casos en los que según va aumentando el contenido en agua de las probetas al introducir las mismas en atmósferas con mayor contenido en humedad, no se observa sin embargo una disminución significativa de la  $T_g$  del material, los valores de las propiedades mecánicas dependientes de la matriz se mantienen, lo que indica, que la variación de estas propiedades es función de la  $T_g$  del material más que de su contenido en agua tal y como Chamis y col. [54] proponen en la expresión (50). La variación por tanto de cualquier propiedad mecánica no parece ser función directa de la cantidad de agua absorbida sino del efecto que ésta produce sobre la matriz orgánica del material compuesto y que se puede evaluar cuantitativamente a través de la medida de la  $T_g$  del material.
- El modelo de Chamis y col. [54] no incluye en su formulación ningún término específico que tenga en cuenta el efecto que el agua produce sobre

la interfase fibra-resina, por lo que si se produce una cierta degradación de esta interfase, o bien, microagrietamiento de la propia matriz polimérica, esto no podrá ser tenido en cuenta por el modelo, el cual realizará predicciones demasiado optimistas de los valores de propiedades mecánicas a obtener, como de hecho así ocurre, especialmente en el caso de los materiales 2 y 4.

- El efecto del agua absorbida es en general más importante sobre los tejidos planos que sobre las cintas unidireccionales, debido tal y como ya se ha indicado con anterioridad, principalmente a la morfología de los tejidos y a la dificultad de preimpregnación de los mismos especialmente en el caso del material 4.
- La correlación entre datos experimentales y datos calculados teóricamente utilizando la ecuación (50) en la que se introduce el valor de la  $T_g$  medido para probetas testigo y el valor de la misma propiedad mecánica pero para probetas secas y ensayadas a T. A. calculado previamente, es en general muy buena hasta una temperatura de ensayo de  $70^{\circ}C$ , realizando a partir de este momento en general predicciones demasiado conservativas del valor de I.L.S.S. o resistencia a compresión. Este hecho, es especialmente significativo según el valor de la  $T_g$  del material se acerca a la temperatura de ensayo.
- Los valores de resistencia y módulo a tracción en la dirección  $0^{\circ}$  no se ven prácticamente afectados por la absorción de agua en el material como era de esperar, dado que es una propiedad en la que la fibra tiene un papel predominante.

- Se ha puesto a punto un método para el cálculo de propiedades mecánicas dependientes de la matriz para probetas acondicionadas en una humedad relativa del ambiente dada. El método en esencia consiste en lo siguiente:
  - Utilizando la ecuación (35) se calcula el valor de  $M_{\infty}$  correspondiente al material y humedad relativa deseada.
  - A partir del valor de contenido en agua, se calcula su valor correspondiente de  $T_g$  utilizando las curvas de ajuste del modelo de la entropía conformacional.
  - Una vez calculada la  $T_g$  se selecciona la temperatura de ensayo y se aplica la ecuación (50)

Las predicciones teóricas de los valores de I.L.S.S. y resistencia a compresión realizadas con este procedimiento, son en general correctas con la excepción de los materiales 1 y 2. En estos materiales, preimpregnados con la resina F263, la ecuación (50) calcula valores por debajo de los experimentales a partir de un contenido en agua determinado, debido a que el modelo de la entropía conformacional predice una disminución progresiva y continua de la  $T_g$  para estos materiales, obteniendo experimentalmente, sin embargo, una estabilización de la temperatura de transición vítrea.

## 4 CONCLUSIONES

1. De los dos modelos de difusión estudiados en el presente trabajo, se ha comprobado experimentalmente, que es el modelo de difusión en dos fases el que reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales de absorción de humedad para la resina F263, pudiendo utilizar desde el punto de vista matemático para describir el comportamiento de la resina 8552, tanto el modelo de difusión en una fase como el modelo de difusión en dos fases, seleccionando el primero de ellos, debido a su mayor sencillez y a la falta de consistencia de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  determinados para los distintos materiales en los que entra a formar parte la resina 8552.
2. Se ha calculado para la resina F263, que aproximadamente el 60% de las moléculas de agua en equilibrio están en el material en la fase de libre difusión. Este resultado es coherente con las curvas de variación de la  $T_g$  determinadas tanto por el método de T.M.A. como D.M.A. en las que se observa experimentalmente la disminución de la  $T_g$  hasta un valor dado de  $M_l$ , manteniéndose prácticamente constante a partir de este momento a pesar de que el contenido en agua aumente en el material.
3. Dado que se ha determinado que el modelo de difusión en dos fases es correcto para describir el proceso de absorción y difusión de humedad, tanto para la resina neta F263 como para la cinta y el tejido preimpregnados con esta resina, hay que descartar la suposición realizada por Gurtin

y Yatomi [34], en el sentido de relacionar estas fases con la resina que rodea las fibras y con el resto de la matriz, debiendo pensar por tanto, que estas dos fases están relacionadas con una zona de matriz continua y otra zona con heterogeneidades producidas por la formulación de la resina F263 en la que entra a formar parte como catalizador trifluoruro de boro.

4. Los coeficientes de difusión obtenidos utilizando los modelos de difusión en una o dos fases, varían con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius para los cuatro materiales estudiados, no encontrándose sin embargo ninguna pauta de variación de los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  con la temperatura.
5. La variación de  $M_\infty$  con respecto a  $\phi$  se ajusta en todos los materiales a la ecuación (35), lo cual permite establecer predicciones del valor de  $M_\infty$  para cualquier condición climática.
6. El estudio teórico del proceso de absorción y difusión de agua para las dos resinas, ajusta correctamente los datos experimentales hasta una temperatura de  $70^\circ C$ . A temperaturas más altas que ésta, se puede obtener valores de  $M_\infty$  superiores a los esperados debido al microagrietamiento de la resina, principalmente en la interfase fibra-resina. Una anomalía similar, puede ocurrir cuando los ensayos de absorción de agua se realizan por inmersión en agua destilada.
7. Las fibras de carbono utilizadas para la fabricación de los materiales compuestos estudiados con excepción del material 3 tienen un recubrimiento

orgánico consistente en un 1 % de resina epoxídica. A pesar de este hecho, que puede crear interfases fibra-resina diferentes, no se ha observado ni en los estudios de absorción de agua ni en los análisis dinamomecánicos ninguna diferencia significativa entre los cuatro materiales.

8. Los valores experimentales de la temperatura de transición vítrea determinados por el procedimiento de T.M.A. son en general, para todos los materiales y en todas las condiciones climáticas, más bajos que los *determinados por el método de D.M.A.*
9. La disminución de la  $T_g$  debido al incremento de  $M_t$  es un proceso reversible en el caso de los materiales preimpregnados con resina 8552, siendo sin embargo parcialmente irreversible para los materiales preimpregnados con resina F263, debido a la dificultad en la desorción de las moléculas de agua unidas a la fase de difusión restringida.
10. Se han obtenido curvas experimentales de la variación de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en agua del material, ajustando teóricamente las mismas a partir de la teoría del volumen libre de acuerdo con la expresión (38) desarrollada por Kelley y Bueche. Los resultados obtenidos son, en general, poco satisfactorios.
11. Utilizando los mismos datos de variación de  $T_g$  en función de  $M_t$  se ha procedido igualmente a su ajuste a través de la teoría de la entropía conformacional (ecuación (37)), encontrando un ajuste correcto para los materiales 3 y 4 (resina 8552). En el caso de los materiales 1 y 2 el modelo predice correctamente la variación de los valores de  $T_g$  de ambos

materiales, hasta un contenido de humedad del 0.9 % para el material 1 y del 1.15 % para el material 2. A partir de estos valores de  $M_t$  se produce una estabilización de la  $T_g$  que, sin embargo, el modelo de la entropía conformacional no es capaz de predecir.

12. Se ha determinado para todos los materiales la equivalencia en el efecto que produce sobre las propiedades dinamomecánicas el agua absorbida y la temperatura de ensayo, pudiendo obtener relaciones empíricas del tipo:

$$T_o = C_1 M_t + C_2 \quad (59)$$

13. La disminución de los valores de  $G'$  por efecto de la temperatura o la humedad, es muy superior para los materiales preimpregnados con resina F263 (materiales 1 y 2), afectando por tanto a las propiedades a largo plazo de los materiales de una forma mucho más significativa que para el caso de los materiales preimpregnados con resina 8552.
14. La bajada de las propiedades mecánicas en los materiales, por efecto del agua absorbida, es mucho más importante en el caso de los tejidos planos que en el de las cintas unidireccionales.
15. Los valores de resistencia y módulo a tracción en la dirección  $0^\circ$  no se ven prácticamente afectados por el agua absorbida.
16. Se han realizado predicciones teóricas de la variación de propiedades mecánicas dependientes de la matriz en función del contenido en agua, a través del efecto que este agua produce sobre la temperatura de transición vítrea de la matriz, utilizando la ecuación (50) desarrollada por

Chamis y col. [54]. Los resultados obtenidos muestran unos ajustes correctos, en general, especialmente hasta una temperatura de ensayo de  $70^{\circ}C$ , pudiendo de esta forma calcular el valor de una propiedad mecánica para un material que ha sido previamente introducido en una cámara climática con una humedad relativa dada o bien en unas condiciones climáticas equivalentes a través del procedimiento desarrollado en este trabajo.

## Referencias

- [1] Anglin J.M. *1987 Composites A.S.M. International Engineered Materials Handbook Volume 1*
- [2] Lubin G. *1983 Handbook of Composites SPE Van Nostrand Reinhold Company*
- [3] Chou T.W., Mccullough R.L. and Byron P.R. *1986 Investigación y ciencia. Diciembre 159-169*
- [4] Wehrenberg R.H. *1980 II Materials Engineering. January*
- [5] Barrio A., Rodríguez F. y Sánchez J. *1990 Sampe Journal 26 1*
- [6] Navas G. Petetin J.P. *1987 Sampe European Chapter*
- [7] Reinhart J.T. and Clements L.L. *1987 Composites A.S.M. International Engineered Materials Handbook Volume 1*
- [8] Steinberg M.A. *1986 Investigación y Ciencia. Diciembre 35-42*
- [9] Kam C.Y. and Walker J.V. *1987 Toughened Composites ASTM STP 937*
- [10] Griffin C.F. *1987 Toughened Composites ASTM STP 937*
- [11] Boll D.J., Bascom W.D., Weidner J.C. and Murri W.J. *1986 J. Mat. Sci. 21 2667-2677*
- [12] Lagace P.A. *1986 31st Int. Sampe Symp.*
- [13] Recker H.G. *1989 34th Sampe symp.*
- [14] Yee A.F. *1987 Toughened Composites ASTM STP 937*

- [15] Gosnell C.Y. *Composites A.S.M. International Engineered Materials Handbook Volume 1*
- [16] Brown A.S. *1990 Aerospace America January 28-33*
- [17] Lynch T. *1989 Sampe J. 25 1*
- [18] Van Veggel L., Bos G.D. and Vuil H.A. *1985 SAMPE paper 17*
- [19] Collings T.A. and Copley S.M. *1983 Composites 14 180-188*
- [20] Sharples T. *1983 Composites 14 101-106*
- [21] Rouchon J. *1990 17th International Council of the Aeronautical Science*
- [22] Kaelble D.H. *1983 CAD/CAM Handbook for Polymer Composite Reliability Vol I*
- [23] Sewell T.A. *1983 ASTM STP 797*
- [24] Hinrichs R.J. *1983 ASTM STP 797*
- [25] Duke J.C. *1983 ASTM STP 797*
- [26] De Iasi R. and Whiteside J. B. *1978 Advanced Composite Materials- Environmental Effects. ASTM STP 658*
- [27] Shirrell C.D. *1978 Advanced Composite Materials- Environmental Effects. ASTM STP 658*
- [28] Carter H.G., Kibler K.G. and Reynolds J.D. *1978 Advanced Composite Materials-Environmental Effects. ASTM STP 658*

- [29] Hahn H.T. and Kim R.Y. 1978 *Advanced Composite Materials- Environmental Effects*. ASTM STP 658
- [30] Shen C.H. and Springer G.S. 1976 *J. Composite Mat.* 10 2-20
- [31] Springer G.S. 1981 *Environmental Effects on Composite Materials*. Capítulo 13 Technomic Wesport, C.T.
- [32] Tenney D.R. and Unnam J. 1978 *J. Aircraft* 15 148-154
- [33] Komorowski J.P. and Beland S. 1986 *Can. Aeronautics and Space J.* 32 218-26
- [34] Gurtin M.E. and Yatomi C. 1979 *J. Composite Mat.* 13 126-130
- [35] Carter H.G. and Kibler K.G. 1978 *J. Composite Mat.* 12 113-131
- [36] Whitney J.M. and Browning C.E. 1978 *Advanced Composite Materials- Environmental Effects*. ASTM STP 658
- [37] Dewas J.N. 1982 *Jornadas Nacionales de Composites (A.M.A.C.)*
- [38] Dewas J.N. and Favre J.P. 1985 *ONERA T.P.* 1985-78
- [39] Bonniau P. and Bunsell A.R. 1981 *J. Composite Mat.* 15 272-293
- [40] Jost W. 1960 *Diffusion in solids, liquids and gases*. Academic Press
- [41] Browning C.E. 1977 *AFML-TR-76-153*
- [42] Mckague E.L., Halkias J.E. and Reynolds J.D. 1975 *J. Composite Mat.* 9 2.

- [43] Lous A.C., Springer G.S., Sanders B.A. and Tung R.W. 1980 *J. Composite Mat.* 14 142-153
- [44] Adamson M.J. 1980 *J. Mat. Sci.* 15 1736-1745
- [45] Hiel C.C. and Adamson, M.J. *NASA A86-34650*
- [46] Ewell R.H. 1938 *J. Appl. Phys.* 9 252-269
- [47] Crank J. and Park G.S. 1968 *Diffusion in Polymers*. Academic Press. London and New York
- [48] Springer G.S. 1981 *Environmental Effects on Composite Materials*. Chapter 13. Technomic Wesport, C.T.
- [49] Collings T.A. 1986 *Composites* 17 33-41
- [50] Mckague L. 1978 *Advanced Composite Materials- Environmental Effects* ASTM STP 658
- [51] Morgan R.J. and Mones E.T. 1979 *Proceedings of the 11th National SAMPE Technical Conference*. November 13-15
- [52] Apicella A., Nicolais L., Carfagna C. and Notaristefani C. 1982 *Proceedings of the 27th International SAMPE Symposium*. May 4-6
- [53] Mijovic J. and Lin K.F. 1985 *J. Appl. Polym. Sci.* 30 2527-2549
- [54] Chamis C.C., Lark R.F. and Synclair J.H. 1978 *Advanced Composite Materials-Environmental Effects* ASTM STP 658
- [55] Tager A. 1978 *Physical Chemistry of Polymers*

- [56] Coucheman P.R. and Karasz F.E. 1978 *Macromolecules* 11 117-119
- [57] Ellis T.S. and Karasz F.E. 1984 *Polymer* 25 664-669
- [58] Ellis T.S. and Karasz F.E. 1983 *Am. Chem. Soc. Org. Coatings, Appl. Polym. Sci. Proc.* 48 721
- [59] Carter H.G. and Kibler K.G. 1977 *J. Composite Mat.* 11 265-275
- [60] Fox T.G. and Flory P.G. 1950 *J. Appl. Phys.* 21 581
- [61] Williams M.L., Landel R.F. and Ferry J.A. 1955 *J. Am. Chem. Soc.* 77 3701-3707
- [62] Kelley F.N. and Bueche F. 1961 *J. Polym. Sci.* 50 549-556
- [63] Mckague L.E., Reynolds J.D. and Halkins S.E. 1978 *J. Appl. Polym. Sci.* 22 1643-1654
- [64] Gupta V.B., Drzal L.T. and Rich M.J. 1985 *J. Appl. Polym. Sci.* 30 4467-4493
- [65] Gupta V. D., Drzal L.T., Lee C.Y. and Rich M.J. 1983 *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 24 5-6
- [66] Brand J. and Kainecke J. 1985 *Progress in Advanced Materials and Processes: Durability, Reliability and Quality Control*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam pp.255-264
- [67] Diamont Y., Maron G. and Broutman L.J. 1981 *J. Appl. Polym. Sci.* 26 3015
- [68] Roy P. and Karasz F.E. 1980 *Polym. Eng Sci.* 20 315-319

- [69] Cohn D. and Marom G. 1983 *Polymer* 24 223-228
- [70] Mijovic J. and Lin K.F. 1984 *Polymers Blends and Composites in Multiphase Systems* Advanced in Chemistry Series 206 *Am. Chem. Soc. Washington, D.C.* 332-336
- [71] Lau C.H., Hodd K.A. and Wright W.W. 1985 *Proceedings of the 17th National SAMPE Technical Conference* 179-189
- [72] Tang J. and Springer G.S. 1988 *J. Composite Mat.* 22 2-14
- [73] Nielsen L.E. 1969 *J. Macromol. Sci.* C3 69-103
- [74] Nielsen L.E. 1974 *Mechanical Properties of Polymers and Composites.* Marcel Dekker N.Y. Vol 1
- [75] Boll D.J., Kascom K.D. and Motiee B. 1985 *Composites Science and Technology* 24 253-273
- [76] Koo M.S.W. and Piggott M.R. 1987 *J. Composite Tech. Res.* 9 162-166
- [77] Antoon M.K. and Koenig J.L. 1980 *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.,* C19(1) 135
- [78] Burton B.L. 1986 *Proceedings of the 18th International SAMPE Technical Conference October 7-9, 1986* 124-134
- [79] Peyser P. and Bascom W.D. 1981 *J. Mat. Sci.* 16 75-83
- [80] Illinger J.L. and Sprouse J.F. 1978 *Am. Chem. Soc. Org. Coatings Plast. Chem. (175th ACS meetings)* 38 497

- [81] Netravali A.N., Fornes R.E., Gilbert R.D. and Memory J.D. 1985 *J. Appl. Polym. Sci.* 30 1573-1578
- [82] Documento C.A.S.A. A-320-100 00 D 029 G 001/C1S
- [83] Sichina W.J. *Dupont Instruments* T.A.-99
- [84] Tobolsky A.V. *Properties and structure of Polymers* 1960. John Wiley and Sons. New York
- [85] Ferry J.D. 1961 *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley and Sons. New York
- [86] Hou T.H., Jensen B.J. and Bai J.M. 1989 *High Performance Polymers Vol.1 1*
- [87] Niederstadt G. and Klinger G. *IB-131-86/27 DFVLR Institute*
- [88] Crossman F.W., Mauri R.E. and Warren W. J. 1978 *Advanced Composite Materials-Environmental Effects* ASTM STP 658
- [89] Morton J. Keller S. and Bishop S.M. 1988 *J. Comp. Mat.* 22 657-673
- [90] Pritchard G. and Speake S.D. 1987 *Composites* 18 3 227-232
- [91] Cook T.S. and Walrath D.E. 1977 *AFOSR-TR* 77-1312
- [92] Barker A.J. and Balasundarum 1987 *Composites* 18 3 217-226
- [93] Datos no publicados
- [94] MIL-HDBK-17C

- [95] Dominguez F.S. 1987 *A.S.M. International Engineered Materials Handbook* VOLUME 1
- [96] Tse-Hao Ko. 1991 *SAMPE QUARTERLY* 22 2
- [97] Mones E.T., Walkup C.M., Happe J.A. and Morgan R.J. 1982 *14th National Sampe Tech. Conf.* 12-14
- [98] *A.S.T.M.-D 695*
- [99] Murayama T. 1978 *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*. Elsevier Scientific Publishing Company.
- [100] *A.S.T.M. E-698*
- [101] A.E.C.M.A. *Grupo de trabajo sobre absorción de agua en materiales compuestos*. Discusión interna.
- [102] prEN 3615
- [103] Avena A. and Bunsell A.R. 1988 *Composites* 19 355-357
- [104] Pintado J.M. 1990 *10s Jornadas de Plásticos Reforzados/ Composites*
- [105] Lazcano S., Rodríguez A., Sánchez A., Sánchez J. and Alary J. 1990 *17th Int. Council of the Aeronautical Sci.*
- [106] Plueddeman E.P. 1974 *Interfaces in Polymer Matrix Composites*. Academic Press
- [107] Marom Y.D. and Broutman L.J. 1981 *J. Appl. Pol. Sci.* 26 3015-3025