

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



**INFLUENCIA DE LA ETAPA DE CURADO A BAJA
TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO A
FRACTURA EN MODO II DE COMPOSITES
VINILESTER-BPA Y SU DURABILIDAD EN
CONDICIONES EXTREMAS DE TEMPERATURA**

**TESIS DOCTORAL
ALEJANDRO SÁNCHEZ BOLINCHES**

**DIRECTOR DE TESIS
FRANCISCO SEGOVIA LÓPEZ**

VALENCIA, FEBRERO, 2016

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**INFLUENCIA DE LA ETAPA DE CURADO A BAJA
TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO A
FRACTURA EN MODO II DE COMPOSITES
VINILESTER-BPA Y SU DURABILIDAD EN
CONDICIONES EXTREMAS DE TEMPERATURA**

TESIS PRESENTADA POR
ALEJANDRO SÁNCHEZ BOLINCHES

DIRECTOR DE TESIS
FRANCISCO SEGOVIA LÓPEZ

VALENCIA, FEBRERO, 2016

RESUMEN

El trabajo de investigación que conforma esta publicación se inscribe en el campo de los materiales compuestos de resina viniléster de segmento epoxy-bisfenol A (VEBA), reforzada con tejido de medio gramaje (450 g/m^2) en fibra de vidrio E, y configuración cuasi ortotrópica $0\text{-}90^\circ \pm 45^\circ$. El uso creciente de la resina viniléster viene dado por la combinación ventajosa de sus características mecánicas, químico-físicas, y económicas que la hace competitiva en algunas aplicaciones tecnológicas tradicionalmente reservadas para las resinas epoxy. La introducción de refuerzos de fibra de vidrio incrementa su aplicabilidad estructural a sectores no solamente de la ingeniería química, industrial, naval sino también de la construcción civil. Los fabricantes de resinas VE no aportan información sobre propiedades resistentes al agrietamiento interlaminar de compuestos, ni sobre otras tipologías de refuerzo diferentes a mat, ni de la durabilidad del material frente al fallo y colapso estructural por delaminación. Por otro lado, la fabricación en condiciones de bajo coste e infraestructura de producción no amortizable, o elaboración in situ con fines de reparación de desperfectos en instalaciones, donde no es factible un aporte energético suficiente para curado del compuesto, es otro aspecto no tratado por publicaciones de investigación en cuanto a la

influencia sobre las propiedades mecánicas alcanzadas por el compuesto. La presente publicación tiene como objetivos para el compuesto (VEBA/0-90°±45°)₄ caracterizar su comportamiento a fractura interlaminar por carga en Modo II, cuantificar la influencia de la temperatura de curado en las características de tenacidad a fractura del material compuesto, determinar el mecanismo de influencia de la temperatura de curado en la tenacidad del material en Modo II, y establecer la durabilidad del compuesto a la delaminación en Modo II para condiciones severas de exposición prolongada a alta temperatura (95 °C) y relación de la misma con respecto a la temperatura de la etapa de curado. La caracterización mecánica a flexión, cizalladura interlaminar, fractura interlaminar en modo II, y el estudio fractográfico, calorimétrico y termogravimétrico indican que el compuesto curado a bajas temperaturas (20 y 50 °C) tiene buenas características mecánicas, superiores a los compuestos con mat, y muy cercanas a los tafetán 0-90°. La temperatura de curado tiene influencia en el comportamiento contra la delaminación, y frente a la merma de éstas por exposición prolongada a alta temperatura. Resistencia a cizalladura y tenacidad a fractura interlaminar son las propiedades más sensibles. En estas condiciones de curado, la resina VEBA mantiene una buena resistencia a la degradación térmica. Curar a 50 °C hace factible la reparación o elaboración in situ.

ABSTRACT

The research represented by this thesis deals with bisphenol-A epoxy vinyl ester resin (VEBA) composite materials reinforced with E-fiberglass fabric of medium weight (450 g/m²) and quasi-orthotropic 0-90°/±45° configuration.

The increasing use of vinyl ester resin is due to the advantageous combination of their physical, chemical and mechanical characteristics, which makes it economic and competitive in certain technological applications traditionally reserved for epoxy resins. The use of glass fiber reinforcements extends its applicability as structural material not only in the fields of chemical, industrial and marine engineering but also in civil construction.

Manufacturers of VE resin do not provide the following information: interlaminar crack strength of composites, properties of reinforcements different from mat, durability of the material until structural failure and collapse due to delamination. On the other hand, low cost manufacturing and not amortizable production infrastructure, or producing a material in situ to repair any infrastructure damages where it is not feasible to supply sufficient energy for curing composite, which is another aspect not widely established by research publications

concerning the influence on the mechanical properties achieved by the composite.

The given thesis aims: to characterize the interlaminar mode II fracture behavior of the composite (VEBA/0-90°±45°)₄ cured at low temperature; quantify the influence of curing temperature on interlaminar mechanical characteristics; determine the mechanism of influence of curing temperature on the toughness in Mode II; establish durability of the composite during Mode II delamination in severe conditions of prolonged exposure to high temperature (95 °C) and also connections between durability and the temperature of curing.

The mechanical characterization: flexural, interlaminar shear and Mode II interlaminar fracture strengths and fractographic, calorimetric and thermogravimetric studies indicate that the composites cured at low temperatures (20 to 50 °C) have better mechanical properties than composites with mat, and very close to the 0-90° taffeta ones. The curing temperature influences the resistance against delamination and the loss of those mechanical properties by prolonged exposure to high temperature. Shear strength and interlaminar fracture toughness properties are the most sensitive mechanical characteristics. Even with low curing temperature, the resin VEBA maintains good resistance to prolonged thermal degradation. Curing at 50 °C makes possible low cost manufacturing and reparation in situ.

RESUM

El treball d'investigació que conforma esta tesi doctoral s'inscriu en el camp dels materials compostos de resina viniléster de segment epoxy-bisfenol A (VEBA) , reforçada amb teixit de mig gramatge (450 g/m²) en fibra de vidre E, i configuració quasi ortotrópica 0-90°±45°. L'ús creixent de la resina viniléster ve donat per la combinació avantatjosa de les seues característiques mecàniques, quimicofísiques, i econòmiques que la fa competitiva en algunes aplicacions tecnològiques tradicionalment reservades per a les resines epoxy. La introducció de reforços de fibra de vidre incrementa la seua aplicabilitat estructural a sectors no sols de l'enginyeria química, industrial, naval sinó també de la construcció civil.

Els fabricants de resines VEU no aporten informació sobre propietats resistents al clavillament interlaminar de compostos, ni sobre altres tipologies de reforç diferents de mat, ni de la durabilitat del material enfront de la fallada i col·lapse estructural per delaminación. D'altra banda, la fabricació en condicions de baix cost i infraestructura de producció no amortitzable, o elaboració in situ amb fins de reparació de desperfectes en instal·lacions, on no és factible una aportació energètica suficient per a curat del compost, és un altre aspecte

no tractat per publicacions d'investigació quant a la influència sobre les propietats mecàniques aconseguides per el compost (VEBA/0-90°±45°)₄ caracteritzar el seu comportament a fractura interlaminar per càrrega en Mode II, quantificar la influència de la temperatura de curat en les característiques de tenacitat a fractura del material compost, determinar el mecanisme d'influència de la temperatura de curat en la tenacitat del material en Mode II, i establir la durabilitat del compost a la delaminación en Mode II per a condicions severes d'exposició prolongada a alta temperatura (95 °C) i relació de la mateixa respecte a la temperatura de l'etapa de curat. La caracterització mecànica a flexió, cizalladura interlaminar, fractura interlaminar en mode II, i l'estudi fractogràfic, calorimètric i termogravimètric indiquen que el compost curat a baixes temperatures (20 i 50 °C) té bones característiques mecàniques, superiors als compostos amb mat, i molt pròximes als tafetà 0-90°. La temperatura de curat té influència en el comportament contra la delaminación, i enfront de la minva d'estes per exposició prolongada a alta temperatura. Resistència a cizalladura i tenacitat a fractura interlaminar són les propietats més sensibles. En estes condicions de curat, la resina VEBA manté una bona resistència a la degradació tèrmica. Curar a 50 °C fa factible la reparació o elaboració.

INDICE

1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Objetivos.	3
1.3. Aportaciones de la investigación.....	5
2. Panorama científico.	7
2.1. Polimerización del poliéster.	7
2.2. Resinas industriales de poliéster.....	13
2.2.1. Clasificación general.	13
2.2.2. Propiedades mecánicas del poliéster.	14
2.2.3. Resistencia al calor.....	17
2.2.4. Estabilidad química.	19
2.2.5. Propiedades eléctricas.	21
2.3. Curado de las resinas de poliéster.	23
2.4. Efecto del ambiente y la temperatura.	28
2.4.1. Ambientes de ensayos	28

2.4.2. Degradación en medio acuoso.....	29
2.4.3. Degradación en medio salino.	35
2.4.4. Degradación en medios alcalinos.	42
2.4.5. Degradación en medios ácidos.	44
2.4.6. Degradación en medios orgánicos.....	50
2.5. Características dinámicas.	52
2.6. Características a impacto.	54
2.7. Comportamiento a fractura.....	61
2.7.1. Efecto del agua.	61
2.7.2. Influencia de medios no acuosos.....	70
2.8. Resinas vinilester bisfenol-a (veba).....	76
3. Planificación de la investigación.	79
3.1. Programa experimental.....	79
3.2. Variables experimentales.....	84
3.2.1. El tratamiento de curado.	84
3.2.2. La degradación del compuesto.	85
4. Programa experimental.....	87

4.1. Material base.	87
4.1.1. Resinas.	87
4.1.2. Sistema de curado.....	88
4.1.3. Refuerzos.....	88
4.2. Material compuesto.	89
4.3. Ensayos mecánicos.	93
4.3.1. Ensayo de flexión.	93
4.3.2. Ensayo de cizalladura interlaminar.	95
4.3.3. Ensayo de fractura interlaminar en modo ii.	96
4.4. Ensayos físicos.	100
4.4.1. Determinación de la densidad.	100
4.4.2. Determinación del contenido de fibra.	101
4.4.3. Determinación de la porosidad.....	102
4.5. Microscopía electrónica.....	103
4.6. Calorimetría y termogravimetría.	104
4.7. Exposición térmica.	108
5. Resultados experimentales.	109

5.1. Influencia de la temperatura de curado.....	109
5.2. Exposición al ambiente extremo.	113
5.3. Estudio fractográfico.	119
5.4. Estudio calorimétrico.	125
5.5. Estudio termogravimétrico.	128
6. Conclusiones.....	133
6.1. Curado a baja temperatura.....	133
6.2. Comportamiento tenaz del compuesto.	134
6.3. Causas del envejecimiento	135
6.4. Implicaciones tecnológicas.....	135
7. Bibliografía.....	138

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. ANTECEDENTES.

Los materiales compuestos de resinas de poliéster reforzadas con fibra de vidrio de distinta morfología y composición ya se han incorporado como material de ingeniería en muchas aplicaciones industriales. En el sector agroquímico se usan para los depósitos cerrados para agua y disoluciones de fitosanitarios. En el deporte y ocio para columpios, toboganes, piscinas, barcas, piraguas, y habitáculos removibles. Los artículos de mobiliario se centran en lavabos, fregaderos, bañeras, platos de ducha. El sector del transporte implica piezas de interior y exterior para coches, máquinas y vagones de ferrocarril, ferrocarril metropolitano, tranvía urbano, caja contenedora y carlinga en camiones de transporte de mercancías perecederas, frontales delantero y trasero en autobuses de largo recorrido. La construcción naval utiliza estos materiales para barcos civiles y militares, cascos de velero y de barcos de pesca de bajo tonelaje. Productos reciclables como vidrio, papel, plástico son recogidos en contenedores callejeros parcial o totalmente construidos con piezas de poliéster y fibra de vidrio.

Muchas de estas aplicaciones se realizan con resinas de poliésteres ortoftálicos y fieltro de fibra de vidrio. Para aquellos

productos en contacto con agua se emplean resinas de poliéster isoftálico o viniléster como recubrimiento de espesor variable sobre una pieza conformada con resina ortoftálica.

El tipo de refuerzo en estos casos suele ser el de vidrio E en forma de fieltros (mat), velos superficiales (mat de muy bajo gramaje) y fibra cortada a partir de mechas de hilo continuo (roving discontinuo). De los métodos de fabricación, típicos para este tipo de piezas, podríamos destacar el de contacto a mano, proyección de fibra cortada por pistola, moldeo con transferencia de resina, en molde cerrado y con la preforma en fieltro.

A pesar de que los compuestos de poliéster con fibra de vidrio ya están firmemente situados en el mercado, la necesidad de investigaciones científicas de materiales de esta clase sigue al orden del día. Esto se debe, a las razones como:

- El uso creciente de la resina viniléster, perteneciente al grupo de los poliésteres insaturados. Todo ello por la combinación ventajosa de sus características mecánicas, químico-físicas y económicas que la hace competitiva en algunas aplicaciones tradicionales para las resinas epoxi.
- Necesidad y posibilidad de introducción de materiales compuestos de polímero reforzado con fibra de vidrio en un mercado tan extenso como es el de la construcción, civil y habitacional.

- La información que proporcionan los fabricantes de las resinas sobre las características de estas a menudo tiene carácter declarativo, carece de precisión necesaria y no representa todas las propiedades que se exigen por las industrias, ni aquellas morfologías estructuralmente más aventajadas.
- Por la demanda creciente del mercado hacia nuevos sectores, existen una variedad de condiciones ambientales y estados tensionales para las que es necesario establecer la fiabilidad y durabilidad del material; especialmente hacia el fallo y colapso estructural por deslaminación.

Entre los resultados de investigaciones científicas ya publicados se detectó la falta de caracterización de un caso de interés industrial de servicio del material compuesto viniléster-fibra de vidrio en estructuras expuestas a alta temperatura y en ambiente seco (alrededor de 90 °C), bajo tensiones variables de flexión durante largos intervalos de tiempo. En tales condiciones suelen encontrarse las tuberías y estructuras de instalaciones químicas, térmicas, entre otras. Tal tipo de tensiones exige de estos materiales resistencia y tenacidad a la deslaminación en modo II en condiciones de ambiente agresivo.

Tampoco se encontraron las indicaciones claras sobre la posibilidad de realización del curado de este material a baja temperatura. Este aspecto es importante desde dos puntos de

vista de la economía de producción, obviamente, y de la posibilidad de fabricación de material en el lugar de su utilización, lo que es especialmente importante para las grandes instalaciones y trabajos de mantenimiento y reparación. De este modo, resulta interesante e importante estudiar la respuesta del material al curado de temperatura baja, y a largo plazo.

1.2. OBJETIVOS.

Por todo ello, la presente memoria de tesis contiene los resultados de una investigación realizada de acuerdo a los objetivos siguientes:

- Caracterización del comportamiento a fractura interlaminar por carga en Modo II de los compuestos de resina viniléster-bisfenol A (VEBA) reforzada con tejido de fibra de vidrio y curados a baja temperatura.
- Estudio de la influencia de temperatura de curado en las características de tenacidad a fractura de este material compuesto.
- Determinación del mecanismo de influencia de la temperatura de curado en la tenacidad en Modo II.
- Estudio de la durabilidad del composite en términos de resistencia a la deslaminación en Modo II para condiciones severas de exposición prolongada a alta temperatura (95 °C)

y relación de la misma con relación a la temperatura de la etapa de curado.

1.3. APORTACIONES DE LA INVESTIGACIÓN.

La presente investigación nos ha permitido caracterizar y cuantificar la influencia de la etapa de curado realizada a bajas temperaturas en los indicadores de resistencia y de tenacidad a la deslaminación en un material compuesto de viniléster de segmento epoxi-bisfenol-A, y configuración cuasi ortotrópica ($0-90^\circ/\pm 45^\circ$). Se ha establecido que entre las propiedades mecánicas estáticas: la resistencia a deslaminación por cortadura o cizalladura, τ , es la más sensible al proceso de curado y al tiempo de degradación. Lo que permite considerarla como el indicador más representativo de los cambios en estructura molecular del material activados por temperatura y usarla como el indicador rápido de tales cambios. Conjuntamente con las variaciones que sufre el módulo elástico, también la tasa de relajación de energía por deformación se encuentra dentro de las características sensibles al envejecimiento.

Se ha detectado y cuantificado la influencia del curado en la resistencia a la degradación por exposición prolongada a alta temperatura, para una resina VEBA de la que se manifiesta resistente a la temperatura. Con ello también se ha establecido el

efecto de la etapa de curado en los índices tenaces y resistentes que cualifican la durabilidad o susceptibilidad a la degradación por efectos térmicos. Se ha comprobado que el curado prolongado a temperatura ambiente (48 horas + 5 días) no asegura la estabilidad de propiedades ni la fiabilidad de este material en servicio a temperatura elevada, en la medida que lo haría el curado a temperatura 50 °C. Se ha detectado la estabilización del valor de velocidad de tasa de relajación de energía por deformación por tensiones de cizalladura (SERR-II o G_{II}), con el tiempo de degradación a alta temperatura y se ha establecido la relación entre el momento de estabilización y la temperatura de curado. Esto proporciona un indicador fiable del fin de curado y puede o debe utilizarse como el criterio para búsqueda de temperatura mínima de curado.

La exposición a alta temperatura de servicio no compensa la falta de curado a baja temperatura: las propiedades mecánicas y tenaces del material curado a 20 °C no alcanzan los valores del material curado a 50 °C, y además suponen una continua y continuada fragilización del material. Al menos, para usos estructurales civiles e industriales, 50 °C podría ser la temperatura mínima a la que debe curarse el material pero a tiempos muy superiores a 2 días. Queda descartada esa cédula de curado con fines aeronáuticos, cuyos requerimientos de tolerancia frente al fallo son más estrictos y restrictivos.

2. PANORAMA CIENTÍFICO.

2.1. POLIMERIZACIÓN DEL POLIÉSTER.

Las resinas de poliéster insaturado son ampliamente aplicadas por sus buenas características resistentes y bajo costo económico dentro de la familia de los termoestables. Con la adición de refuerzo de vidrio: fibra corta, larga, continua, discontinua o en tejidos; las resinas pueden ser procesadas para obtener láminas y piezas por moldeo (SMC), moldeo en masa (BMC), transferencia reactiva en molde (RTM) y pultrusión.

La reacción de curado en estas resinas es un entrecruzamiento vía radicalaria entre el C=C del estireno y el C=C del poliéster, y por tanto se trata de una copolimerización. Así el proceso reactivo da lugar a la formación de una red tridimensional a través de la conexión de monómeros adyacentes. Horie ([1], [2]) estudió la reacción de polimerización de los poliésteres insaturados. Halló que para el caso de poliésteres altamente insaturados, la formación de la red conducía a una pronta gelificación y un decrecimiento en el grado final de conversión. Atribuían el fenómeno a la inmovilidad segmental de la cadena en una red entrecruzada, controlándose cinéticamente el final de la reacción de curado con una etapa de difusión.

Dusek ([3], [4], [5], [6]) encontró que el modelo arbóreo de entrecruzamiento de las cadenas de Flory [7] solo era válido para sistemas mono o divinílicos en baja concentración e introduciendo una perturbación por cristalización. Sus investigaciones sobre la polimerización del etilen dimetilacrilato mostraron que se producía una ciclación y formación de partículas microgéllicas compactas en los primeros estadios de la polimerización.

Lee et al. ([8], [9], [10], [11], [12], [13], [14]) encontró la misma fenomenología para los sistemas poliéster-estireno, incluso modificados con segmentos uretanos, apareciendo una proporción de conversión a gel mayor que la predicha en la teoría de Flory-Stockmayer. Para ellos estaba claro que se producía una ciclación intramolecular entre el poliéster y el vinil estireno. La competición entre la formación de una red (intermolecular) y la ciclación (intramolecular) causaba un retraso en la gelificación.

Hild ([15], [16]) interpreta el retraso de la gelificación como una reducción de la reactividad del grupo vinilo del poliéster a medida que avanza la reacción, no pudiéndose alcanzar la máxima densidad de entrecruzamientos posible. Minnema [17] definió como apantallamiento vinílico a la imposibilidad de reacción por parte de los grupos que quedaban en el interior del segmento ciclado intramolecular.

La estructura de red es tipo coral o lamelar dependiendo de la concentración y tipo de poliéster. Liu [18] valiéndose de técnicas analíticas GPC y DSC ha determinado el tamaño de las partículas microgéllicas para varios sistemas poliéster. Sin duda, se trata del primer artículo en el que se demuestra que para sistemas copolimerizables poliéster-estireno se produce una contracción del microgel durante la reacción de curado, y que ésta es debida al entrecruzamiento intramolecular. Existen tres posibilidades de reacción entre grupos vinílicos: de las moléculas de poliéster, de estireno y poliéster, y de estireno. Lee clasifica las reacciones en cuatro grupos:

- Entrecruzamiento intermolecular, con o sin anclaje, por parte del estireno monómero. Tiende a formar una red macroscópica tridimensional a través de la conexión de moléculas vecinas.
- Entrecruzamiento intramolecular con, o sin, concurso del estireno. Se incrementa la densidad de entrecruzamiento y reduce el tamaño del ovillo típico que adquiere el poliéster, pero no contribuye a la formación de la red macroscópica.
- Ramificación del poliéster por parte del estireno. Consume unidades entrecruzadoras y puede incrementar el tamaño del ovillo polimérico, pero tiene un pequeño efecto en la formación de la red macroscópica.

- Homopolimerización del estireno. Produce un segmento molecular soluble que no participa en la red del polímero.

De todas ellas, sólo las dos primeras participan en la formación de la red tridimensional. Antes de la reacción, podemos contemplar al sistema como un conjunto de cadenas de poliéster insaturado enrolladas sobre si mismas (ovillos) hinchadas de estireno. El tamaño del ovillo depende de la longitud de cadena, el tipo de cadena y su rigidez, y la compatibilidad con el monómero estirénico.

La reacción entre grupos vinílicos puede darse dentro, fuera o en la superficie del ovillo. La polimerización se inicia por la presencia de radicales libres, descomposición fotolumínica de peróxidos orgánicos, fijando las primeras moléculas adyacentes. Aparecen las primeras cadenas conectadas por el estireno vía intra e intermolecular.

En la superficie del ovillo sucede la reacción de entrecruzamiento intermolecular, la cual incrementa el tamaño del ovillo. En el interior, tiene lugar la reacción intramolecular con resultado de ciclación, la que no produce cambios en la talla del ovillo. Sin embargo, dichos ovillos pueden apretarse hasta formar la estructura microgéllica. El final de la reacción viene controlado por una etapa de difusión.

Cuanto mayor es la longitud de la cadena polimérica, y por tanto su peso molecular, mayor es la tendencia a retorcerse por incompatibilidad con el estireno. Tiende a formar ovillos y aumenta la probabilidad de que tenga lugar una reacción de entrecruzamiento intramolecular del poliéster con el estireno, apareciendo las partículas microgéllicas.

También ocurre que para mayores grados de insaturación, en cadenas de peso molecular parecido, disminuye la compatibilidad con el estireno. Por tanto, aumenta la tendencia al enroscamiento de la molécula y su contracción frente al monómero. La probabilidad de que tenga lugar la reacción de entrecruzamiento intramolecular con el estireno crece, formándose así el macrogel. La aparición de éste es favorecida por resinas de poliéster con alto peso molecular o alto grado de insaturación.

Muchos grupos vinílicos quedan atrapados dentro del microgel, reduciéndose a reactividad del poliéster en posteriores estadios de la reacción de reticulación. Este efecto se conoce con el nombre de apantallamiento vinílico, el cual dirige la reacción hacia mayores grados de conversión a gel y menores de conversión final durante el curado.

Conforme avanza la reacción, aumenta la presencia de microgeles, llevando el sistema hacia un curado por macrogelación. En la figura 2.1 (b), la contracción del microgel

es debida al entrecruzamiento intramolecular de ciclación. Después precede una reacción intermolecular entre las partículas de microgel, creciendo el tamaño de éste según avanza la reacción de curado.

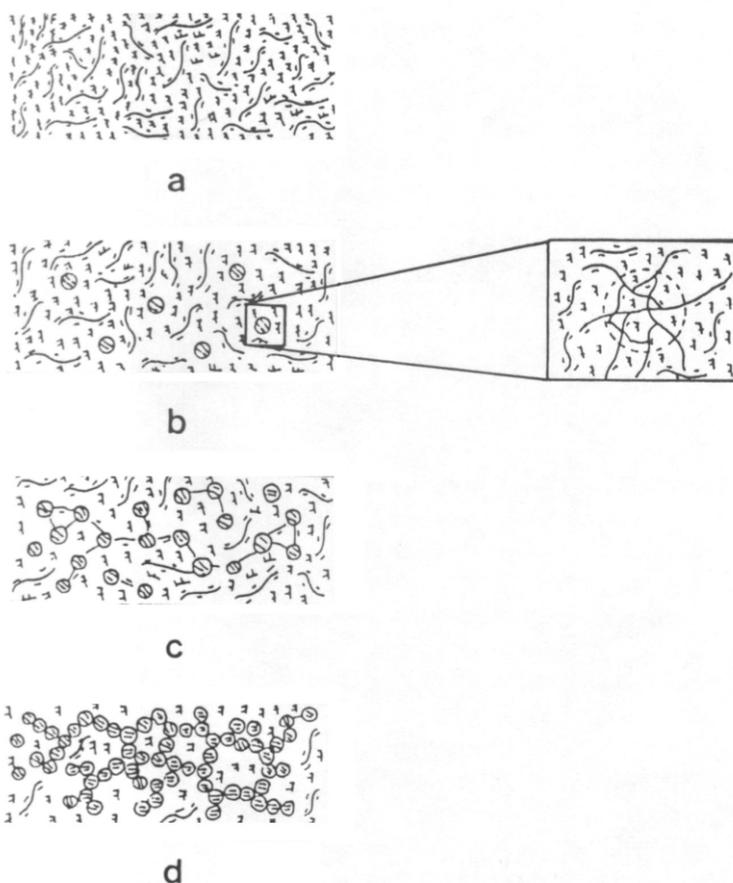


Figura 2.1. Mecanismo de curado: a) Inicio del curado, b) microgelación por entrecruzado intramolecular, c) entrecruzado intermolecular entre microgelitas, d) macrogelación.

2.2. RESINAS INDUSTRIALES DE POLIÉSTER.

2.2.1. CLASIFICACIÓN GENERAL.

Los poliésteres son macromoléculas preparadas por una reacción de condensación polimérica entre ácidos dibásicos, o anhídridos orgánicos, con dialcoholes, como el etilen 1,2 diol, de manera que la característica química en la cadena principal de los poliésteres termoestables es la existencia de dobles enlaces.

Cinco son las grandes familias de poliésteres termoestables en uso industrial [19]. La más común y de costes económicos menores es la **ortoftálica (ORTO)**. Se prepara con mezclas de anhídrido ftálico y maléico, o ácido fumárico. Sus principales limitaciones son su alta retracción durante el curado, entre 6% y 10%, baja estabilidad térmica y química.

Las **isoresinas (ISO)** se producen por mezclas de ácido isoftálico y anhídrido o ácido fumárico. Su costo es mayor pero sus cualidades aumentan: mayor estabilidad térmica y química. Sus propiedades son muy sensibles al tipo de dialcohol utilizado.

Los **fumaratos bisfenólicos (BPAF)** representan un grupo con muy buen comportamiento al calor y a los agentes químicos. Su costo es muy alto y solo las aplicaciones de alta responsabilidad justifican su uso. Se producen a partir del etoxilato, o el propoxilato del bisfenol A, con ácido fumárico. La

presencia de grupos aromáticos en el BPA confiere un alto grado de dureza y rigidez.

Viniléster (VE) es el nombre común de las resinas preparadas por reacción de ácidos monofuncionales, acrílico o metacrílico, con un bisfenol diepoxídico. El polímero fija sus dobles enlaces en posiciones terminales. Por tanto, esta familia está a medio camino de los poliésteres y las epoxi. Su costo también es alto, pero sus prestaciones de resistencia química la hacen muy atractiva.

Los poliésteres **clorhéndicos**, obtenidos por reacción entre el ácido o el anhídrido clorhéndico (**HET**) y el ácido fumárico, se caracterizan por su buena estabilidad química y resistencia al fuego, al liberar HCl durante su exposición.

2.2.2. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL POLIÉSTER.

Las características mecánicas son variables importantes en la selección de la resina. En la tabla 2.1 se muestran para las citadas resinas coladas sin cargas. Las resinas isoftálicas (ISO) muestran mejores índices resistentes a tracción y flexión que las ortoftálicas (ORTO), quizás por ser de cadena más lineal y con mayor peso molecular. Las BPAF y clorhéndicas (HET) son más

rígidas y frágiles, mientras que las viniléster (VE), con mayor plasticidad, se comportan excelentemente a flexión y tracción.

En general, un incremento en la longitud de cadena del diol y del ácido saturado mejora la flexibilidad. Los grupos aromáticos en el ácido, el anhídrido o el diol producen rigidez. Relaciones entre ácido insaturado/saturado de 1:1, 1:3 y 1:9 dan como resultados polímeros rígidos, resilientes y flexibles, respectivamente [20].

Tabla 2.1. Características mecánicas de las resinas.

Resina	ORTO	ISO	BPAF	HET	VE
E (GPa)	3.45	3.38	2.83	3.38	3.59
R _M (MPa)	55	75	40	20	80
E _F (GPa)	3.45	3.59	3.38	3.93	3.72
R _F (MPa)	80	130	110	120	140
%A _B	2.1	3.3	1.4	-	4.0
HDT (°C)	80	90	130	140	100

La tabla 2.2 nos manifiesta el tremendo incremento que supone la introducción de un 40% en peso de fibra de vidrio. Grayson [21] recoge en su libro algunos datos para distintos tipos de resinas con diferente tipo de refuerzo, tabla 2.3. Por la anisotropía que muestra el unidireccional, las características a tracción son altas en dirección de la fibra, pero transversalmente se asemejará a las de la resina.

Tabla 2.2. Características mecánicas de los compuestos de poliéster.

Resina	ORTO	ISO	BPAF	HET	VE
E (GPa)	5.5	11.7	11.0	9.7	11.0
R _M (MPa)	150	190	120	140	160
E _F (GPa)	6.9	7.6	9.0	9.7	9.0
R _F (MPa)	220	240	160	190	220
%A _B	1.7	2.0	1.2	1.4	-

Tabla 2.3. Características según fibra en el tejido.

Material	% Peso	E (GPa)	R _M (MPa)	%A _B
Resina	-	5.4	59	2.0
Cortada	30	10.8	117	3.5
Mechas	60	19.5	314	3.6
Tejido	70	25.9	331	3.4
Unidireccional	70	32.5	611	2.8

También existe variación entre el tipo de fibra de vidrio. La fibra E es la de más amplio uso, en razón de su coste favorable con relación a sus prestaciones, y su excelente capacidad de aislamiento eléctrico. La fibra S es de muy altas prestaciones mecánicas. En la tabla 2.4 se ofrecen datos conjuntamente al respecto. Existe otro tipo de fibras como la C, resistente a los ácidos, y la R, resistente a los álcalis.

Tabla 2.4. Influencia del tipo de fibra de vidrio.

Compuesto	E (GPa)	R _M (MPa)	%A _B
E - Ortoftálica	11.0	157	1.7
S - Ortoftálica	10.3	159	1.9
E - Viniléster	12.6	206	2.1
S - Viniléster	11.4	198	2.2

2.2.3. RESISTENCIA AL CALOR.

Los compuestos base poliéster son muy sensibles al calor. Su alta rigidez y su alta temperatura de transición vítrea hacen que los HET y BPAF trabajen bien a flexión hasta los 120 °C, figura 2.2. Características mecánicas del viniléster, combinadas con sus características térmicas la hacen a menudo candidata para la elaboración de composites estructurales. En sollicitaciones de fatiga [22], también se han revelado los vinilésteres superiores a los isoftálicos en un 20% en cuanto a carga soportada, con una vida en servicio 10 veces superior para la misma carga.

Mallick [23] obtuvo una pérdida del 5% en el módulo de flexión después de 200000 ciclos en compuestos con 60% en fibra, ensayados a 105 °C y 70 MPa de nivel de tensión. Para un isoftálico en las mismas condiciones de ensayo, disminuyó un 12%.

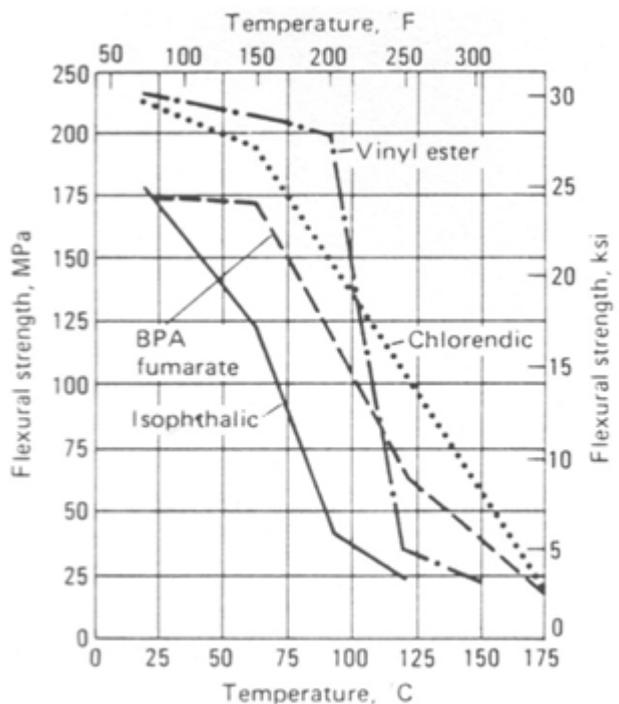


Figura 2.2. Efecto de la temperatura. Contenido de fibra 40%.

El poliéster puede descomponerse a temperaturas próximas a 300 °C, siendo los productos benzaldehído, benceno y acetaldehído. Esta tendencia a la descomposición monomérica hace que los ortoftálicos tengan poca resistencia a la temperatura, figura 2.3, descendiendo hasta llegar resinas del tipo BPAF.

El monómero de copolimerización también juega un importante papel. La resistencia a flexión se ha visto menos

afectada al utilizar resinas isoftálicas con viniltolueno que con estireno, ambas inferiores al sistema BPAF viniltolueno [19].

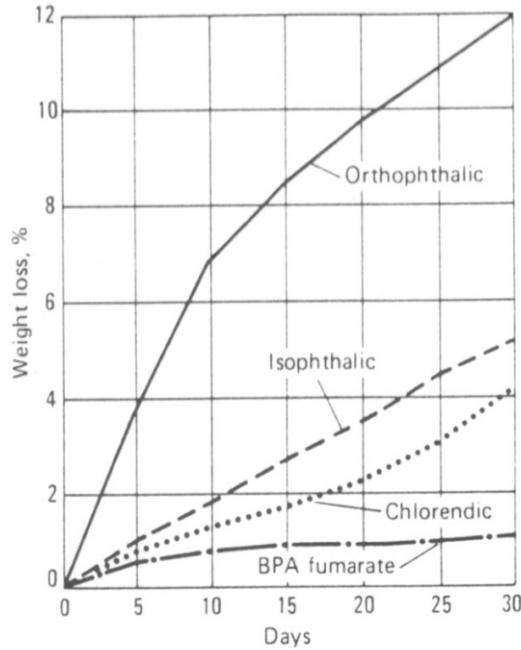


Figura 2.3. Estabilidad del poliéster a 180 °C.

2.2.4. ESTABILIDAD QUÍMICA.

El poliéster ha sido utilizado durante años para aplicaciones resistentes al ataque químico de ciertos reactivos. Numerosos equipos e instalaciones resistentes a la corrosión, como tanques, cubas, tuberías, depósitos y canales, han sido diseñados en poliéster para la industria procesadora del papel.

Tabla 2.5. Resistencia a la degradación.

	ISO	HET	BPAF	VE
H ₂ SO ₄ 80% a 80 °C	-	+	-	-
NaOH 15% a 65 °C	-	-	+	-
NaClO 5.4% a 65 °C	-	-	-	+
Xileno 20 °C	+	+	+	-
Agua a 100 °C	-	+	-	-
Agua de mar a 80 °C	-	+	+	+

(+) *Alta.* (-) *Baja*

La resistencia no es uniforme en los compuestos reforzados con vidrio, como se comprueba en la tabla 2.5. Los clorhédicos son muy útiles con medios fuertemente ácidos, especialmente en caliente, mientras los BPAF son más apropiados para medios fuertemente básicos. El concurso de la fibra de vidrio no mejora la resistencia a la corrosión, y en muchos casos se reducen las prestaciones. El caso del ataque del HF es el más crítico puesto que la fibra también es atacada. Sería en éste y otros casos de interés la sustitución del refuerzo de vidrio por el de carbono [24].

2.2.5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

Las resinas poliéster exhiben buenas características al aislamiento eléctrico. A menudo se emplea para tarjetas de circuitería impresa, componentes electrónicos, cajas de interruptores, equipamiento aislador para alto voltaje, etc. La adición de distintos materiales: carbonato cálcico, sulfato cálcico, hidróxido de calcio, silicatos arcillosos; elevan la resistividad entre 1 y 3 órdenes de magnitud, pero disminuyen su permitividad dieléctrica relativa entre 15% y 25%.

La rigidez dieléctrica se ve modificada en escasa cuantía. En el dominio de las aplicaciones eléctricas se exige, además de buenas propiedades aislantes, buena estabilidad térmica y prestaciones a temperaturas algo superiores a la ambiental.

En la figura 2.4 se muestra el efecto sobre la rigidez dieléctrica de tres sistemas de poliéster-vinilo aromático después de varias semanas a una alta temperatura (200 °C). El más afectado es el isoftálico con estireno. Grandes equipos de alto voltaje, motores y generadores, a menudo operan a temperaturas algo superiores a la ambiental. El factor de disipación también es un parámetro dieléctrico de gran interés. Es una característica fuertemente creciente con la temperatura, como muestra la figura 2.5 para una resina isoftálica.

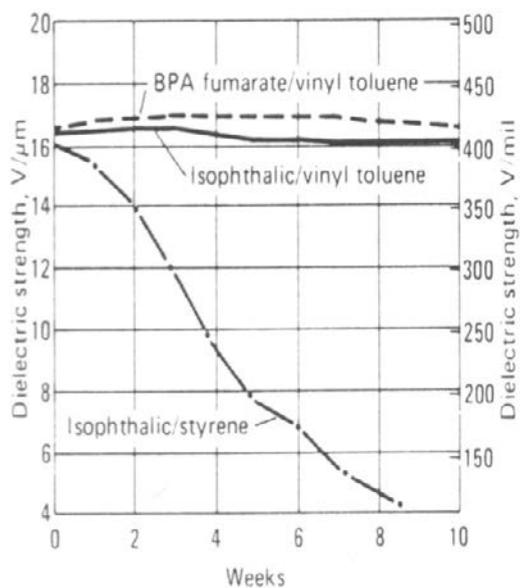


Figura 2.4. Efecto de la temperatura en la rigidez dieléctrica.

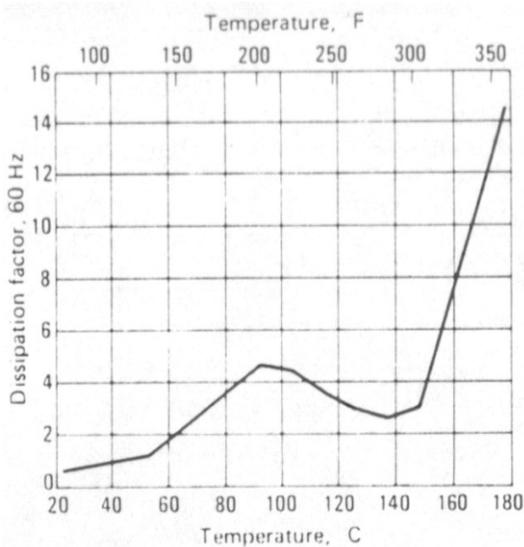


Figura 2.5. Efecto de la temperatura en el factor de disipación.

Ciertos tipos de poliésteres son formulados con bajo factor de disipación para barnices de cableado en bobinas de motores eléctricos cuyas temperaturas pueden llegar por su uso continuado hasta 180 °C.

2.3. CURADO DE LAS RESINAS DE POLIÉSTER.

La aplicación de resinas de poliéster insaturado en el campo de la ingeniería química es cada día más importante. La agresividad del medio en las plantas procesadoras de sustancias ácidas, básicas, depuradoras, centrales de generación eléctrica, papeleras y procesadoras del textil, exige no sólo la resina apropiada, debidamente reforzada, sino también un impecable curado para optimizar las propiedades químicas y mecánicas adecuadas. Para la producción de estructuras contenedoras resistentes a la corrosión se dispone en la actualidad diferentes tipos de resinas: (I) Isoftálicas fumáricas con glicol, (II) Isoftálicas fumáricas con neopentil glicol, (III) Fumárico-bisfenólicas (tipo A), y (IV) Viniléster bisfenólicas y viniléster novolacas.

Los sistemas de curado de una resina poliéster insaturado están basados en un peróxido orgánico catalizador y un éster metálico como acelerante. Los aditivos requeridos para el curado

de cualquier tipo de resina no son únicos. Así lo recoge Gil [25] en un estudio presentado para la perfecta selección de las condiciones de curado de diversas resinas, tanto si se trata de resinas de colada o de laminados compuestos.

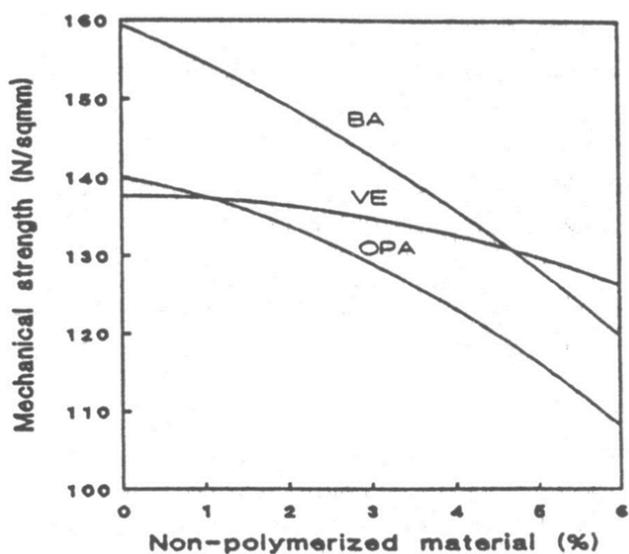


Figura 2.6. Efecto de la polimerización incompleta en la resistencia a flexión.

El estireno no reaccionado es la principal causa de la falta de características mecánicas en una resina no completamente curada, figura 2.6. Valores relativamente bajos de material no polimerizado implica importantes variaciones de la resistencia en resinas ortoftálicas (OPA) y bisfenólicas (BA). La resina

viniléster epoxídica (VE) se muestra algo menos sensible. En la tabla 2.6 se tiene la influencia que ejercen ciertos tipos de peróxidos en el estireno residual de distintas resinas.

Tabla 2.6. Contenido % en estireno residual para varias resinas y peróxidos catalizadores.

Peróxidos	7 días/20 °C	6 meses/20 °C	7 días/20 °C + 8h/80 °C
Resina isoftálica neopentilglicólica			
PMEK	6.2	3.4	0.8
PMEK-vinílico	5.8	2.9	0.2
Benzoilo PBO	5.8	5.2	3.3
Resina viniléster epoxídica			
PMEK	6.0	4.2	0.9
PMEK-vinílico	6.2	4.0	0.7
Cumil PHC	5.0	2.9	0.1
TBPH	0.2	0.2	0.02
PBO	8.1	6.8	2.4
Resina viniléster novolaca			
PMEK	2.0	1.9	0.9
PMEK-vinílico	2.8	1.6	0.1
PHC	1.3	1.0	0.03
PBO	2.5	2.4	1.8

Son varias las conclusiones que pueden extraerse de la tabla. En primer lugar, para un mismo tipo de resina, no todos los catalizadores permiten el mismo porcentaje residual de estireno. También ocurre que existen catalizadores que no funcionan por igual cualquiera que sea el tipo de resina. Pero además se descubren dos aspectos más. El grado de curado es función del tiempo y de la temperatura, e incluso de un ciclo de curado a doble etapa en tiempo y temperatura. En la figura 2.7, se observa la calidad del curado de una resina viniléster epoxídica con peróxido de metiletil cetona (2%) y octoato de cobalto (0.5%), en función del tiempo y la temperatura.

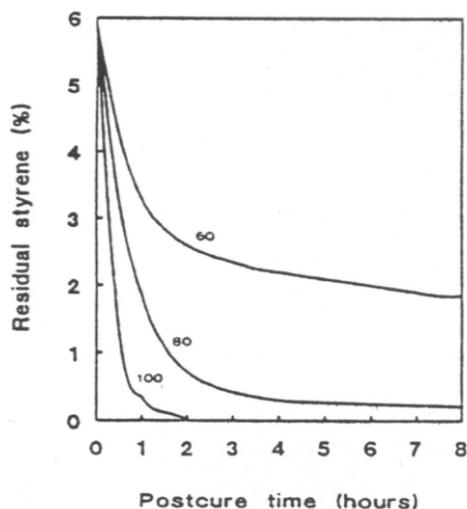


Figura 2.7. Efecto de la temperatura y el tiempo en la calidad del curado.

Un poliéster ortoftálico, catalizado con PMEK, manifiesta una tasa de estireno inicial del 5.4% y residual del 2% después de 180 días a 20 °C. En el mismo período de tiempo, la resina viniléster epoxídica reveló para los mismos conceptos referidos un 8.7% y 4% respectivamente. Se toma como criterio un contenido de estireno máximo de 0.5% para aplicaciones prolongadas garantizado contra la corrosión en medio ácido. Prácticamente se establece para este tipo de resinas en 80 °C y varias horas el tratamiento de postcurado aceptable para muy bajos contenidos de estireno.

Composites elaborados con resinas ortoftálicas de distinta reactividad y tejidos de vidrio de orientación 0-90° y 0-90/±45° han mostrado sensibilidad a la diferencia de temperatura en la etapa de curado (17 y 40 °C), en características mecánicas a tracción y flexión como módulo elástico, resistencia, deformación y energía absorbida hasta rotura, en un rango entre 6 y 35%, dependiendo de material y característica mecánica estudiada ([26], [27]).

Otras investigaciones sobre la reticulación del poliéster insaturado y del viniléster concluyen que en ambos casos se forma una fase reticulada de microgeles que en viniléster resulta ordenada y en el poliéster caótica. Esta organización es la que concede al viniléster una resistencia contra el hidrólisis más alta que la del poliéster [28].

Respecto a la temperatura de curado continúan realizándose investigaciones sobre compuestos de viniléster-fibra de vidrio curado a temperatura ambiente por su importancia para las grandes instalaciones y su reparación in situ [29].

2.4. EFECTO DEL AMBIENTE Y LA TEMPERATURA.

2.4.1. AMBIENTES DE ENSAYOS

Las aplicaciones de los plásticos reforzados con fibra (PRF) en ingeniería civil presentan una amplia variedad de medios secos y acuosos, salinos, ácidos, alcalinos, temperaturas altas y bajas. Por ejemplo, se investigaron como componentes de hormigón las barras de PRF con fibra de carbono, de vidrio en doce medios agresivos, a 60 °C de temperatura de ensayo, confirmándose la aptitud de estos materiales para tales aplicaciones [30]. Por otro lado, otros investigadores han declarado la no aptitud de las barras de PRF con fibra de vidrio como un refuerzo estructural en las piezas de hormigón [31]. Esto indica que los ensayos en este campo no pierden su actualidad.

2.4.2. DEGRADACIÓN EN MEDIO ACUOSO

El contacto de los plásticos con el agua y la humedad es potencialmente un peligro. Su pequeño tamaño respecto de las moléculas del polímero le da una cierta capacidad de penetrar en el material. Una vez en el interior puede provocar varios efectos: ampollamiento, hidrólisis de ciertos grupos moleculares de naturaleza ácida o alcali, adsorción del ligante de la fibra a la matriz.

La resina viniléster, curada a temperatura ambiente y sumergida en el agua a temperatura 60 °C durante 64 días, mostró los efectos de postcurado con endurecimiento y fragilización durante primeros 16 días y la plastificación posterior con caída en valores T_G , E y aumento de tenacidad [32].

Desde el punto de vista de certificación de materiales para la construcción, el agua desionizada, por su agresividad ejemplar, suele considerarse como el medio más apropiado para los ensayos de degradación de los PRF [33]. Los autores de esta conclusión la justifican con dos argumentos:

- Los ensayos de degradación en otros medios deberían de ser aún más estudiados y elaborados.

- El agua desionizada a menudo resulta más agresiva respecto a los PRF, la absorción de la humedad resulta más rápida y consigue los niveles más altos que en las soluciones salinas o alcalinas [34]. Se atribuye al tamaño relativamente grande de los iones de sales o de álcalis lo que dificulta la difusión del agua en el PRF.

Castaing [35] ha estudiado el efecto del agua en tres sistemas de composites ortotrópicos base poliéster. Estos composites (40% en volumen de fibra) fueron elaborados por contacto a mano con resinas ortoftálicas, isoftálicas e tixoisoftálicas (5% en sílice), reforzándose con tejido de vidrio E no equilibrado, 88% urdimbre y 12 % trama, de gramaje 290 g/m². El envejecimiento se lleva a cabo por inmersión en agua a 60 °C hasta 5000 horas.

Mediante técnicas no destructivas (END) demuestra que el agua produce plastificación en la matriz y deslaminación osmótica de las capas de refuerzo. Aparecen a las 500 horas, ampollas circulares en la capa de gelcoat. Aunque el ampollamiento del gelcoat no incide en la durabilidad, a partir de las 3000 horas, las ampollas son de geometría elíptica en las primeras dos capas de refuerzo, orientadas en la dirección más reforzada. Más allá de las 5000 horas, la deslaminación se ubica entre la segunda y tercera capa. Las características mecánicas investigadas han sido obtenidas mediante ensayos de flexión (EN 63) y cortadura interlaminar (ISO 4585). Se han presentado

evoluciones exponenciales decrecientes para los tres módulos (E_1 , E_2 y G_{12}) llegando a pérdidas del 4 al 56%, dependiendo del material y la característica, figuras 2.8 y 2.9.

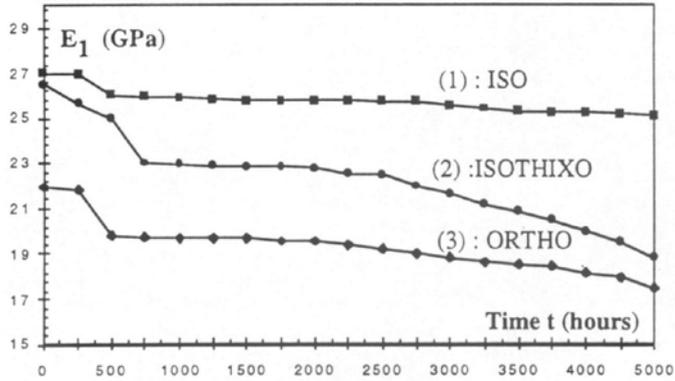


Figura 2.8. Evolución del módulo longitudinal con el tiempo de exposición.

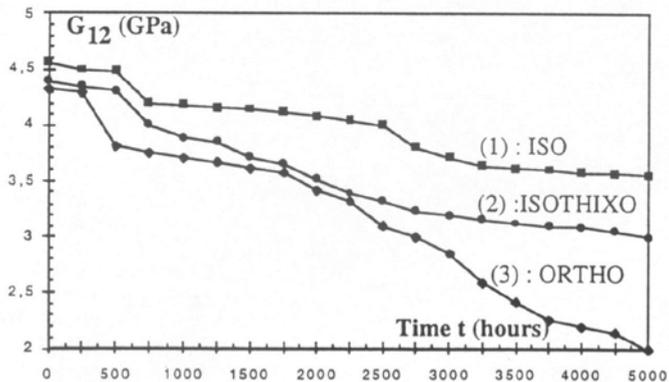


Figura 2.9. Evolución del módulo de cortadura con el tiempo de exposición.

La resina ortoftálica y el módulo de cortadura son los más sensibles al efecto del agua. También se han investigado la resistencia a flexión en ambas direcciones y a cortadura, tabla 2.7.

Tabla 2.7. Efecto del agua en resistencia a flexión y cortadura.

Material	Tiempo (h)	RF ₁ (MPa)	RF ₂ (MPa)	τ (MPa)
Ortoftálica	0	509	102	68
	2000	430	81	45
	5000	286	50	20
Isoftálica	0	578	112	66
	2000	535	108	53
	5000	475	100	47
Tixo-isoftálica	0	485	98	56
	2000	412	82	42
	5000	331	50	30

Nuevamente, el laminado ortoftálico es el más dañado, presentando pérdidas hasta del 56% en flexión y 71% en cortadura. El ataque es más importante en el laminado ortoftálico en razón de su bajo peso molecular, de la naturaleza ácida que facilita la solubilización del agua, baja densidad de insaturación y bajo grado de polimerización con estireno. La vida en servicio de los isoftálicos es el doble puesto que la

plastificación y deslaminación osmótica están muy ralentizadas, y el abombamiento superficial es puramente cosmético.

Karama [36] ha estudiado el envejecimiento a flexión bajo tensión de una serie de compuestos de poliéster, viniléster y epoxi sometidos a la acción del agua a 70 °C. La tensión supone un 25% de la carga de rotura. Los refuerzos utilizados son tejidos de alto gramaje en vidrio E (0-90°, satén 8, 0° +45° -45°) y mixto, de vidrio E y aramida unidireccional. Se han seguido las evoluciones hasta 500 horas de la retención de agua, el módulo E, la resistencia máxima, la deflexión bajo carga y el coeficiente de Poisson. Al final de este período se registraron pérdidas de un 50% a un 75% en todos los parámetros. Se evaluaron los desperfectos en tres zonas: entre puntos de carga, debajo de uno de ellos y entre puntos de carga y apoyo. En probetas no ensayadas mecánicamente se evidenció:

- Burbujas en la resina. Allí se acumula el agua y hace que el vapor de agua y moléculas gaseosas de estireno no reaccionado presionen contra la resina y contra la interfase fibra-matriz.
- Delaminaciones en la interface fibra-matriz que rompe la coherencia.

Sobre las probetas ensayadas mecánicamente se obtuvo agrietamiento que se concentra en la zona superior, donde el estado tensional es a compresión. Microbucles en las fibras

sirven de motor propagador de grietas y deslaminación. En la mayor parte de las aplicaciones estructurales, los compuestos están sometidos a la combinación de tensiones y medio ambiente, por lo que sus características mecánicas pueden empeorar. Las uniones solapadas de composites con adhesivos estructurales también han merecido estudios de degradación por inmersión en agua. Manrique [37] nos relata la evolución de las características mecánicas en el sistema adhesivo epoxi-composite viniléster con refuerzo híbrido mat-tejido. Las temperaturas de ensayo han estado entre 50 y 75 °C. Los niveles de absorción hasta un 6% en adhesivos, 0.9% en la resina y 1.5% para el compuesto.

Tanto el módulo como la resistencia de las probetas, las del compuesto y las del adhesivo, evidenciaron pérdidas con el grado de agua difundida. En los adhesivos, el fenómeno es reversible en cuanto pierden el agua, por lo que su efecto es plastificante. Es posible establecer una relación lineal entre la pérdida de características del adhesivo y el contenido de agua en las probetas del compuesto. Para los laminados ocurre todo lo contrario. El agua ataca la zona interfacial de la fibra. Tras el secado no se recuperan sus prestaciones mecánicas. Comparando el comportamiento de los compuestos de resinas epoxi y de viniléster con mat de vidrio en los ciclos de ataque con agua, Álvarez et al [38] confirmaron esta degradación de interface

fibra-matriz y encontraron la superioridad de la matriz de viniléster respecto a la de epoxi en los siguientes aspectos: menos absorción de agua, el coeficiente de difusión del compuesto de viniléster es similar al de la matriz mientras que el del compuesto de epoxi resultó mayor que de la matriz.

2.4.3. DEGRADACIÓN EN MEDIO SALINO.

Davis ([39], [40], [41]) ha publicado los efectos de la inmersión en agua a diferentes temperaturas. Para temperaturas hasta 60 °C, la tasa inicial de difusión y la pérdida de propiedades mecánicas sigue la ley de Arrhenius. Los factores de aceleración son muy diferentes según la característica estudiada, tabla 2.8.

Tabla 2.8. Factores iniciales de aceleración.

Resinas	Tasa inicial de difusión	Rigidez (D ₆₆)	R a la flexión
ISO - poliéster	12	12	40
*Viniléster	6	63	20
*Epoxi	5	5	1.6
Epoxi (pr-prg)	5	5	2.5

(*) *Laminado por contacto a mano*

El agua destilada se difunde en los compuestos más rápido que el agua salina. En la tabla 2.9 se muestra la tasa inicial de difusión, definida como % peso ganado x espesor (mm) / t^{0.5} (horas), para diferentes resinas, compuestos y temperaturas. Aunque las diferencias no parecen muy grandes, en algunos casos se llega a saturación (agua salina) mientras que en otros se sigue ganando peso después de 1 año (agua destilada a 50 °C).

Tabla 2.9. Tasa inicial de difusión en resinas y compuestos.

Material	Agua de mar 50 °C	Agua destilada 50 °C
Orto – poliéster	0.25 - 0.17	0.38 - 0.21
ISO – poliéster	0.34 - 0.21	0.34 - 0.22
Viniléster	0.21 - 0.09	0.22 - 0.08
Epoxi	0.30 - 0.20	0.33 - 0.23

Las cifras cursivas: datos referidos a los compuestos.

La importancia de los resultados radica en si la degradación de propiedades en agua destilada puede relacionarse con las habidas en inmersión salina, y de esta manera, sustituir la inmersión en agua salina por la destilada, ya que en ésta, los deterioros son mayores. Nos proporcionarían datos para las peores condiciones, en menos tiempo. Con ello se obtendría un margen más seguro para el diseño correcto de piezas y equipos a utilizar en el mar, y a su probable durabilidad en servicio.

En otro estudio se aborda el efecto de la presión de inmersión en laminados de Epoxi-carbono $\pm 55^\circ$ expuestos al agua destilada. Para bajo contenido de poros, no aparecen efectos significativos en la absorción de agua bajo altas presiones [42]. En él se evidencia que los cilindros de material elaborados por embobinado son susceptibles a la presión cuando la porosidad es importante, varias unidades por ciento, figura 2.10.

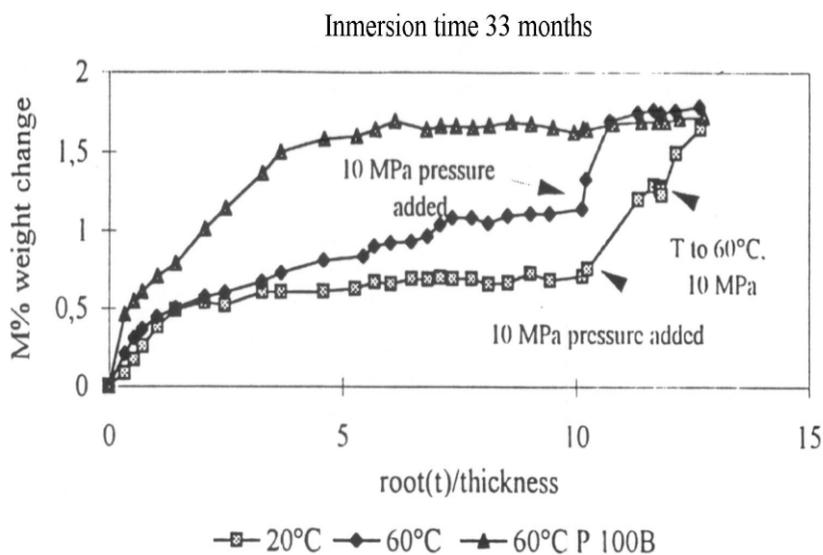


Figura 2.10. Efecto de la presión en el peso ganado con el tiempo de inmersión en agua, para varias temperaturas.

Laminados isoftálicos reforzados con rovimat y epoxi con tejido cuadriaxial 2D-con cuatro direcciones de refuerzo han

sido inmersos en agua destilada a 50 °C. Se han obtenido datos sobre la degradación del módulo de tracción y la resistencia a cortadura interlaminar, E_T e ILSS. Se aprecia un mejor comportamiento del compuesto epoxi, con mermas del 5 al 10% aproximadamente, a los doce meses y según la propiedad en cuestión. En el caso del poliéster, las pérdidas se cifran entre 20 y 25% para el mismo período de tiempo. El autor no establece un modelo matemático para esas propiedades y materiales, pero bien parece que la resistencia a cortadura para ambas matrices tiende a ser exponencial amortiguada. Para el módulo no aparece tan claro, que si bien parece lineal para los 12 meses, habría que esperar más tiempo para establecer la evolución.

El uso de las resinas epoxi está convirtiéndose en el método más común para la reparación del hormigón. Puede aplicarse tanto por inyección para las grietas estrechas, mediante bombas para las moderadas y como mortero en el caso de grietas de significativa anchura y profundidad. El Hawary [43] et al. han investigado el comportamiento de hormigón reparado con resinas epoxi en medio marino. El trabajo plantea como variables la temperatura, el medio, dos tipos de cementos y tres de resina epoxi. Los especímenes fueron divididos en 5 grupos:

- Muestras sumergidas en tanques de agua de mar, que a su vez se introdujeron en estufas a la temperatura de 60 y 80 °C de 1 a 12 meses. La temperatura por debajo de la

primera suelen ser habituales en Kuwait, mientras que la segunda no es realística, y tan solo supone una referencia para condiciones más desfavorables aún.

- Se colgaron de redes y se hundieron en aguas del Golfo Pérsico, de manera que quedan bajo el agua durante la pleamar. Este grupo es seleccionado para ver el efecto de la biodegradación y la marea.
- Se dispusieron probetas en tanques de agua de mar abiertos al aire con el fin de captar la influencia de las variaciones de temperatura en el país.
- El siguiente grupo se sumergió durante 18 meses en tanques de agua marina en el laboratorio, cuya temperatura era de 18 °C en todo momento.
- Por último, se dispuso de una serie de especímenes que fueron reparados y ensayados justo después de ser reparados, sin haber sido expuestos al agua de mar. Esta población representará el grupo control o de referencia.

Las muestras reparadas con epoxi fueron ensayadas a compresión, tracción, flexión y despegue por cortadura. Los cilindros para las pruebas de compresión se cortaron horizontalmente y reparados en ese momento. Los de tracción son los normales, de manera que se cargaron hasta el fallo por fragmentación o cuarteado para repararse a continuación. Los reparados para flexión son vigas normalizadas que deben ser

cargadas previamente hasta fractura. Las muestras para despegue por cortadura son cilindros de tamaño especial, colados en semimoldes y adheridos según un plano de 30°.

En los ensayos de tracción y flexión, casi todas las muestras sometidas al medio marino durante el período de 0 a 1 mes fallaron lejos del plano de reparación. Desde los 3 a los 6 meses, algunos de los especímenes fallaron a lo largo de los planos de reparación. La mayor parte de los expuestos al agua de mar en el año les sucedió la falla precisamente en el plano de reparación. Ello significa que el deterioro producido en la resina epoxi es más rápido que el producido en el cemento por parte del agua de mar.

Las probetas ensayadas a despegue fallaron la mayor parte de ellas a lo largo del plano de adhesión cualquiera que fuese el tiempo de exposición considerado. El agrietamiento de las probetas a compresión no mostró planos de fallo visibles relacionados con la reparación epoxídica. En los 4 tipos de ensayos se produce una caída inicial del parámetro resistente en cuestión, seguido de un repunte. Se interpretó esa disminución inicial a la presión de agua en el poro y a la cristalización de sales cuando las muestras fueron secadas antes de ensayo. También se tuvo en cuenta que todos los especímenes fueron colados y reparados casi al mismo tiempo, fueron puestos en obra antes de ensayar los del grupo de control, los que fueron

presentados al mismo tiempo que los de 1 mes de envejecimiento, período de tiempo desde su exposición al agua de mar. El incremento de la resistencia puede ser debido a una hidratación del cemento bajo el agua. La caída de resistencia no aparece para muestras mantenidas en la estufa a 60 °C, puesto que estos especímenes fueron puestos en la estufa después de remover los de 80 °C, lo que significa que el hormigón ya tenía unos meses de antigüedad.

La diferencia de resistencia entre los especímenes de diferente tipo de resina es aparente. El tipo 3 (Ep-3) proporciona mejores resultados para la flexión y el cuarteo, mientras la 2 (Ep-2) mejora la adherencia. Las discrepancias aumentan con el tiempo de exposición al agua de mar. Con dos tipos diferentes de cemento, un portland convencional y un resistente al sulfato, se ha detectado para las probetas moldeadas con el primero mayores valores de resistencia. En la tabla 2.10 se aprecian las diferencias alcanzadas según el tipo de cemento utilizado.

Tabla 2.10. Diferencias porcentuales en la resistencia.

Ensayo	Portland convencional	Resistente al sulfato
Cuarteo	38	39
Compresión	21	31
Flexión	32	27
Adherencia	86	78

Cuando los especímenes en agua de mar se sometieron a diferentes temperaturas se encontró que el deterioro aumentó con ésta. La resistencia a la tracción y la de adherencia al cabo de 6 meses resultó ser mayor en el material inmerso en agua salada a 20 °C que a 60 °C, y mucho más que a 80 °C. Los que quedaron sumergidos al nivel de la pleamar sirvieron de cobijo y hábitat a extensas colonias de moluscos de concha. Se obtuvo un aparente incremento de la resistencia, cualquiera que fuese su grado de envejecimiento, comparados con los del laboratorio, los internados en estufa, o los de exposición al aire.

2.4.4. DEGRADACIÓN EN MEDIOS ALCALINOS.

Anteriormente se mencionó como ejemplo de resistencia al medio salino el comportamiento de hormigón reparado con resinas epoxi en medio marino del golfo Pérsico [43]. Sin embargo el ambiente alcalino para los PRF de uso en materiales de construcción puede resultar aún más natural, pues, el mismo hormigón resulta ser una fuente del tal medio en forma del “líquido de exudación de los poros de hormigón” (LPH).

Diferentes investigadores han efectuado el esfuerzo de establecer la composición y las propiedades de LPH. En el año 1981 se publicó un artículo dedicado a la investigación sobre la

composición y el contenido de SPH en los cementos con y sin cenizas volátiles después de diferentes periodos de hidratación [44]. Se determinó en este trabajo que la cantidad de LPH en el hormigón es de unos 3% en masa, que su composición se puede resumir como 0.6 M de una base combinada o mezcla de KOH y de NaOH. Esta composición prácticamente no depende del contenido de las cenizas volátiles en el hormigón.

La composición del líquido de los poros de hormigón fue determinada por primera vez en el trabajo de Andersson et al. [45]. En este trabajo fueron extraídos a presión y estudiados los líquidos de poros de siete distintos tipos de cementos. Se analizaron los contenidos en Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, y Si. Se midió el pH y el potencial redox (Eh). Se obtuvieron los valores de la concentración iónica entre 0.03 – 0.29 M; y del pH entre 12.4 – 13.5. Esto ha permitido a empezar los ensayos en la solución sintética de LPH. La composición de esta solución sintética varía de una publicación a otra sin mucha explicación por parte de los autores. Todas estas soluciones tienen en común la presencia de los álcalis como KOH, NaOH y, en muchas ocasiones pero no en todas, la de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el valor del pH de la solución varía entre 11,5 y 13. Prácticamente en todos trabajos suele hacerse la referencia al trabajo mencionado de Andersson.

Los ensayos de durabilidad en estos medios suelen realizarse a temperaturas hasta unos 80 °C. Karbhari [46] presentó los

resultados de exposición de viniléster/fibra de vidrio al medio alcalino durante 15-75 semanas a temperaturas 23 – 80 °C, concluyendo que cabe esperar que en estas condiciones se mantengan durante 50 años el 27% de valor inicial de la resistencia a tracción y 58% de resistencia a cizalladura en viga corta. El análisis microscópico de la superficie [47] reveló formación de ampollas y demostró que la resistencia se presenta más alta en viniléster que en poliéster.

Prian y Barkatt [48] demostraron que la degradación de PRF con fibra de vidrio en un medio alcalino a 80 °C se debe en primer lugar al deterioro de la intercara matriz/fibra por la disolución del vidrio. A los valores elevados de pH también se realiza el hidrólisis de la matriz y extracción del ácido acrílico. En el trabajo de Karbhari et al. [49], exponiendo durante 18 meses al líquido de poros de hormigón y a otras soluciones derivadas unas muestras del compuesto de viniléster/fibra de vidrio E curado a temperatura ambiente, han establecido que son las sales alcalinas que difunden hasta la fibra, se propagan a lo largo de esta y la atacan con picaduras.

2.4.5. DEGRADACIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS.

Las resinas de viniléster han sido utilizadas desde hace tiempo como matrices en aplicaciones de materiales compuestos

en los que la resistencia a los ambientes corrosivos es un requerimiento imprescindible. Las resinas epoxi-viniléster (EVE) suponen un avance en las aplicaciones contra la corrosión en las que se precisa una importante resistencia mecánica y a la distorsión térmica. Procesos de refinado y electrólisis de metales, producción de pulpa y papel, obtención de gases como el cloro, o depuración de los gases de chimenea necesitan equipos que superen el tremendo ambiente corrosivo que se da en sus respectivas instalaciones industriales.

Este tipo de resinas está basado en moléculas de tipo epoxídico, pero se modifican convenientemente con derivados del ácido acrílico, de manera que pueden disolverse en estireno y curarse con un peróxido orgánico como si de un poliéster insaturado se tratase. El esqueleto de la molécula es epoxi, mientras que los dobles enlaces se encuentran en los extremos, lo que le confiere unas propiedades mejoradas. Con una epoxi isoftálica (EISO), los dobles enlaces quedarían en el interior del esqueleto y no en posiciones terminales. Esto reduciría la reactividad de los mismos, quedarían insaturados, y la molécula sería más fácilmente atacable.

Los grupos hidroxilo de las resinas EVE, uno en el grupo terminal y varios en el interior de la cadena epoxídica, muestran afinidad química por los grupos hidroxil de la superficie de la fibra, y sobre todo, por los del recubrimiento promotor de

adhesión que pudiera impregnar la superficie de la fibra. Se incrementa su mojabilidad y por tanto sus características mecánicas, estáticas y dinámicas. La resistencia a la degradación también es controlada por la parte epoxi de la cadena polimérica. Poseen dos grupos éster por molécula, mientras que el resto de poliésteres insaturados incluyen una cantidad mayor en su esqueleto, por lo que se incrementan los puntos de ataque hidrolítico. La empresa Dow comercializa cuatro tipos de resinas epoxi viniléster con este tipo de características tan especiales contra la degradación, a saber:

- BPA-EVE. (Derakane 411). Resinas bisfenólicas-epoxi viniléster que combinan una gran resistencia y elongación con un buen comportamiento frente a temperatura y agentes ácidos y álcalis.
- NOV-EVE (Derakane 470). Resinas novolaca-epoxi viniléster aptas para temperaturas de 200 °C y ambientes que contengan ácidos o disolventes.
- BBPA-EVE (Derakane 8084). Resinas de bisfenol A modificadas con caucho-viniléster. Son requeridas por sus altas características mecánicas en la construcción de dragaminas. Gracias a su flexibilidad y adherencia se utilizan como imprimación para recubrimientos.
- BR-EVE (Derakane 510). Resinas epoxi viniléster bromadas de excelente resistencia al fuego. Son

aconsejables en los procesos de blanqueo de la industria del papel.

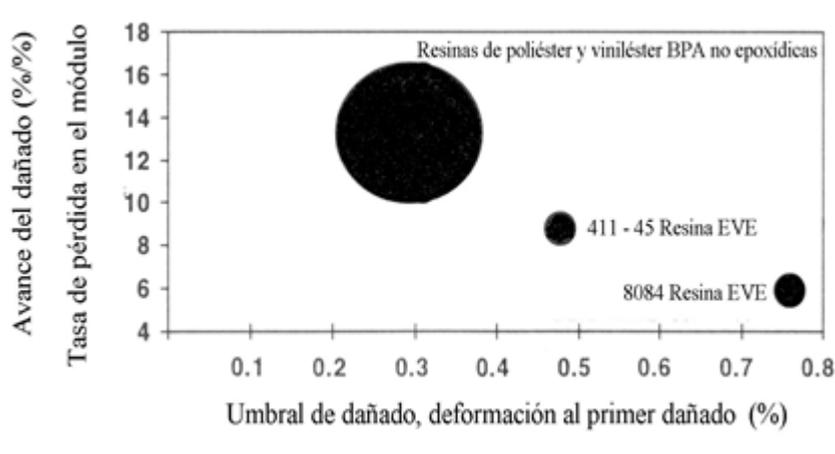


Figura 2.11. Tolerancia y nivel de dañado con resina EVE.

En la figura 2.11 se muestra la sensibilidad al dañado de laminados con diversas resinas reforzadas en mat. La tolerancia al dañado es de 2 a 3 veces mayor con resinas epoxi viniléster, mientras que la progresión del dañado es un 50% menor. En términos prácticos una mayor expectativa de vida y un mayor margen de seguridad. A principios de la década de los 90 se plantearon casos que requerían una resina de gran resistencia a la corrosión, con una duración mínima de 2 años, y una temperatura de distorsión térmica HDT intermedia entre la de una resina bisfenólica-EVE y una novolaca-EVE.

Tanto la industria papelera, donde los agentes de blanqueo de la pulpa pueden ser una solución de dióxido de cloro, de pH 3

a 4 y 65 °C, o una solución de peróxido de hidrógeno a 99 °C y pH 12, como la industria química, en la que se necesita lavar humos orgánicos ácidos con sosa al 20% y 80 °C, requerían la construcción de sus equipos con resina de estas características. El transporte por carretera de grandes volúmenes de lejía de hipoclorito sódico al 21% de concentración, expuesta a temperaturas entre -35 °C y 43 °C, también constituyó un caso de aplicación de esta resina.

Tabla 2.11. Características mecánicas de las resinas EVE.

Resina	BPA-EVE (411)	HDVR (441)	NOV-EVE (470)
RM (MPa)	85-90	85-90	85-90
E (GPa)	3.4	3.3	3.7
%A _B	4-6	6-7	3-4
R _F (MPa)	145	160	145
E _F (GPa)	3.4	3.5	3.8
HDT (°C)	102-105	115-120	145-150

McNally [50] hizo públicos sus resultados en la aplicabilidad de una resina BPA-EVE de alta densidad de entrecruzamiento (HDVR) resistente a la corrosión con una HDT mejorada, comercializada bajo marca Derakane 441-400. Sus propiedades se refieren en la tabla 2.11, de la que destacan sus características mecánicas, especialmente la elongación a rotura, y una

temperatura de distorsión intermedia. Se consigue mejorar su comportamiento térmico sin pérdida de su flexibilidad y dureza.

Tabla 2.12. Retención* (%) en compuestos con resina EVE.

Medio y T (°C)	t (mes)	BPA-411	HDVR-441	NOV-470
H ₂ SO ₄ 75%, 40 °C	1	82	83	97
	6	74	84	93
HCl 37%, 40 °C	1	85	97	-
	3	86	94	-
	6	72	95	-
NaOH 5%, 80 °C	1	87	76	-
	3	80	71	-
	6	68	55	-

(*) Referida a R_F: resistencia a flexión.

Siguiendo las directrices de la norma ASTM C 581, se comprobó la resistencia química de estratificados con dos capas de mat de 450 g/m² en diversos medios, y cuyos resultados se recogen en la tabla 2.12. Se aprecia una resistencia intermedia del compuesto en resina HDVR en medio sulfúrico, pero después de 6 meses, su resistencia a la flexión no ha variado. Frente al ácido clorhídrico, su comportamiento es magnífico, con una escasa merma de su resistencia a flexión, 5%, después de 6 meses. Parece claro que podría utilizarse a mayores

temperaturas y menor concentración, 100 °C y 10%. También sería recomendable la resina BPA-EVE, pero la resina NOV-EVE, debida a su mayor coste, se aconsejaría para altas concentraciones y temperaturas. En el caso de disolventes, como el metanol, son de baja tolerancia. Las epoxi viniléster de novolacas son las más resistentes al metanol. Con relación a un menor costo y un índice de retención relativamente alto, la resina HDVR es una alternativa frente a la de novolaca, siempre que la temperatura sea moderada.

2.4.6. DEGRADACIÓN EN MEDIOS ORGÁNICOS.

Los depósitos de compuesto para la industria petrolífera se diseñan para operaciones a 30 años, pero a los 5 ya presentan algunos inconvenientes si los fondos no se protegen. Al principio se empleaban betunes arenados. En los 50 se pasó a alquitranes epoxidados o con fenólicas. Desde los 60 se aplican reforzados, base epoxi o poliéster isoftálico ([51], [52]). Las previsiones de los ensayos acelerados han ido confirmándose en depósitos enterrados construidos en resina isoftálica [53]. Los depósitos enterrados de la industria petroquímica no solo deben mostrar resistencia al agua u otras sustancias que porte el petróleo, sino también a sus derivados. Las gasolinas y gasóleos

son los medios más degradantes para un material compuesto polimérico. Los aditivos alquil-plomo para la mejora del rendimiento de la gasolina en el motor han sido sustituidos por aditivos aromáticos: benceno, tolueno, xileno y metil terbutil éter. Además, existen gasolinas modificadas con alcohol metílico, bastante agresivo con los poliésteres insaturados. Areso [54] ha estudiado la durabilidad del poliéster isoftálico reforzado con mat de vidrio de alto gramaje. Los paneles fueron curados a 70 °C durante 18 horas. La exposición duró 1000 horas en un medio, a 50 °C, compuesto por 41.5% tolueno, 41.5% Isooctano, 2% isobutanol y 15% metanol, en volumen.

En resinas isoftálicas de resistencia general a los medios químicos se observó hinchamiento pero no ampollas, fisuras y fibra al descubierto. Las pérdidas en el módulo de flexión oscilaron entre 12 y 18% en probetas inmersas y 6% para las expuestas a los vapores. Con resina isoftálica modificada de alta reactividad, sometida a las mismas condiciones, se apreciaron menos fisuras e hinchamiento, pero no ampollado, y fibras al descubierto. Las pérdidas en el módulo a flexión fueron 2% y 12% según se expusieran al medio vapor o líquido en muestras fabricadas por bobinado de 60% en fibra y 7 mm espesor. En laminados de 30% en fibra y 5 mm de espesor se obtuvieron pérdidas del 8% y 21% respectivamente. El mayor espesor y proporción de fibra en las piezas obtenidas por bobinado,

depósitos y tuberías, hace que el fenómeno de la difusión de los componentes polares oxigenados no sea tan letal como en los laminados mat. Sin duda, la difusión tiene un alcance limitado, y es entonces cuando las características mecánicas obtenidas de probetas expuestas dependerán mucho del espesor. En ese sentido, el autor señala que materiales que han operado satisfactoriamente en depósitos durante 26 años no superan los ensayos para espesores bajos y sí para espesores altos o también con alto porcentaje de fibra.

2.5. CARACTERÍSTICAS DINÁMICAS.

Chateauinois ([55], [56]) ha estudiado el efecto del agua en el comportamiento a fatiga estática en laminados epoxi-fibra de vidrio R unidireccional. Las inmersiones las efectúa en agua destilada a temperaturas entre 30 y 90 °C durante 100 días. En la evolución del dañado con el tiempo destacan 2 etapas, figura 2.12. La primera se caracteriza por pérdidas graduales de baja cuantía. Está gobernada por la tolerancia local a los defectos. Como tales defectos nucleadores tenemos las fibras dañadas inicialmente en los primeros instantes de la sollicitación. También sería causa de este tipo de pérdidas la relajación viscoelástica de la matriz.

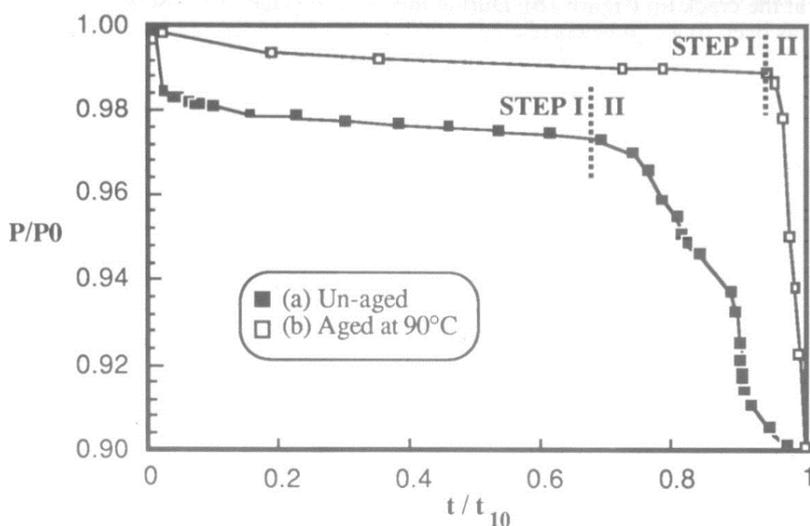


Figura 2.12. Retención de la rigidez frente al tiempo.

La siguiente etapa sería la de propagación de una zona de dañado nucleado en la etapa anterior. Algunas de las grietas crecen perpendiculares a la fibra, involucrando el agrietamiento de la matriz, la rotura de la fibra y el fallo superficial a cortadura en el fondo de la grieta. Mientras que la pérdida de rigidez en la primera fase es exponencial decreciente, la segunda lo hace linealmente y a gran velocidad. Los fallos producidos en las uniones se debieron a la deslaminación del composite, lo que supone que éstos están ligados al deterioro de la interfase fibra matriz en el laminado.

2.6. CARACTERÍSTICAS A IMPACTO.

En un impacto puede suceder la rotura por relajación de la matriz (dúctil) o promoviendo la deslaminación (interfase frágil). La respuesta al impacto depende de la energía de éste y la relación entre las energías de iniciación y propagación. Boukhili ([57], [58]) desarrolló un método para el estudio de la respuesta al impacto repetido de baja energía. Define un umbral de energía E_0 la que produce deslaminación en un impacto, según la expresión:

$$E_I = c \text{ Log } N_{IF} + E_0$$

En la que E_I , E_0 , N_{IF} y c son respectivamente la energía de impacto, la energía umbral que induce la deslaminación en un impacto, el número de impactos para inducir la deslaminación (transición I) y una constante de ajuste dependiente del tipo de material. Encontró que la evolución del material sigue una curva de fatiga a impacto en la que aparecen tres niveles de respuesta en el área delaminada frente al número de impactos sucesivos, figura 2.13, a saber:

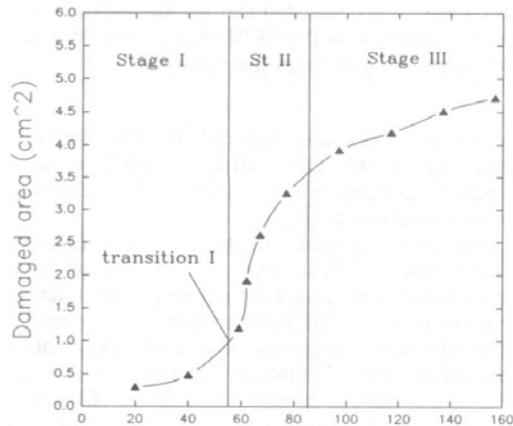


Figura 2.13. Curva A-N: dañado frente a impacto.

- En un primer estadio (I), es la matriz la que se fractura, siendo la tasa de dañado baja.
- Una segunda etapa (II), caracterizada por un crecimiento rápido de la tasa y forma de dañado. Es una zona de transición entre fractura de la matriz y la deslaminación de las capas de refuerzo.
- El tercer nivel (III), con agrietamiento de la matriz y deslaminación, corresponde de nuevo a una lenta tasa de dañado.

Champoux et al. [59] han estudiado el efecto de la absorción de agua en la resistencia a impacto repetido de baja energía en laminados epoxi/grafito simétrico complejo (45₂/-45₂/90₂/0₂/45/-45/0₂/45/-45/45/-45/0₂)_S. Se expuso el material a la acción del agua durante 100 días a temperaturas de 23 y 100 °C. Se

determinó el área dañada frente a un número alto de impactos, superior a los 500, siendo la energía de éstos entre 1.1 y 3.6 J.

A medida que aumenta la temperatura de exposición, la difusión de agua se incrementa, aumentando el área afectada y disminuyendo el número de impactos necesarios para entrar en la zona de transición. El aumento de temperatura favorece la rotura de la matriz y la deslaminación.

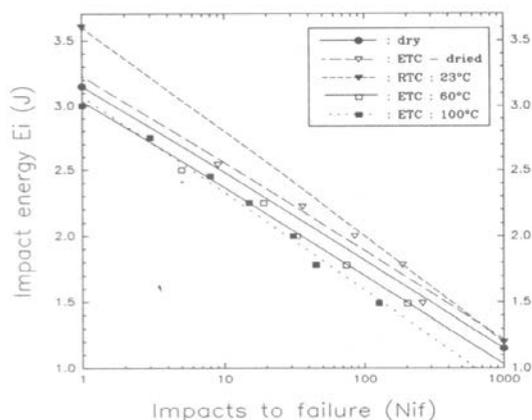


Figura 2.14. Curva de fatiga a impacto. 0.35% de agua.

Como si de una curva de fatiga se tratase, la representación de la energía de impacto, E_I , frente al número de impactos con rotura correspondiente al inicio de la zona de transición N_{IF} , figura 2.14, nos permite hacer dos consideraciones. La primera es que comparada con los especímenes secos, el umbral de energía es más alto en los especímenes condicionados a temperatura ambiente y menor en los de temperaturas superiores.

La segunda indica que los acondicionados a temperatura ambiente mejoran su respuesta por retraso en la aparición de la zona de transición, ocurriendo lo contrario para los acondicionados a temperaturas superiores.

La plastificación de la matriz por el agua absorbida en las muestras condicionadas a 23 °C explica el aumento en la resistencia a la fatiga por impacto, mientras que la disminución en los especímenes expuestos a mayores temperaturas se justifica por una inducción de microgrietas en la matriz. Esto sería admisible para 100 °C, pero se sabe que no ocurre a 60 °C. De la figura 2.14 se desprende que la influencia del agua es muy pronunciada a baja energía, pero se desvanece a impactos de mayor energía. Las curvas a 60 y 100 °C convergen cuando la energía de impacto es alta.

Según Lee y Peppas [60], que han estudiado los modelos de difusión de agua tomando en consideración las tensiones inducidas por la humedad y su influencia en el mecanismo de transporte en este composite, sostienen que el agua absorbida causa en el centro de la muestra tensiones internas de tracción en dirección transversal, y a compresión en los alrededores de su superficie durante la exposición. Al mismo tiempo, tensiones internas de tracción son introducidas longitudinalmente en la fibra, mientras la resina sufre tensiones a compresión.

A partir de aquí, para un mismo nivel de agua absorbida, ni es uniforme el perfil de distribución de ésta, ni el tiempo requerido es el mismo. A temperatura ambiente, el tiempo requerido para un 0.35% de humedad es alto (140 días). A 100 °C, apenas se tardan 24 horas.

En el primer caso, se relajan las tensiones inducidas por la entrada de agua, mientras que para el segundo caso, las tensiones inducidas no se liberan sino que se superponen a las inducidas a postimpacto. El nivel de tensiones internas inducidas se acrecienta cuando la energía de impacto crece pero la contribución relativa de las tensiones internas inducidas por el agua difundida decrece, tanto más cuanto menor sea la cantidad de agua o la temperatura de exposición.

En condiciones ambientales, el efecto de la temperatura en la absorción de agua puede medirse hasta el punto de ebullición. Kasamori [61], con ayuda de un autoclave, modelizó la evolución de las características a flexión y la resiliencia frente al tiempo, en el rango de altas temperaturas (100-250 °C). No se especifica el tipo de resina insaturada de poliéster. Los refuerzos de vidrio empleados fueron un tejido de textura aleatoria ondulada y otro de fibra cortada. El aspecto superficial es de agrietamiento incluso protegidas con gel-coat.

Un aspecto relevante que diferencian sus datos de los de otros autores es la pérdida de peso, creciente con el tiempo y la

temperatura, en vez de ganarlo por absorción de agua. Después de 24 horas a 200 °C llega a ser de un 15%. El módulo y la resistencia a flexión también se resienten con el tiempo y la temperatura, figuras 2.15 y 2.16.

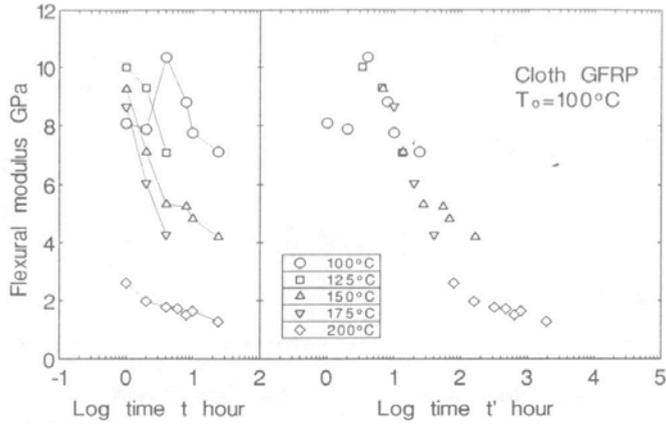


Figura 2.15. Curva original: módulo-tiempo-temperatura.

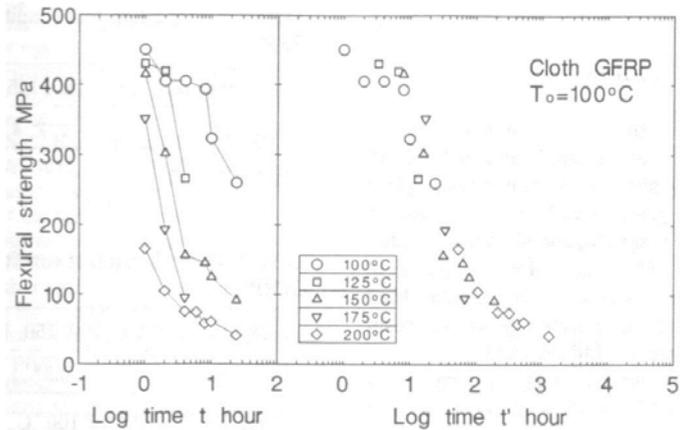


Figura 2.16. Curva **original**: resistencia-tiempo-temperatura.

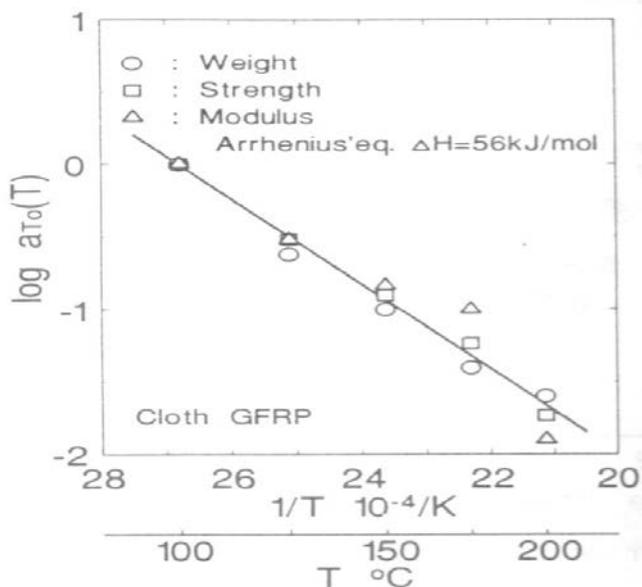


Figura 2.17. Factor de cambio térmico-temporal.

Los autores del trabajo definen un indicador llamado factor de cambio temperatura-tiempo, que se representa en la figura 2.17, requerido para componer las curvas originales de peso, módulo, y resistencia a flexión. Se observa una dependencia de acuerdo al modelo de Arrhenius en las magnitudes medidas frente a $1/T$. A dichas temperaturas, el agua reacciona con el poliéster. La hidrólisis del poliéster se puede seguir por infrarrojos, sobre los picos característicos de uno de los productos de la hidrólisis, el ácido ftálico.

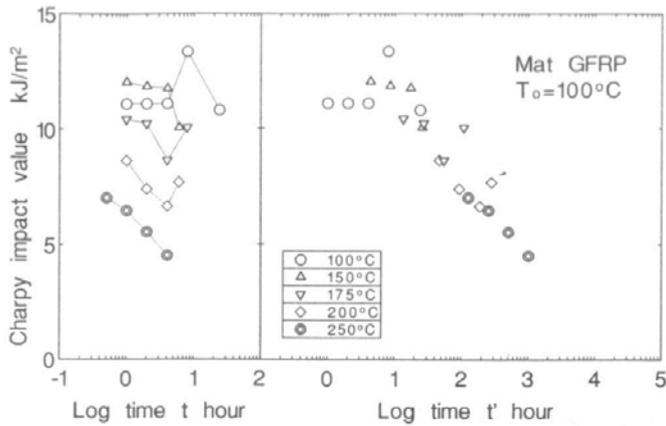


Figura 2.18. Variación de la tenacidad frente al tiempo.

La tenacidad a impacto también se ve minorada no sólo por el tiempo de exposición sino también por efecto de la temperatura, figura 2.18. Los valores oscilaron entre 12 y 4 kJ/m². El factor de cambio presentó para las cuatro magnitudes correlaciones similares con 1/T.

2.7. COMPORTAMIENTO A FRACTURA.

2.7.1. EFECTO DEL AGUA.

Selzer ([62], [63], [64]) ha investigado los efectos del contenido de agua en la tenacidad a fractura de diversos composites de carbono unidireccional con resinas epoxi frágiles y tenaces. Para temperaturas entre 23 y 100 °C, el contenido de

agua retenida en los dos tipos de composite, después de 7000 horas de exposición, oscila entre 1.3% y 1.6% para el de epoxi frágil, EP, y entre 1% y 2.5% para el de epoxi tenaz, EP_{mod}.

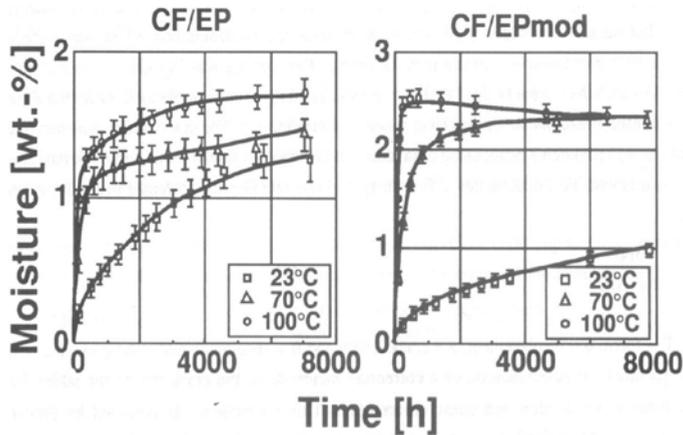


Figura 2.19. Condiciones para difusión de agua

La tenacidad a fractura se ha cuantificado por ensayos en modo I y II de acuerdo al protocolo del grupo europeo de fractura. El comportamiento tenaz viene determinado por la tasa de relajación de energía por deformación crítica G_{IC} y G_{IIC} , según los modos anteriormente citados. Conforme aumenta la temperatura, no sólo se incrementa la humedad absorbida sino que también la evolución hacia el estado de equilibrio es más rápida, figura 2.19. La curva de absorción a 100 °C es una excepción en el composite con la resina tenaz (CF/EPmod). El contenido de agua disminuye prontamente después de pasar un

máximo. Springers [65] explicó este fenómeno basándose en las microgrietas que aparecen a causa del agua y la temperatura, por lo que el agua entra más fácilmente en el material. El crecimiento de las grietas y la descohesión fibra matriz produce pequeños trozos de matriz desprendidos que causan pérdidas de material y reducción del peso total del espécimen.

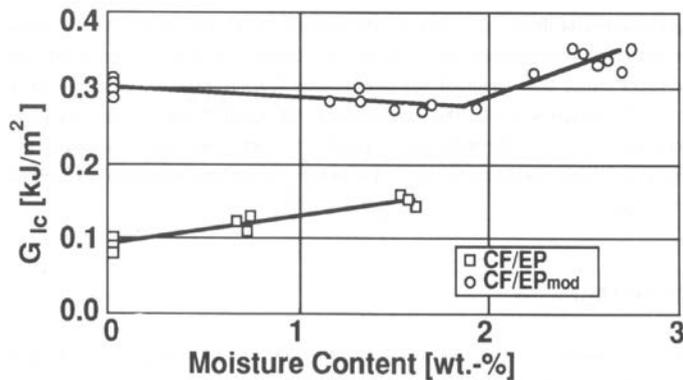


Figura 2.20. Influencia del agua retenida en la tenacidad a fractura en modo I.

La variación de G_{IC} con el contenido de agua se muestra en la figura 2.20. La resina modificada imprime en el composite un comportamiento tenaz mejor, del orden de tres veces en estado seco. En este material, las muestras que todavía se encuentran a mitad de contenidos de saturación llegan a experimentar un 8% de disminución en su tenacidad. Después de esto, la tenacidad se incrementa hasta un 15%. El decremento de G_{IC} para muestras con poco tiempo de exposición fue el

resultado de que la matriz no era todavía bastante tenaz, y que por otra parte, la humedad ya había dañado la interfase. Posteriores aumentos de la tenacidad se interpretan como un mayor grado de plastificación de la matriz como resultado de mayores dosis de agua absorbida, y a partir de aquí, una mayor energía consumida por efecto del puenteo por fibra (fiber bridging). El compuesto con resina frágil presentó un crecimiento continuo y lineal de la tenacidad a fractura a medida que va impregnándose de la humedad del medio, un 65% respecto de la situación de referencia.

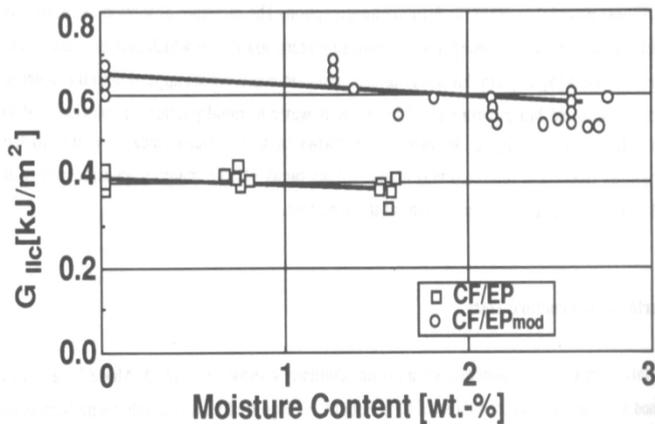


Figura 2.21. Tenacidad a fractura en modo II respecto al contenido de agua.

Los resultados para el modo II se tienen en la figura 2.21. G_{IIc} es una función decreciente con el contenido de agua. El composite frágil posee una tenacidad en estado seco inferior en

un 50% al de resina modificada, mientras que sus diferencias respectivas entre la situación de referencia y la de saturación son de un 12% y 7%. La reducción de los valores de G_{IIC} es el resultado del debilitamiento de la interfase como consecuencia de la humedad absorbida. Estudios de microscopía electrónica evidenciaron en la superficie de muestras secas una extensa zona acuchillada mientras que en las saturadas hubo mucha menor incidencia del aspecto acuchillado y una mayor cantidad de fibras en barra.

Las aplicaciones marinas suponen una gran proporción del mercado mundial de materiales compuestos de matriz polimérica. Con ellos se construyen estructuras de barcos de recreo y tablas de deslizamiento ([66], [67]). La resistencia al agua de mar se ha tornado uno de los factores que han impulsado los estudios en este campo. Se dispone de una gran cantidad de datos sobre la difusión de la humedad y características residuales. La influencia de dicha humedad en el modo de fallo por deslaminación se estudiaba al principio solo con ensayos de cortadura de viga corta, cuya validez era cuestionable [68]. Posteriormente se usaron los ensayos de deslaminación en Modos I y II de los compuestos con matrices de resinas termoestables ([32], [38], [69], [70], [71], [72]) y termoplásticas, sometidos al ataque por agua en forma de inmersión, o ciclado, o en cámara climática ([73], [74]).

Cada vez más va tomando interés la aplicación de preimpregnados de matriz termoplástica en la industria marina. Esto es debido a lo atractivo de sus cualidades: baja toxicidad, reciclable, vida en servicio teórica ilimitada. Nuevamente encontramos poca literatura respecto de la resistencia al medio de tales materiales termoplásticos reforzados. Además, debe de resolverse el problema de la interface fibra-matriz para que materiales como el polipropileno se introduzcan definitivamente en el campo marino. En este sentido, Davis [75] estudia la viabilidad de compuestos de fibra de vidrio con polifenilén sulfuro al 53% volumen en fibra, V_F , y polipropileno del 35% al 38% V_F , ambos preimpregnados, y los compara con otros de matriz termoestable, como epoxi del 30% V_F elaborados por contacto a mano, preimpregnado de epoxi con 54% V_F , y viniléster epoxídico de 30% V_F , tomando como característica base para su análisis la tenacidad a fractura en modo I y II.

Primeramente establece la importancia del curado con las resinas epoxi. El curado ambiental responde a un crecimiento asintótico de la temperatura de transición vítrea. El efecto del curado a 60 °C durante 8 horas respecto del ambiental se muestra en la tabla 2.13. En los laminados de polipropileno con fibra de vidrio se pudo comprobar que el aumento de la velocidad de enfriamiento incrementa la tenacidad a fractura en ambos modos como consecuencia de la pérdida de cristalinidad.

Tabla 2.13. Diferencia comparativa entre curados.

Característica	τ (ILSS)	R_F (flexión)	G_{IC}	G_{IIC}
Variación %	+ 4	- 2	0	- 15 a - 30

La absorción de agua no depende de la temperatura de curado pero si se encontró que los efectos de la inmersión son peores en agua destilada que en agua salina. Tanto la resina epoxi como su compuesto alcanzan valores de saturación a 50 °C de 2.3%, mientras la resina de viniléster lo hace en un 0.7%. A 70 °C, los compuestos de polipropileno y epoxi alcanzan contenidos del 0.7% y 1.5% durante los primeros 30 días de inmersión. La tabla 2.14 refleja la excelente respuesta de resinas de viniléster después de 1 mes de inmersión.

Tabla 2.14. Efecto de la absorción de agua en el factor K_{IC} .

Material	%	K_{IC} (MPa/m ^{1/2})
Epoxi	0	1.0
	0.7	1.3
	2.3*	2.2
Viniléster	0	0.8
	0.5	1.0
	0.7*	1.1

*Valor para la condición de saturación.

La inmersión durante 2 meses en agua destilada a 60 °C de compuestos casi unidireccionales, curados a la misma temperatura, condujo a unos resultados expresados en la tabla 2.15. De estos resultados se deduce que con bajo contenido de fibras, la plastificación de la matriz domina en el comportamiento del modo I de fractura, mientras que el deterioro de la interface fibra-matriz gobierna la rotura a flexión y a cortadura.

Tabla 2.15. Variación (%) de las características iniciales.

Material	Ganancia agua	τ (ILSS)	σ (flexión)	G_{IC}
Epoxi	1.1	- 45	- 33	+ 76
Viniléster	0.4	- 46	- 50	+ 47

Los ensayos de fractura en modo II para el compuesto con resina epoxi son de una gran sensibilidad a la integridad interfacial, y por tanto de mayor sensibilidad a la severidad del ataque medio ambiental. La tabla 2.16 refleja la evolución con el tiempo, llegando a reducciones del 30% en 5 meses a 50 °C, provocada por la degradación de la unión fibra-matriz. El compuesto de polifenileno sulfuro es muy sensible a la degradación de su interface fibra-matriz [76], puesta de manifiesto en el ensayo a tracción transversal. Aun siendo su valor de saturación muy bajo, 0.2%, éste es suficiente para

deteriorar la interface. Su módulo y resistencia transversal se devaluaron en un 65% y 85% respectivamente. Comparado con la situación de un compuesto de epoxi en las mismas condiciones, las variaciones un ligero incremento en módulo y una disminución del 50% en resistencia.

Tabla 2.16. Variación de tenacidad G_{IIC} con el tiempo.

t (meses)	T (°C)	Agua (medio)	G_{IIC} (J/m ²)
0			2300
1	20	Salina	2480
5			2160
0			2300
1	20	Destilada	2300
5			2040
0			2300
1	50	Destilada	2180
5			1600
0			2300
1	70	Destilada	1960

El compuesto con polipropileno también es susceptible de pérdidas de su tenacidad a fractura interlaminar por cortantes. La tabla 2.17 nos manifiesta pérdidas severas con tiempos y

temperaturas a los que la ganancia de peso es menor que las habidas en el compuesto con resina epoxi para condiciones similares. Los resultados demuestran la tremenda importancia que tiene la interface fibra-matriz y lo desaconsejable que resulta considerar la ganancia en peso de agua absorbida como parámetro monitor del deterioro del material.

Tabla 2.17. Variación de G_{IIC} (J/m^2) en distintas condiciones.

Seco	1500
2 meses, agua destilada a 20 °C	2120
2 meses, agua marina a 20 °C	1980
1 mes, agua destilada a 50 °C	1790
1 mes, agua destilada a 70 °C	760

2.7.2. INFLUENCIA DE MEDIOS NO ACUOSOS.

La primera generación de compuestos grafito con resinas epoxi de alta reticulación tenían en general una alta rigidez y resistencia, tanto en caliente como en húmedo, pero la principal desventaja radicaba en su fragilidad y su pobre tolerancia al dañado ([77], [78], [79]). Éste podía ser observado por diferentes formas de deslaminación atribuibles a la

manipulación, durante la fabricación, impactos de baja energía, tensiones residuales, defectos y discontinuidades.

Varios autores han empleado la fractografía para caracterizar el dañado por fractura interlaminar en compuestos con matrices de diverso grado de fragilidad pero con la misma tipología de refuerzo (fibra unidireccional) pero sin considerar la influencia del medio ambiente ([80], [81], [82]). Otros estudios revelaron un aumento de la tenacidad a fractura interlaminar con la humedad absorbida por inmersión en agua o en contacto con corrientes de vapor de agua ([32], [38], [69], [73], [74], [70], [71], [72]). Hooper [83] ha estudiado la incidencia de medios no acuosos como los combustibles para la aviación militar y la comercial en el comportamiento a fractura interlaminar de preimpregnados unidireccionales de grafito/epoxi, curados en autoclave. Los resultados en muestras saturadas aparecen en la tabla 2.18.

Tabla 2.18. Efecto medio ambiental en la tenacidad a fractura.

Medio	Modo I (J/m ²)	% Peso	Modo II (J/m ²)	% Peso
Ambiental	111	-	814	-
Agua	170	+0.93	955	+1.40
JA comercial	170	+0.34	962	+0.56
JP4 militar	159	+0.38	1021	+0.59

Todos los medios han causado un incremento de la tenacidad del laminado ensayado. La absorción de agua es del orden de 2 a 3 veces superior a la de los combustibles. Con respecto al material no expuesto, G_{IC} experimenta un incremento superior que el observado para G_{IIC} . Los efectos medio ambientales producen cambios significativos en el aspecto de la fractura en la deslaminación por apertura a tracción (modo I). Los especímenes de referencia, ensayados a la temperatura ambiental, muestran una morfología típica de fractura, figura 2.22.

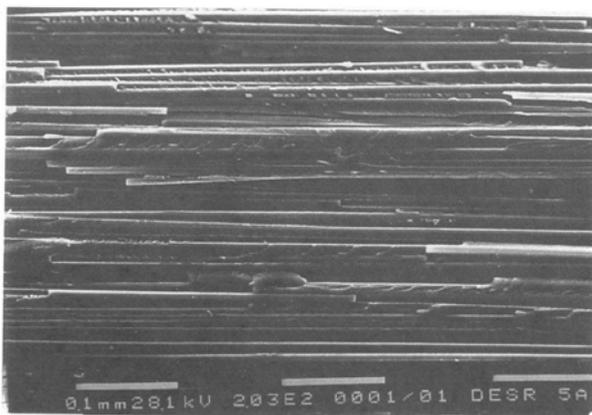


Figura 2.22. Fractografía modo I. Muestra de referencia.

La superficie de las fibras se muestra limpia. En algunas áreas, éstas aparecen cubiertas de matriz. Las fibras rotas son la evidencia del puente por fibra. La matriz falla a tensión cerca de la interfase fibra-matriz. La rotura de la matriz bajo las fibras

contiene formas de crestas inclinadas hacia la izquierda, lo que indica que el agrietamiento avanza hacia la derecha, de acuerdo a las observaciones de Arcan [82].

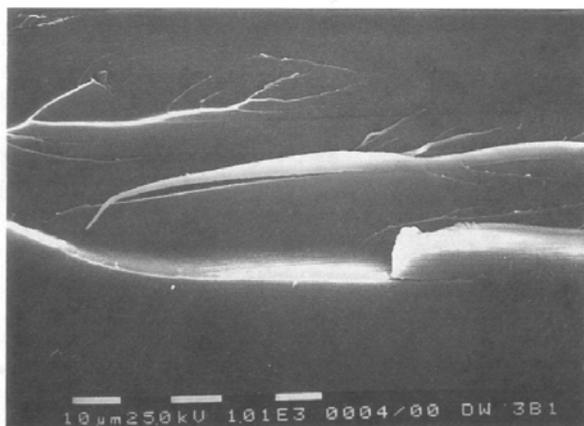


Figura 2.23. Fractura de la resina hasta saturación en agua.

El material expuesto en agua hasta saturación exhibe una mayor cantidad de fibras cubiertas por resina, lo que indica una mayor cantidad de energía absorbida debido a la deformación extensiva de la matriz. Aparentemente, la fractura más dúctil de este caso es la consecuencia de una mejor adhesión entre fibra y matriz. El rasgo típico es la aparición de marcas parecidas a cuencas fluviales, figura 2.23.

Las superficies de las roturas de muestras expuestas a los combustibles son muy similares entre sí. No aparece el agrietamiento en forma de crestas y sí el de cuenca fluvial, figura

2.24. Un examen exhaustivo de las superficies revela la presencia de fibras rotas cubiertas de matriz, pero en mucha menor cuantía que las que pudieran aparecer en las fracturas de muestras no expuestas. Cabe atribuirse este fenómeno a la absorción de combustible, ya que el volumen de fibra y la proximidad al plano de fractura es la misma para todas las muestras.

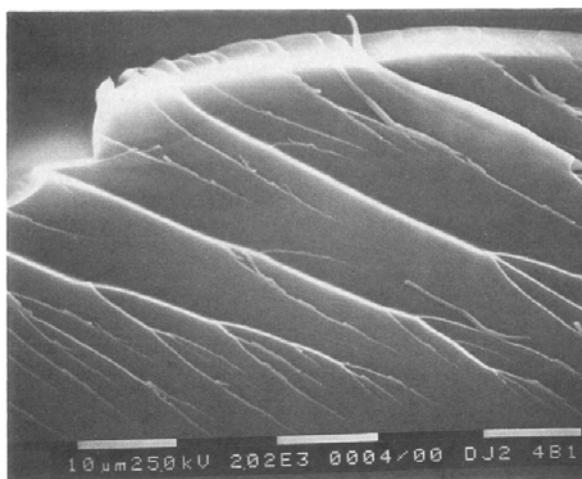


Figura 2.24. Fractura de la resina a modo de cuenca fluvial.

La extensión de las regiones de fractura cohesiva de la matriz, acompañada de una significativa cantidad de fibras rotas, tienden a incrementar considerablemente la tenacidad a fractura en modo I. También se da una mayor adhesión de la fibra a la matriz. La absorción de agua no altera significativamente la morfología de la deslaminación a cortadura (modo II) respecto a

la muestra de referencia. En los combustibles si cambia el aspecto superficial de la fractura. La superficie de fractura en modo II de muestras no expuestas presenta una gran extensión de roturas en forma de crestas, mucho más que para el modo I.

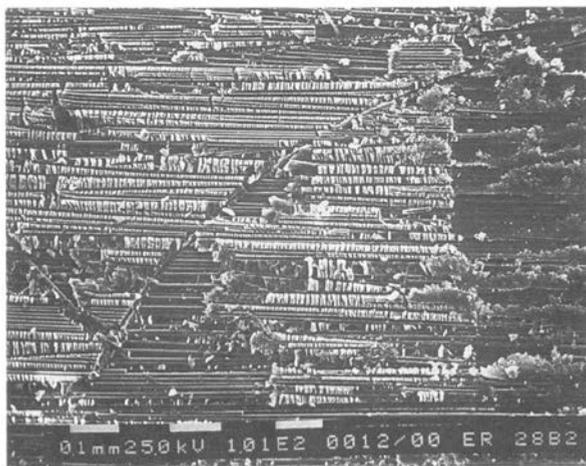


Figura 2.25. Fractura modo II con forma de crestas.

Para sistemas frágiles grafito/epoxi el avance del frente de grieta es nucleador de una gran cantidad de microgrietas. En la figura 2.25 se observa la formación de crestas en una propagación de grieta desde la derecha, siendo así puesto que las tensiones de cortadura también se dirigen de derecha a izquierda. Las crestas tienen un aspecto ondulado, a modo de escalope, y aparecen más juntas y compactas que en roturas producidas en modo I.

El aspecto de las fracturas de las muestras inmersas en los dos combustibles es similar, pero con diferencias respecto a las muestras de referencia y saturadas en agua. De la figura 2.26 se infiere que la densidad de roturas en forma de crestas es mucho mayor.

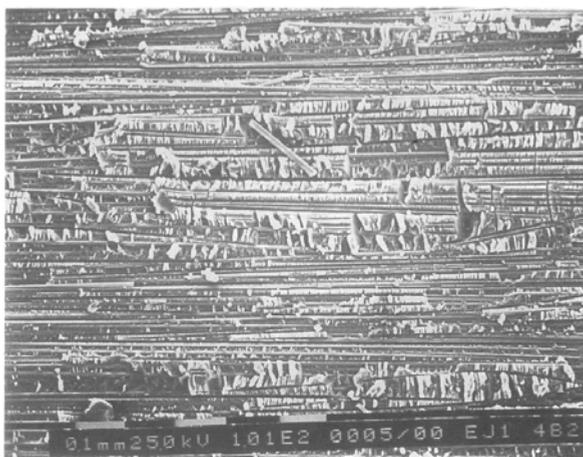


Figura 2.26. Fractura en modo II. Combustible comercial.

2.8. RESINAS VINILESTER BISFENOL-A (VEBA).

Las resinas VEBA se destacan dentro del grupo de resinas poliéster insaturado por tener las propiedades semejantes a algunas del tipo epoxi, pero con una facilidad de aplicación y de manejo que las resinas epoxi no poseen. Esto se debe a la longitud de la cadena molecular, a presencia de los grupos

aromáticos de bisfenol-A y a la capacidad de reacción de entrecruzamiento de los grupos terminales vinílicos, a pesar de que la densidad de entrecruzamiento resulta menor que para los poliésteres termoestables de uso común [84]. Las propiedades más relevantes de las VEBA, su alta estabilidad química y térmica, alta resistencia, tenacidad elevada, precio relativamente bajo, las hacen competitivas con las resinas epoxi [85].

Las propiedades arriba mencionadas hacen que las VEBA estén muy bien valoradas por las industrias química, naval y eléctrica donde es crítica la capacidad de resistir a los ambientes corrosivos y/o temperaturas elevadas ([86], [87], [50]). Al día de hoy, en el mercado están presentes varias marcas de resina de este tipo: las resinas Hetron™ y las resinas Epoxi Vinil Éster Derakane™ diseñadas y fabricadas por Ashland ([88], [89]), las resinas de Dow [90] y las viniléster Palatal de BASF [91] y las características mecánicas de las resinas poliéster insaturadas tienen un largo historial de investigación. Son bastante bien y ampliamente conocidas ([86], [87], [26], [27], [92]). Sin embargo los datos sobre cambios de la tenacidad de los VEBA en fractura interlaminar debidos al envejecimiento térmico siguen faltando. Apenas existen trabajos sobre el efecto de la resina viniléster modificada con plastificantes y gomas en el valor de G_{II} en composites unidireccionales pero curados a alta temperatura [93]. Se sabe que algunos procedimientos de curado

de estos materiales pueden afectar seriamente sus propiedades mecánicas en tracción y en flexión ([94], [95]). Este aspecto se hace especialmente importante cuando se trata de reparación o mantenimiento de grandes instalaciones in situ, sin posibilidad de aplicación de las temperaturas de curado o de post-curado elevadas.

Los materiales compuestos laminados, siendo bastante débiles en dirección perpendicular al plano de la lámina, suelen ser muy sensibles a la deslaminación por cualquier causa. La tenacidad en deslaminación o resistencia a la propagación de una grieta interlaminar en cizalladura durante flexión se cuantifica con la tasa de relajación de energía por deformación en modo II, G_{II} . Con todo ello, resulta importante la utilización de este indicador de tenacidad en fractura interlaminar para evaluar la posibilidad de que composites de VEBA curados a baja temperatura sean viables en la práctica y de coste de producción in situ más económico.

3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

3.1. PROGRAMA EXPERIMENTAL.

Del análisis de los antecedentes y de la revisión bibliográfica nos llevan a planificar la investigación de acuerdo a los siguientes aspectos:

- Determinar el grado de *variación* en las *características mecánicas* para deslaminación *en modo II* mediante el *curado* a temperaturas “*bajas*” - no muy superiores a la ambiental.
- Caracterizar la *durabilidad* del material compuesto de la resina *viniléster-bisfenol-A* y tejido de fibra de *vidrio* en condiciones de *larga exposición a temperatura elevada*.
- Establecer el *mecanismo* de influencia de *temperaturas* y *tiempos* de *curado* y de *exposición* en comportamiento a *deslaminación en modo II* del material *curado* y *degradado*.

Para ello, se contempla realizar tres tipos de *ensayos mecánicos* que nos cualifiquen los materiales compuestos a elaborar, sobre la base de las características dúctiles y resistentes determinadas con dichos ensayos. Éstos son:

- **Flexión.** Que nos informará de la rigidez (módulo elástico, E), resistencia (esfuerzo máximo a rotura, R), y plasticidad (flecha porcentual hasta rotura).
- **Fractura interlaminar.** Con el que se conseguirán las características del material en condiciones de cizalladura interlaminar (resistencia al instante de rotura, τ)
- **Fractura interlaminar en modo II (End Notched Flexural - ENF).** Que cuantificará la tenacidad a fractura en modo II por determinación de la tasa de relajación de energía por deformación (SERR-II o G_{II}).

La interpretación de los resultados de los ensayos mecánicos se complementará con el uso de técnicas experimentales como:

- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).** Que se va a usar, debido a su grande profundidad de campo, para el análisis fractográfico de las muestras ensayadas en el modo II.
- **Calorimetría diferencial de barrido modulada (DSC-M).** Permitirá por su alta sensibilidad y precisión, localizar las transiciones vítreas débiles, difíciles de identificar con la Calorimetría Diferencia de Barrido convencional. Proporciona los valores de temperatura de transición vítrea, T_G , y de entalpía de curado, ΔH .

- **Análisis termo-gravimétrico (TGA).** Que nos informará de la cinética de pérdida de componentes volátiles y de la temperatura de inicio de degradación de la resina.
- **Análisis físico morfológico.** Para caracterizar físicamente el material compuesto, determinaremos la densidad, el contenido en fibra, y la porosidad.

Los trabajos de la investigación se han planificado en once etapas, a saber:

- I.** Búsqueda y tratamiento de los precedentes bibliográficos, propiedades de los componentes netos del material (resina y fibra), normas de los ensayos y diseño de útiles para la realización de las experiencias. Se ejecutan algunos ensayos de prueba que corroboren el estado de la máquina y la validez de los útiles a emplear.
- II.** Sobre la base de los resultados de la etapa anterior se determinan los valores (niveles) de las variables de entrada (temperaturas y tiempos de curado, y de envejecimiento), ensayos a realizar, forma, dimensiones y el número representativo de las probetas para cada ensayo. El número de las probetas tiene que ser el mínimo posible y suficiente para alcanzar los objetivos del trabajo. Del número total de las probetas se deduce el número de laminados del material compuesto que se van a elaborar. En nuestro caso son 5 muestras por cada

combinación temperatura-tiempo-ensayo en dos niveles de temperatura de curado y en 4 niveles de tiempo de envejecimiento a 95°C para dos ensayos mecánicos (flexión y deslaminación). Se prevé la cantidad necesaria de material para los ensayos no mecánicos.

- III.** Elaboración de laminados compuestos y caracterización de uniformidad de láminas conseguidas. En esta etapa se caracteriza la uniformidad del material por comparación de sus propiedades físicas en distintos puntos de las láminas fabricadas. Las propiedades físicas a medir serán: espesor, densidad, contenido en fibra y porosidad.
- IV.** Curado de laminados elaborados. En esta etapa la temperatura de curado varía entre dos niveles, 20°C (temperatura ambiente, T_a) y 50°C, manteniendo el mismo esquema temporal para ambos niveles: 48 horas a cada temperatura de curado, más 5 días a temperatura ambiente en ambos casos.
- V.** Fabricación de las muestras para futuros ensayos mecánicos y termodinámicos en cantidades determinadas en la etapa II. Para esta etapa se aprovechan los días de acondicionamiento a temperatura ambiente de la etapa anterior.
- VI.** Inmediatamente al acabar el periodo de acondicionamiento post-curado (etapa IV) el número

preestablecido de las probetas se somete al envejecimiento a 95 °C para disponer de muestras envejecidas durante 0, 1200, 2200 y 5300 horas.

- VII.** Para cada combinación de condiciones curado-envejecimiento se realizan los ensayos de flexión, de cortadura y de fractura interlaminar en modo II y se determinan valores de E , R , τ , G_{II} .
- VIII.** Se realizan los ensayos DSCM para caracterizar la influencia de parámetros de entrada en la temperatura de transición vítrea, $T_G(I)$, $T_G(II)$, y la entalpía de curado, ΔH y permitir razonar sobre la plenitud e irreversibilidad de transformaciones en la estructura molecular durante el curado y el envejecimiento y relacionarlos con cambios en propiedades mecánicas.
- IX.** Aplicación de la técnica de TGA con que se caracteriza el contenido en volátiles después de cada etapa de tratamiento térmico. Se busca su relación con otras características del material.
- X.** Una vez analizados los resultados obtenidos sobre los parámetros resistentes y físico-químicos del material, se procederá a su interpretación, estableciendo una relación entre los parámetros de entrada, cambios en estructura molecular y evolución de las propiedades del material.

XI. Por último, se presentará el trabajo experimental con las conclusiones más relevantes, de acuerdo al formato tradicional de una memoria de tesis.

3.2. VARIABLES EXPERIMENTALES.

3.2.1. EL TRATAMIENTO DE CURADO.

Se ha indicado en el panorama científico la importancia que tiene la etapa de curado, ya que las características finales del compuesto dependerán de varios factores, y de entre ellos, el grado de curado o polimerización de la resina. Además, se ha destacado la existencia de una fuerte demanda de curado a temperaturas bajas, cercanas a la de ambiente, y la necesidad de disponer de información fiable sobre el comportamiento del material fabricado de este modo.

Teniendo en cuenta lo recordado en las líneas anteriores, hemos elegido dos temperaturas de curado: 20 °C y 50 °C. La primera es representativa de la habitual en los talleres en los que se manufactura por moldeo de contacto a mano, o bien, por economía de costes, o el tamaño de las piezas no es atractivo colocar una sala de curado a temperatura elevada. Corresponde a situaciones de mínimo coste económico y en las épocas de mayor productividad, como suelen ser otoño, invierno y primavera. La segunda hace referencia a situaciones de

producción en empresas cuya política es asegurar las máximas prestaciones del material y reducir los contenidos de estireno libre que dañaría el acabado final de la pieza en otras capas de pintura y recubrimientos especiales, o incluso en el propio molde. Y ambos valores son representativos para los casos de grandes instalaciones y de mantenimiento y/o reparación in-situ.

3.2.2. LA DEGRADACIÓN DEL COMPUESTO.

Puesto que las reacciones de polimerización del poliéster no son completadas plenamente, la exposición a una temperatura elevada podría causar un efecto inicial positivo en la polimerización, es decir, que en los primeros instantes, la temperatura apura la reacción de reticulación del estireno y el poliéster, contribuyendo a un incremento de las características mecánicas. La exposición térmica también contribuye al envejecimiento térmico del material, como así lo han corroborado otros autores combinando medio ambiente-químico-temperatura, incluso muy superiores a las ambientales. Como podríamos detectar con el estudio bibliográfico, la preocupación principal, fomentada por las necesidades de aplicaciones, se centra en degradación en los medios húmedos o líquidos a temperaturas que llegan hasta 95 °C, incluso superiores en el caso del vapor de agua, dejando al lado el efecto

térmico en atmosfera. Por otro lado, la temperatura 95 °C está bastante alejada de la temperatura de transición vítrea de la resina y puede considerarse como una posible temperatura de servicio del material. Esto justifica el interés al comportamiento del material en una exposición prolongada a esta temperatura. Así pues, la etapa VI la realizaremos exponiendo el material curado previamente a la temperatura de 95°C durante el tiempo de 0, 1200, 2200 y 5300 horas.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL.

4.1. MATERIAL BASE.

4.1.1. RESINAS.

Se han utilizado una resina de viniléster de esqueleto bisfenólico tipo A y grado medio de reactividad para el desarrollo completo de la presente memoria de tesis. En las tablas 4.1 aparecen las características técnicas de la resina VE/BA, suministrada por BASF bajo la marca palatal A430.

Tabla 4.1. Propiedades de la resina viniléster P430.

Denominación normalizada	DIN 16 946-2
Estireno (% en peso)	40
Reactividad	tipo medio
Densidad (g/cm ³)	1.06
Viscosidad (mPas) (23 °C DIN 53455)	470
HDT (°C), (ISO 75A)	107
T _G (°C), (ISO 537)	130
Densidad polimerizada (g/cm ³)	1.15
Resistencia a tracción (MPa), (ISO 527-2)	83
Alargamiento a rotura (%), (ISO 527-2)	6
Resistencia a flexión (MPa), (ISO 178)	150
Módulo de elasticidad (MPa), (ISO 178)	4000
Resiliencia (kJ/m ²), (ISO 179)	40

La resina de VE-BPA es especialmente interesante por su aplicabilidad a la producción de placas, depósitos, tuberías, instalaciones químicas, piezas sometidas a esfuerzos térmicos, masillas de reparación, y construcción de embarcaciones. Esta resina se emplea en procesos de fabricación como pultrusión, contacto a mano, proyección, moldeo por compresión, moldeo por inyección de resina (RTM). Con esta resina realizaremos una serie de ensayos en los que se pondrá de manifiesto el efecto de la degradación térmica a lo largo del tiempo de exposición a alta temperatura, y la influencia del curado a baja temperatura.

4.1.2. SISTEMA DE CURADO.

Para el curado de la resina, hemos empleado como catalizador el peróxido de metil etil cetona (PMEK) al 2.5%, y como acelerante, octoato de cobalto al 0.5%.

4.1.3. REFUERZOS.

Se han utilizado un tejido plano de fibra de vidrio E adquirido a la empresa Γ -tensor Alcoy S.L. Dicho tejido es multiaxial de orientación en origen $\pm 45^\circ$, por lo que se hace necesario recortar capas de forma que aparezcan las orientaciones de 0-90°. Se trata de un tejido equilibrado con un gramaje nominal de 450 g/m². Los mazos de fibra no están entrecruzados, sino que forman un par de láminas

unidireccionales ensambladas por una mínima hilatura de sujeción, como se aprecia en la figura 4.1.

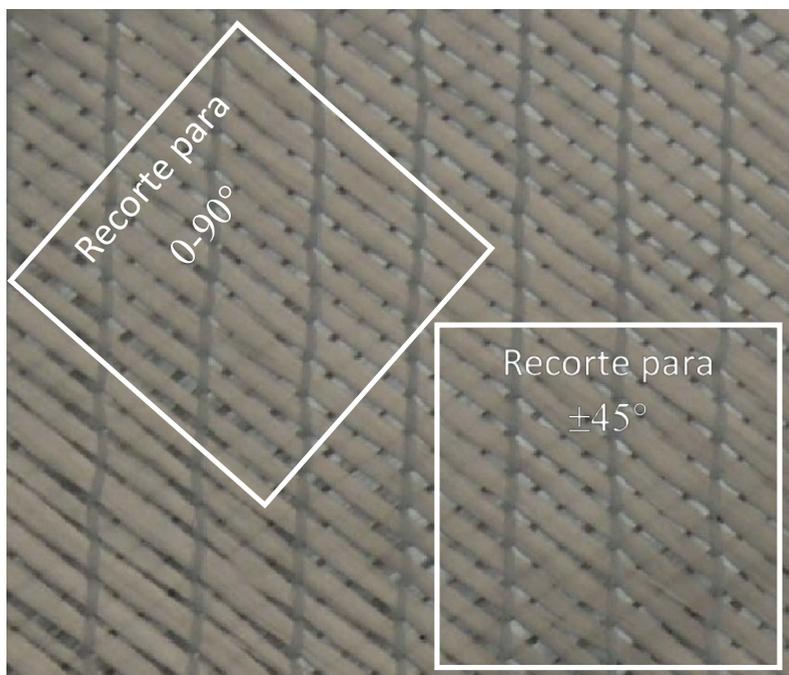


Figura 4.1. Tejido de fibra y la orientación de los recortes.

4.2. MATERIAL COMPUESTO.

Los laminados compuestos que han servido para la experimentación de esta memoria se han realizado mediante la técnica de *moldeo por contacto a mano*. Esta técnica es la más empleada en las empresas del ramo que operan en nuestra

región, siendo también la más sencilla y económica desde el punto de vista de ejecución.

El contacto a mano supone que el laminado va a tener de partida unas propiedades mecánicas inferiores a las obtenidas por otras tecnologías de moldeo o de inyección, debidas a la porosidad, a la proporción de resina/fibra, y a desviaciones ligeras locales que puedan darse en referencia a la orientación de fibra. En cuanto a la secuencia de elaboración, se ha seguido un número de etapas las que seguidamente pasamos a describir, con el objetivo de producir un laminado de configuración $(0-90/\pm 45)_4$:

- **Limpieza de la superficie del molde.** Se trata de una plancha pulida de acero inoxidable austenítico de $390 \times 390 \text{ mm}^2$ de superficie y 3 mm de espesor. Se limpia la superficie con alcohol y luego con acetona. Se aplican 3 pasadas de cera desmoldeante, a intervalos de 15 minutos.
- **Preparación de la resina.** Se toma la mitad de la resina necesaria para la elaboración del laminado compuesto, aproximadamente unos 300 cm^3 para las 4 capas iniciales del compuesto. Se le agrega un 2.5% de catalizador (7.5 cm^3) y un 0.50% de acelerante (1.5 cm^3). Se remueve, se agita durante 1 minuto y se vierte a una cubeta.

- **Impregnación del molde.** En la cubeta se vierte la resina reactiva, se agita y se impregna con un rodillo de pelo corto, y se aplica a la superficie del molde.
- **Colocación de la primera capa de refuerzo.** Seguidamente se sitúa la primera capa de refuerzo (0-90°) y se aplica un rodillo de ruedas de metal para fijar ésta a la superficie del molde. De esta manera se impregna la fibra de la resina depositada inicialmente.
- **Aplicación de la resina.** Nuevamente se toma el rodillo con resina y se pasa sobre la capa de refuerzo para completar la operación de impregnado y asegurarse suficiente resina para minimizar la porosidad que pudiera aparecer por contracción durante el curado. Sobre esta primera capa quedará un remanente de resina que ayudará a fijar e impregnar la segunda capa de refuerzo que introduzcamos ($\pm 45^\circ$). Se repite la rutina de moldeo para la 3ª capa.
- **Generación de una pre-grieta artificial.** Los insertos de cinta de teflón de 40 μm de espesor necesarios se situarán entre la 4ª y 5ª capa, de forma que quede entre láminas de 0°. Se repite la rutina según los puntos anteriores hasta llegar a la finalización del laminado, que en nuestro caso será al finalizar la impregnación de la octava capa, de configuración coincidente con la primera capa (0-90°).

- **Desmoldeo.** Finalizada la laminación se deja transcurrir 48 horas a la temperatura de curado antes de desmoldear. El desprendimiento del laminado se logra al golpear suavemente una paleta entre el laminado y el molde.
- **Corte de probetas.** El desbarbado del laminado y el corte de probetas se lleva a cabo en una cortadora de disco de diamante, figura 4.2.

El número total de laminados preparados son 4, de 36x36 cm, de los que salen 24 probetas de 25 mm de anchura por cada uno de ellos. La mitad de cada laminado se utiliza para el ensayo de fractura interlaminar en modo II. El resto para cizalladura, flexión y probetas de reserva..

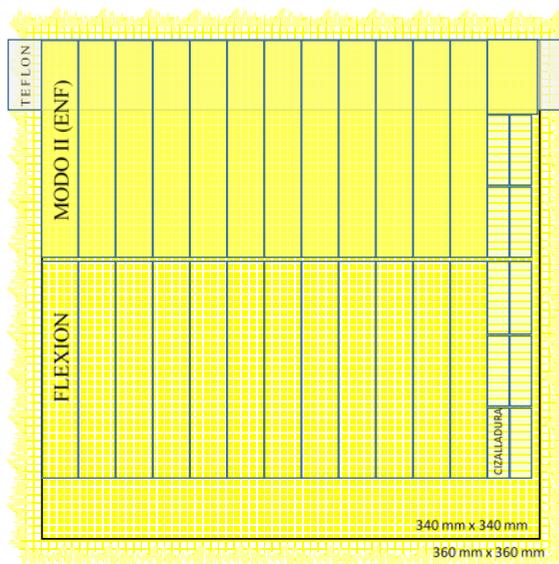


Figura 4.2. Despiece de un laminado.

4.3. ENSAYOS MECÁNICOS.

4.3.1. ENSAYO DE FLEXIÓN.

El ensayo de flexión a tres puntos es ejecutable en la máquina Instron 4202, figura 4.3, determinando los parámetros relativos a partir del registro carga-flecha: es posible calcular el módulo de elasticidad E , y la resistencia máxima R en el momento de rotura o de máxima carga.



Figura 4.3. Inicio del ensayo de flexión.

La norma utilizada ha sido la EN-ISO 14125. El tipo de probeta es rectangular, tabla 4.2. La ejecución del ensayo se

realiza sin extensómetro. La velocidad de cruceta durante el ensayo ha sido de 1 mm/min.

Tabla 4.2. Características de la probeta de flexión.

Longitud total (mm)	148 ± 2
Ancho (mm)	25.0 ± 0.2
Espesor (mm)	4.5 ± 0.2
Longitud apoyos/espesor	22 / 1

El ordenador de control puede calcularnos al final de cada ensayo el valor de los parámetros resistentes introduciendo la fórmula correcta en el programa, los datos del espesor, la anchura de la sección sometida a carga y la longitud entre apoyos. El cálculo de la resistencia a flexión R se lleva a cabo para una viga plana rectangular apoyada en dos soportes y cargada por su centro con la ecuación 4.1:

$$R = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot e^2} [1 + 6 (d/L)^2] \quad (4.1)$$

Donde F es la fuerza máxima (N), L la longitud soportada (mm), b la anchura (mm) y e el espesor (mm), d es la deflexión o flecha a carga máxima (mm) siendo el resultado en MPa. El factor de corrección es debido a la aparición de tensiones de cortadura sobre las láminas que modifican el valor de la R , tendiendo a minusvalorar la verdadera respuesta del material en

flexión. En nuestro caso ha sido así. Las probetas ensayadas a flexión han mostrado flechas entre 12 y 14 mm, se hace necesaria la corrección para la determinación real de la resistencia, la que se hubiera obtenido en el ensayo a 4 puntos. La determinación del módulo se realiza a través de la ecuación 4.2, que liga las dimensiones de la probeta con la relación fuerza-flecha:

$$E = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot e^3} \frac{\Delta F}{\Delta d} \quad (4.2)$$

Donde $\Delta F/\Delta d$ representa la pendiente en el tramo totalmente elástico del registro de carga (F) frente a flecha (d).

4.3.2. ENSAYO DE CIZALLADURA INTERLAMINAR.

El ensayo de cizalladura interlaminar ILSS se lleva a cabo en la máquina universal de ensayos Instron 4202, también bajo la modalidad de flexión a tres puntos, de acuerdo a la norma EN-ISO 14130. Las características de la probeta aparecen reflejadas en la tabla 4.3

Tabla 4.3. Características de la probeta de cizalladura.

Longitud total (mm)	45.5 ± 0.5
Ancho (mm)	14.5 ± 0.5
Espesor (mm)	4.5 ± 0.2
Longitud apoyos/espesor	5 / 1

Con los parámetros relativos al registro carga-flecha es posible calcular la resistencia aparente a cizalladura interlaminar τ en el momento de rotura. El ordenador de control puede calcularnos al final de cada ensayo el valor de los parámetros resistentes introduciendo la fórmula correcta en programa, los datos del espesor, la anchura de la sección sometida a carga y la longitud entre apoyos.

El cálculo de la resistencia a cizalladura ILSS se lleva a cabo para una viga corta plana rectangular apoyada en dos soportes y cargada por su centro con la ecuación:

$$\tau = \frac{3 \cdot F}{4 \cdot b \cdot e} \quad (4.3)$$

Donde **F** es la fuerza máxima (N), **b** - la anchura (mm) y **e** - el espesor (mm), siendo el resultado en MPa. La velocidad de avance de la cruceta es 1 mm/min.

4.3.3. ENSAYO DE FRACTURA INTERLAMINAR EN MODO II.

El ensayo de fractura interlaminar también se lleva a cabo en la máquina universal de ensayos Instron 4202, bajo la modalidad de flexión a tres puntos, de acuerdo a lo expuesto por Murri [96] y Tanaka [97]. Parámetros de la probeta y del ensayo que afectan a los resultados se han discutido ampliamente por otros autores ([93], [94], [98]). Para el caso de matriz polimérica con el

refuerzo unidireccional este método está normalizado por ASTM [100]. Con los parámetros relativos al registro carga-flecha es posible calcular la tasa de relajación de energía por deformación a cizalladura G_{II} , también conocida como tenacidad a fractura interlaminar en modo II, y cuyo sentido físico es el de resistencia a la propagación de grieta cuando las cargas operan a cizalladura sobre el fondo de grieta. La rotura se produce a máxima carga, figura 4.4, momento en que la grieta se desestabiliza, y tanto la resina como la fibra ya no pueden bloquear el fondo de grieta, y ésta se propaga violentamente.

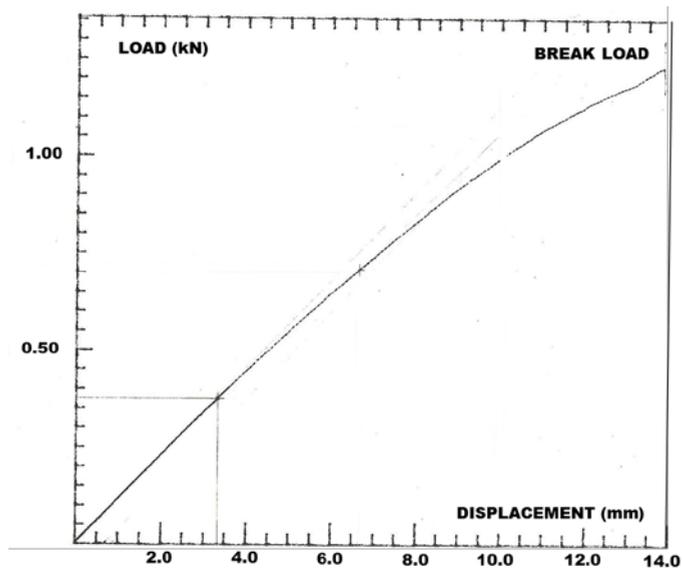


Figura 4.4.Registro de carga - flecha.

La figura 4.5 muestra el posicionamiento de la probeta, parámetros importantes de la misma, y del ensayo. Las dimensiones de la probeta, tipo ENF vienen dadas en la tabla 4.4.

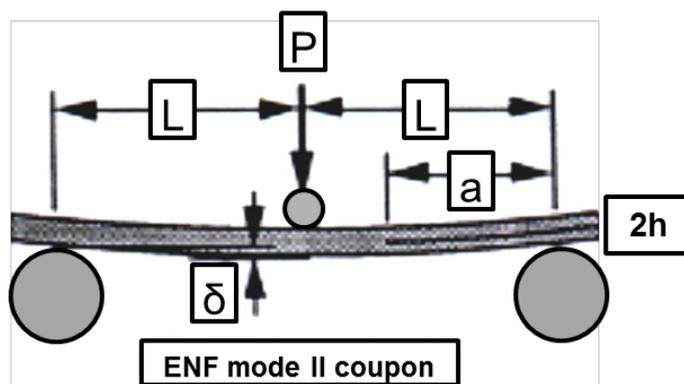


Figura 4.5. Probeta ENF sometida a carga.

Tabla 4.4. Características de la probeta tipo ENF.

Longitud total (mm)	148 ± 1
Ancho, w (mm)	25.0 ± 0.1
Espesor, $2h$ (mm)	4.5 ± 0.2
Longitud apoyos, $2L$ (mm)	100
Relación L/a	2 / 1

Cinco probetas se han ensayado, de forma que G_{II} se calcula de acuerdo a la ecuación 4.4 de acuerdo a la teoría de vigas modificada ([96], [97]):

$$G_{II} = \frac{9P^2 a^2}{16E_o w^2 h^3} \quad (4.4)$$

Donde P (N) es la carga en el momento de rotura, máximo en la figura 4.4, a la longitud de la grieta (25 mm), E_o (MPa) el módulo de elasticidad para una posición de la probeta tal que la longitud de grieta a es nula. La velocidad de avance de la cruceta es 0.5 mm/min.

La mayor parte de las muestras manifiestan una relación flecha a rotura $\delta/2L > 0.1$, lo que significa que los valores G_{II} están sobre estimados por efectos no-lineales debidos a altas deflexiones y tensiones transversales [101]. Se hace necesaria la introducción de parámetros correctores de los valores de G_{II} . En nuestro caso, el factor de corrección varía en el rango 0.935 a 0.974 para el conjunto de muestras ensayadas. Al multiplicar dicho factor por G_{IIc} deducido de la expresión 4.4 a partir de los datos de ensayo, se obtendrá un valor más real de la tasa de relajación de energía por deformación en modo II. La diferencia entre los valores calculados y los corregidos están comprendidos entre 2.6 y 6.5%. Especímenes rotos y abiertos completamente por su plano interlaminar aparecen en figura 4.6.

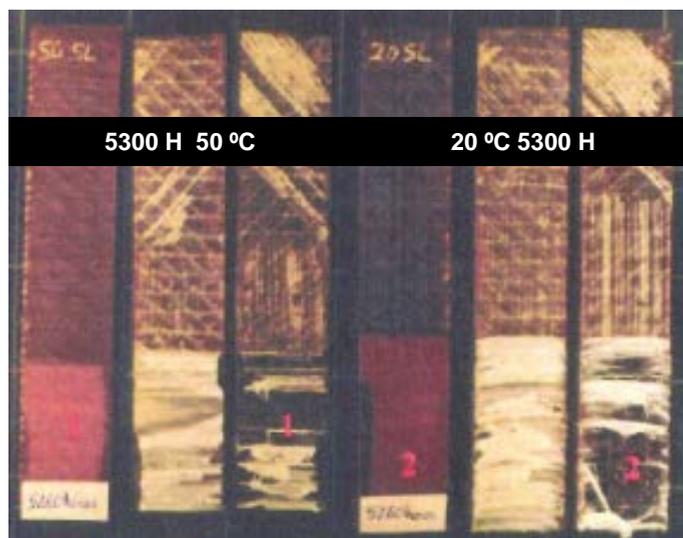


Figura 4.6. Probeta ENF sometida a carga.

4.4. ENSAYOS FÍSICOS.

4.4.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

La determinación de la densidad de cada compuesto se ha realizado mediante el protocolo a de la norma ASTM D 792-86, fundada en la diferencia de peso experimentada por la inmersión de un sólido en el seno de un líquido, de acuerdo al principio de Arquímedes. La densidad se calcula aplicando la ecuación:

$$\rho_C = \frac{0.9975 \cdot m_C}{m_C + m_W - m_H} \quad (4.5)$$

Siendo ρ_c la densidad del compuesto (g/cm^3), m_c la masa de muestra en seco, m_w la masa de la muestra sumergida, y m_H la masa correspondiente al hilo, con su correspondiente parte sumergida. Todas las masas en gramos.

4.4.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FIBRA.

El contenido de fibra se obtendrá mediante un método de calcinación de una muestra de compuesto, según ASTM D 2585-68, aunque no indica las condiciones genéricas de calcinación del poliéster. En nuestro caso se ha seguido una rutina consistente en mantener las muestras 1/2 hora a 200 °C, 1 hora a 400 °C y 1 ½ hora a 550 °C. El cálculo porcentual $\%m_F$ del peso de fibra se efectúa según la ecuación:

$$\%m_F = \frac{m_F}{m_C} 100 \quad (4.6)$$

En la que m_F , m_C son las masa de fibra y compuesto respectivamente. La fracción porcentual equivalente en volumen $\%V_F$ la obtendremos, según la norma ASTM D 3171-76, de la ecuación 4.8:

$$\%V_F = \frac{m_F \cdot \rho_C}{\rho_F \cdot m_C} 100 \quad (4.7)$$

4.4.3. DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD.

La porosidad que aparece en los composites puede determinarse mediante el procedimiento propuesto en la norma ASTM D 2734-85. Conocidos el contenido en peso de resina y fibra, %**m_R** y %**m_F**, la densidad del compuesto, la fibra y la resina, ρ_C , ρ_F y ρ_R , se determina la porosidad porcentual en volumen %**V_A** como:

$$\%V_A = 100 - \rho_C \left(\frac{\%m_R}{\rho_R} - \frac{\%m_F}{\rho_F} \right) \quad (4.8)$$

Tabla 4.5. Características físicas de los compuestos.

Descripción	ρ_C (g/cm ³)	%V _F	%V _A
Promedio (todos)	1.66	36	3
Desviación normal	0.02	1	1

El resultado de todos estos ensayos de caracterización física en relación a su constitución morfológica se presenta en la tabla 4.5. Se han obtenido a partir de 2 muestras por laminado elaborado, de las partes no dañadas de las distintas probetas ensayadas, sin distinguir la temperatura de curado de las mismas.

4.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Se ha realizado un estudio por microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura de las muestras ensayadas a modo II. Se ha utilizado un modelo Jeol JSM 6300, figura 4.7, adscrito al Servicio de Microscopía Electrónica (S.M.E.) de la Universidad Politécnica de Valencia.



Figura 4.7. Microscopio electrónico de barrido del S.M.E.

Las imágenes se adquieren desde el microscopio, se procesan digitalmente por ordenador y se envían por red interna al ordenador personal del usuario. Las muestras se preparan cortando de la probeta fracturada, porciones cuadradas de unos 14x14 mm aproximadamente, figura 4.8, a partir del final del inserto y siempre en la dirección del avance de grieta. En dicha

figura, las probetas curadas a 20 °C se disponen a la izquierda mientras las de 50 °C lo hacen a la derecha.

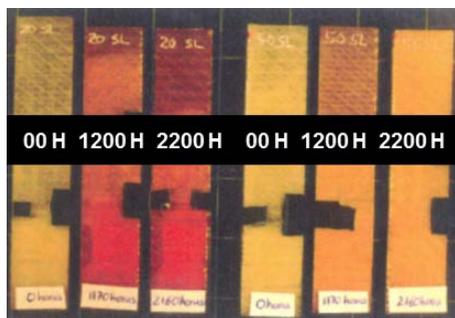


Figura 4.8. Zonas de corte para observación M.E.B.

Se limpia la superficie con etanol en un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Se seca al aire y se sopla la superficie con aire comprimido. Por último, se aplica una fina película conductora de oro para asegurar la continuidad eléctrica. La observación de las muestras se practica a un potencial de haz de 10 kV.

4.6. CALORIMETRÍA Y TERMOGRAVIMETRÍA.

El efecto de la temperatura de curado y de la exposición a condiciones extremas de temperatura sobre los compuestos de resina viniléster es investigado por calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) con un equipo Q100 de TA Instruments Inc., figura 4.9.



Figura 4.9. Calorímetro MDSC.

El instrumento se purga con gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 50 mL/min durante la exploración. Pequeñas bandejas de aluminio se utilizan de referencia y cargado de muestra, entre 3 y 5 mg. Dos exploraciones de calentamiento se registran para cada muestra ensayada. El sistema se equilibra a 0 °C; con una modulación de ± 1.5 °C cada 60 s a dicha temperatura (0 °C). En esta condición isotérmica se mantiene durante 5 min. Una rampa de calentamiento se ejecuta a 2.00 °C/min hasta 200 °C, seguido de una exploración por enfriamiento hasta 0 °C. Seguidamente se practica la segunda exploración, y de nuevo se calienta a 2.00 °C/min hasta 200 °C. MSDC permite detectar fenómenos débiles que afectan a las

transiciones vítreas (T_G), entre otros, que suelen ser difíciles de observar en DSC convencional debido a una lograda mayor sensibilidad y precisión [102]–[105].

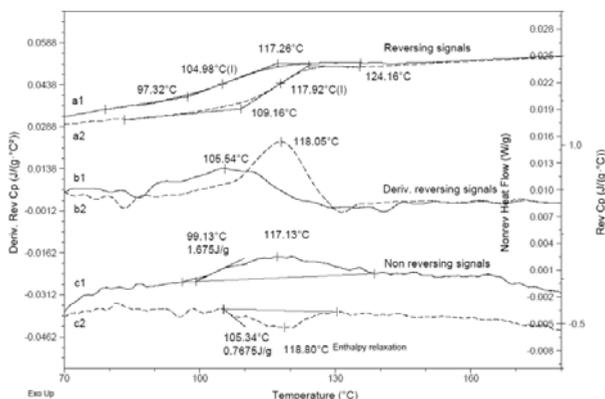


Figura 4.10. Registro MDSC. Muestra (T_C 20 °C), no expuesta.

De un registro MDSC, figura 4.10, las señales identificadas como **a1**, **a2** se utilizarán para calcular T_G para la resina compuesta: como condición recibida (**I**) en la primera exploración de calor (línea continua), y como (**II**) la de la segunda exploración (línea de trazos). La derivada de la señal de marcha atrás (curvas **b1** y **b2**) se utilizan para simplificar la definición de los límites de transición para T_G . Hay dos métodos para determinar esa temperatura. Uno se basa en el punto de la capacidad calorífica frente a la temperatura de inflexión. El otro lo hace desde el pico máximo de la señal de la diferencia de respeto capacidad de calor a la temperatura [106]. En el

componente no reversible, identificado como **c1** y **c2**, es posible observar curado incompleto, obtener un curado adicional durante la exploración de calefacción, y que se muestra como la transición exotérmica. Estas muestras también se analizan mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando equipos Q50 TA Instruments Inc, figura 4.11.



Figura 4.11. Equipo de TGA.

El equipo se purga con gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 60 mL/min. Bandejas de platino se utilizan para las pruebas. La masa de las muestras se toman entre 1.5 y 2.5 mg. Los experimentos se llevan a cabo desde temperatura ambiente hasta 650 °C, a razón de 3.00 °C/min. Las señales de información TGA permiten cuantificar la pérdida de masa de volátiles, la temperatura a la que sucede, y la temperatura de degradación máxima. También se obtiene la masa de resina pirolizada y el resto sólido. Los registros de temperaturas se asisten además de una curva derivada, figura 4.12.

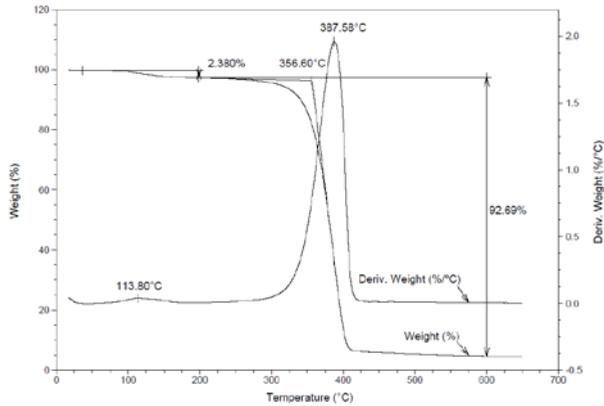


Figura 4.12. Registro TGA. Muestra (T_c 20 °C), no expuesta.

4.7. EXPOSICIÓN TÉRMICA.

La exposición de las probetas se ha lleva a cabo en una estufa, figura 4.13, que también ha servido para inferir el tratamiento de curado de 50 °C. La temperatura de exposición es 95 °C, próxima a la temperatura de distorsión térmica HDT.



Figura 4.13. Estufa para curado y envejecimiento.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Este capítulo presenta los datos obtenidos de los ensayos de flexión, cortadura interlaminar ILSS, y tasa de energía liberada por deformación a fractura interlaminar en modo II o cizalladura. De igual forma, expondremos los resultados relevantes del estudio fractográfico, calorimétrico, y termogravimétrico que apoyan y justifican dichos datos.

5.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CURADO.

La temperatura de curado juega un importante papel en las características mecánicas del polímero, y por tanto las del material compuesto. La tabla 5.1 muestra como módulo elástico E (14.2 GPa) y resistencia a flexión R (381 MPa) son superiores en los compuestos curados a 50 °C. Lo mismo sucede cuando comparamos la resistencia a cizalladura interlaminar τ (21 MPa) y tasa de relajación de energía por deformación G_{II} (3.46 kJ/m²).

El material compuesto objeto del estudio pertenece al grupo de los cuasi ortotrópicos (0-90±45°), por tanto sus propiedades mecánicas a flexión pueden ser intermedias entre las de los reforzados por mat (cuasi isotrópico), o por fibras 0-90° (ortotrópico). La tabla 5.2 recoge características a flexión obtenidas de fuentes bibliográficas para contenido en fibra de vidrio alrededor de 35-40% (% V_F), como sería el nuestro caso, y

otros de contenido en fibra diferentes. El curado a 20 °C (tabla 5.1) confiere propiedades superiores al compuesto mat (tabla 5.2), sobre todo en referencia a la resistencia a tracción.

Tabla 5.1. Influencia de la temperatura de curado.

T _C , °C	E (GPa)	R (MPa)	τ (MPa)	G _{II} (kJ/m ²)
20	12.6 ± 0.5	350 ± 17	18 ± 2	3.09 ± 0.26
50	14.2 ± 0.4	381 ± 10	21 ± 2	3.46 ± 0.22

Tabla 5.2. Características de compuestos VE-ortotrópicos.

Ref.	Curado	Fibra	% V _F	E (GPa)	R (MPa)
[107]	24h / RT + 3h / 130 °C	mx2D 0-90±45	31	12.0	440
		mat	38	10.0	210
		mat + tafetán	50	14.9	420
[108]	¿Suministrador?	mx2D ±55	45(*)	9*	131*
		¿mechas unidir?	60	19.5	314
[109]	¿Suministrador?	mat	40	9.0	220
		csm	30	10.8	117
		¿mat 450?	¿?	12.6	206
[25]	7 d / 20°C + 8h / 80°C	¿mat 450?	¿?	¿?	139
[110]	¿Suministrador?	¿tafetán 0-90?	52	9-10	¿?
[111]	2h/50 °C	csm	20	4.2-4.8 [#]	100
	2h/100 °C				140

¿? Autores no especifican. (*) E y R a tracción. ([#])VE elastomerizado.

Con la temperatura de curado mayor (50 °C, tabla 5.1) se alcanzan propiedades netamente superiores a compuestos mat y muy próximas en módulo a los reforzados cuasi ortotrópicos 2D (tabla 5.2), incluso para condiciones de curado total (estireno < 0.5%). También señalar que siendo alta la resistencia, no alcanza a superar 400 MPa. El comportamiento a cizalladura interlaminar de compuestos VE-ortotrópicos, caracterizado por τ y G_{II} , se presenta en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Características de compuestos VE-ortotrópicos.

Ref.	Curado	Fibra	%V _F	τ (%MPa)	G_{II} (kJ/m ²)
[108]	¿Suministro?	Unifil.	36	30*	¿?
		mat E600B	38	30*	¿?
[112]	¿Suministro?	tafetán 0-90	20	50	¿?
		tafetán 0-90	38	60	¿?
[75]	8 h / 60 °C	¿unidireccional?	30	¿?	2.30
[93]	4 h / 90 °C	unidireccional	40	¿?	2.7 - 4.1 [#]

(*)Con módulos de tracción 13.5-14.5 GPa. ([#])VE elastomerizado.

El material de la tabla 5.1 no alcanza 30 MPa de resistencia a cizalladura, τ , pero en ambos casos de curado a baja temperatura G_{II} es superior a 2.3 y 2.7 kJ/m². Todo ello parece indicar que el material compuesto objeto del estudio, siendo del tipo cuasi ortotrópico (0-90±45°), presenta unas propiedades mecánicas interesantes, incluso con una cédula de curado de baja

temperatura, lejos de la que indican suministradores ([91], [88], [89]) e investigadores. La tabla 5.4 pone de manifiesto el efecto de la temperatura de curado 50 °C en la mejora de propiedades iniciales, entre 9 y 17%, respecto de las obtenidas en compuestos curados a 20 °C.

Tabla 5.4. Efecto de la temperatura de curado.

t (horas)	E (%)	R (%)	τ (%)	G_{II} (%)
0	+13	+9	+17	+12
1200	+20	+15	+44	+12
2200	+11	+10	+38	+29
5300	+10	+8	+33	+16

Conforme avanza la exposición al ambiente a 95 °C, se observa que los efectos del curado a 50 °C persisten, con mejoras entre 8 y 44%. La propiedad más sensible a la temperatura de curado es la resistencia a cortadura interlaminar ILSS, (τ). Unido a las del módulo elástico, y algo menores para la resistencia, hacen que la tasa de relajación de energía por deformación en modo II también sea una propiedad sensible al curado, tanto más cuanto se hace más prolongada la permanencia al ambiente extremo. La mejora de estas propiedades mecánicas se atribuye al aumento de la densidad de reticulación de la matriz [113], [18]. En nuestro caso, incluso si

la temperatura de curado es menor que las habituales para resinas VEBA.

5.2. EXPOSICIÓN AL AMBIENTE EXTREMO.

El efecto de la exposición prolongada del material compuesto a un ambiente de temperatura extrema como es 95 °C hasta un total de 5300 horas queda reflejada en las figuras 5.1 y 5.2 para las propiedades mecánicas a flexión.

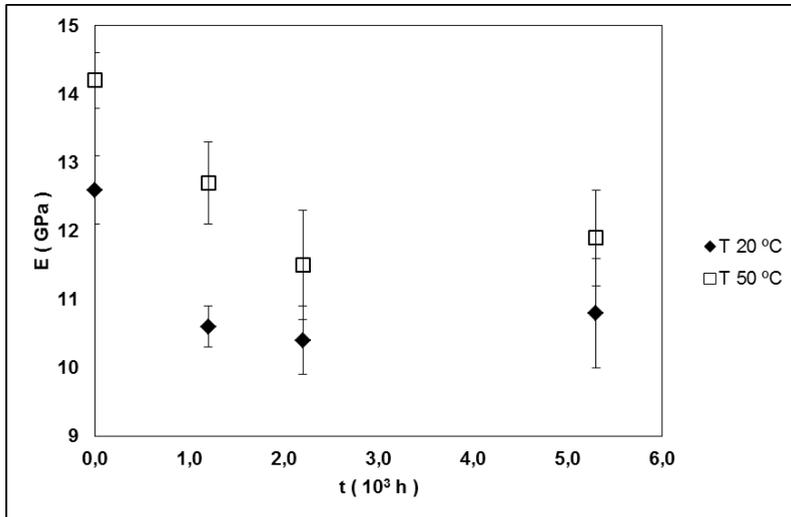


Figura 5.1. Módulo elástico frente al tiempo de exposición.

Aparece una evolución del módulo y resistencia a flexión que podría ajustarse a un modelo exponencial asintótico ([114], [27]), con un decaimiento de ambas características mecánicas hasta alcanzar valores medios de 10.8 GPa y 305 MPa

respectivamente en compuestos curados a 20 °C. En términos de pérdidas respecto de las propiedades iniciales son 14 y 13% (E y R). Las propiedades son mayores si el curado se realiza a 50 °C, pero transcurridas 5300 horas, éstas alcanzan valores medios de 11.9 GPa (E) y 330 MPa (R).

El nivel de pérdidas es muy similar, 16% para el módulo y 13% para la resistencia. Los niveles de pérdidas no han sido tan intensos como cabría esperarse por efecto combinado de etapa de baja temperatura de curado y tiempo prolongado a temperatura de servicio tan alta.

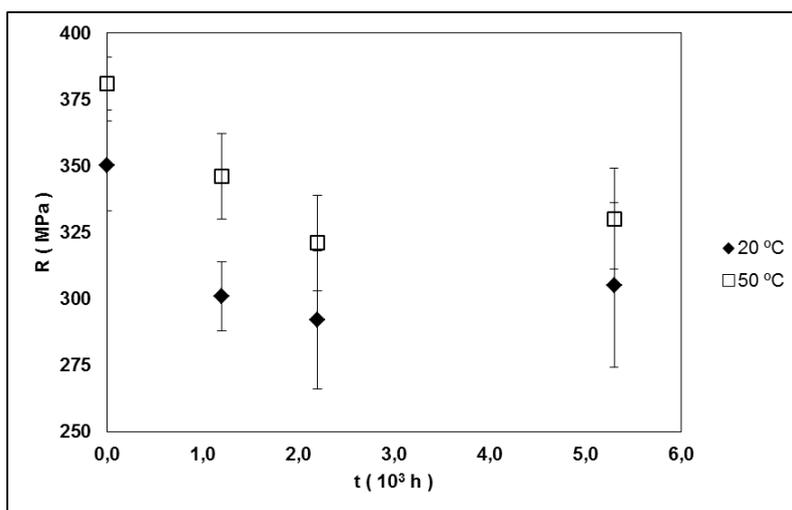


Figura 5.2. Resistencia frente al tiempo de exposición.

El aspecto de las probetas se torna ligeramente marrón debido a la reacción de oxidación activada térmicamente en la

resina ([115]–[119]), figura 5.3. Pérdidas superiores al 10% serían inasumibles en sectores tan sensibles como el aeronáutico. Criterios más favorables como los habituales en ingeniería civil e industrial, pérdidas hasta el 30%, indicarían que respecto de E y R, este material es resistente a temperaturas inferiores a 100 °C, aunque el curado sea muy diferente al recomendado por suministradores o aplicado por otros investigadores.

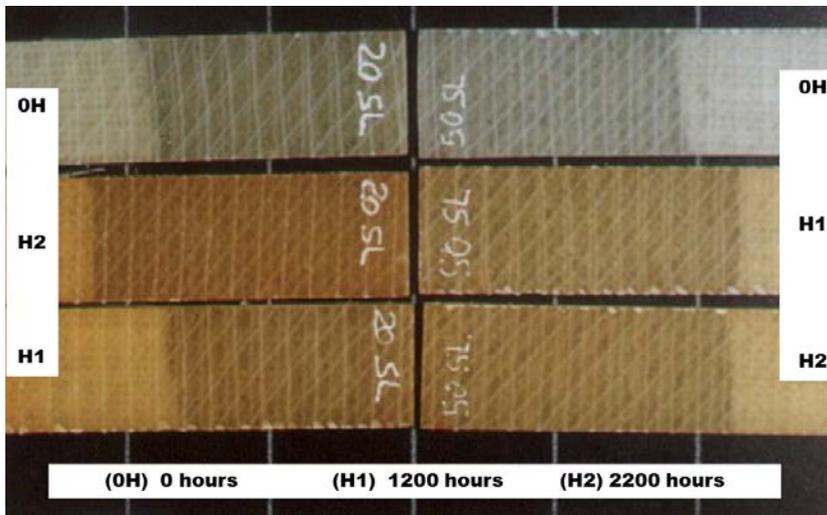


Figura 5.3. Cambio de aspecto con el tiempo de exposición.

También se constata el decaimiento de la resistencia a cizalladura interlaminar ILSS, figura 5.4. Inicialmente presentan valores medios de τ 18 (T_c 20 °C) y 21 MPa (T_c 50 °C), lejos de los potenciales 30 MPa para curado total. Alcanzadas las 5300 h

de exposición disminuyen hasta 9 MPa y 12 MPa respectivamente.

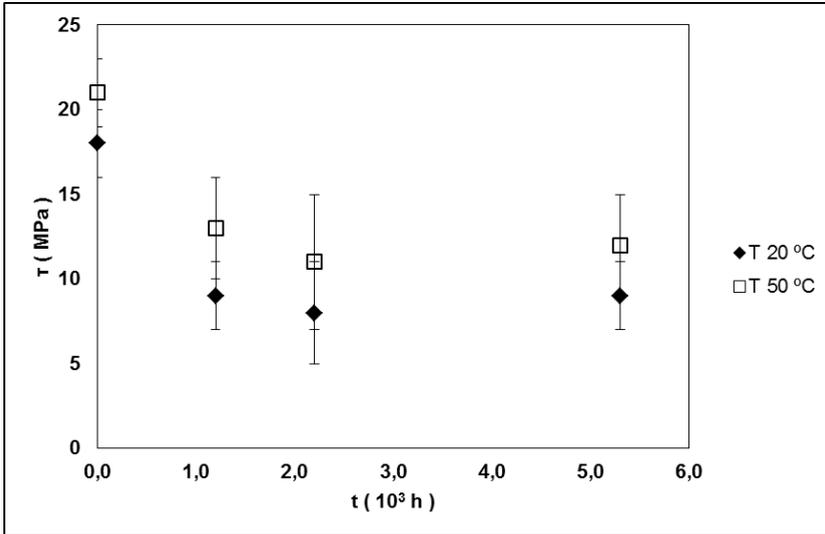


Figura 5.4. Resistencia a cizalladura ILSS frente al tiempo de exposición.

Las pérdidas de resistencia respecto de las propiedades iniciales son 50 y 43% respectivamente. Puede parecer que la diferencia en dicha característica mecánica y en el nivel de pérdidas es muy similar y no relevante, pero su trascendencia radica en que no solo indica el estado de la resina sino también del grado o calidad de la adhesión fibra-matriz, y sin duda, marca la diferencia en la comparativa entre las propiedades estáticas a flexión y las moderadas pérdidas habidas, y aquellas

producidas en referencia a la resistencia a cizalladura interlaminar. Ésta merma es tan importante respecto de E y R que promovió el estudio de la evolución de la tasa de relajación de energía por deformación o resistencia a la fractura interlaminar (G_{II}) como medio de establecer si el compuesto en resina VEBA curado a baja temperatura podría calificarse de resistente al servicio en condiciones extremas de temperatura.

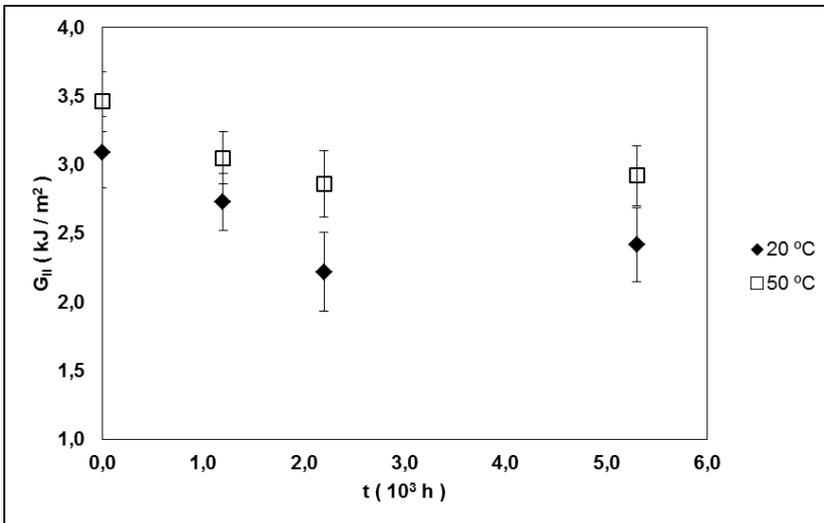


Figura 5.5. Tasa de relajación de energía por deformación en modo II con el tiempo de exposición.

Los datos representados en la figura 5.5 confirman la disminución de la tasa de relajación de energía por deformación con el tiempo de exposición de acuerdo a un modelo exponencial amortiguado, como ocurre con las propiedades

estáticas anteriormente vistas. Dicha resistencia al agrietamiento interlaminar es sensible al tiempo de exposición a altas temperaturas. G_{II} en probetas curadas a 50 °C alcanza 2.92 kJ/m² al final del período de exposición. A partir de 2200 horas, las pérdidas suponen un 16-17%. En el caso de curar a 20 °C, la tenacidad a fractura indica un valor de 2.42 kJ/m². Por tanto, a partir de 2200 h se registran pérdidas del 22 al 28%.

La temperatura de curado no sólo influye en la resistencia a la propagación de grietas por esfuerzos de cizalladura (modo II), sino también en la adherencia de la fibra al polímero. La temperatura de curado aumenta el grado de polimerización ([113], [18]) y mejora la calidad de la interfaz de resina y fibra [120]. Siddaramaiah et al. [121] han demostrado a partir de técnicas de análisis mecánicos dinámicos que la degradación de las propiedades se puede atribuir al debilitamiento de la interacción entre la matriz y la fibra además de la oxidación térmica del éster vinílico. De la misma manera, Ray et al. [122] notaron más fácil la facultad de activar la degradación de las resinas de VE aditivadas con partículas de ceniza procedentes de humos industriales. Eso podría significar que la superficie de las fibras de vidrio-E ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) puede catalizar y amplificar la velocidad de reacción degradación de la matriz VEBA.

Las resinas de poliéster insaturado comienzan a disociarse químicamente cuando se exponen a alta temperatura durante mucho tiempo [86]. Las escisiones de cadena son el primer paso de la degradación, seguido de hidroxilación de los grupos terminales [115]. El proceso degradativo se acelera por reacciones de auto-oxidación que conducen a la formación de fragmentos oxidados como benzaldehídos, bencenos, acetaldehídos y ftalatos [123]. La descomposición afecta a la despolimerización del estireno y los enlaces cruzados se rompen [123].

La temperatura a la que se produce la descomposición y el tipo de fragmento químico depende de la estructura química del poliéster usado. Resinas de poliéster curadas se someten a descomposición espontánea cerca de 300 °C. Esta es una característica de los polímeros de vinilo los cuales sufren despolimerización para formar especies monoméricas.

5.3. ESTUDIO FRACTOGRÁFICO.

Algunos aspectos de las superficies de fractura se analizan mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de conocer mejor el alcance de los efectos de la temperatura de curado y la respuesta del compuesto al ensayo de fractura interlaminar en modo II con agrietamiento previo. La superficie

de la fractura de una probeta curada a temperatura ambiental y no expuesta al ambiente térmico extremo se muestra en la figura 5.6.

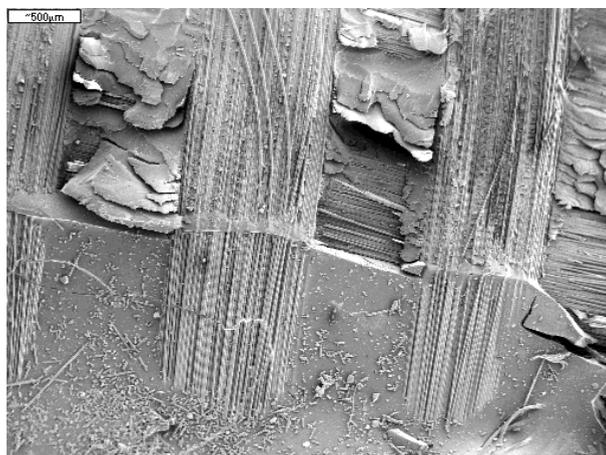


Figura 5.6. Muestra no expuesta y curada a 20 °C.

Aparecen claramente definidas las formaciones de crestas o lengüetas (hackle marks) típicas del agrietamiento interlaminar bajo tensiones de cizalladura sobre la zona rica en resina entre mazos de fibras a 0°. El material curado a 50 °C también presenta una morfología similar. Las crestas son anchas, grandes y cercanas entre sí en esa zona de la resina matriz de VEBA del compuesto no expuesto. Este rasgo es característico en las zonas ricas en resina y próximas a fibras cuando la resina termoestable no es tan frágil, como así concurre en la de VEBA. La fractura de muestras curadas a 20°C se produce principalmente entre capas de fibra a 0°, pero también afecta a 90°. Las primeras se

oponen a la propagación de la grieta mucho más intensamente que lo hacen las de 90° . El material se tensiona, almacena una energía mecánica que se libera en forma de grieta que avanza interlaminar creando nueva superficie libre, de allí que el valor de G_{II} (3.09 kJ/m^2) sea elevado.

En el caso de las muestras curadas a 50°C , la fractura también se produce entre los haces a 0° , según la figura 5.7. La ampliación de la imagen en el recuadro superior registra la presencia de marcas de cretas en gran número de un resto descolgado o escombros de material de fractura que ha quedado adherido. Estos detalles son más finos y dispersos y, como consecuencia, la superficie total de la fractura es más extensa.

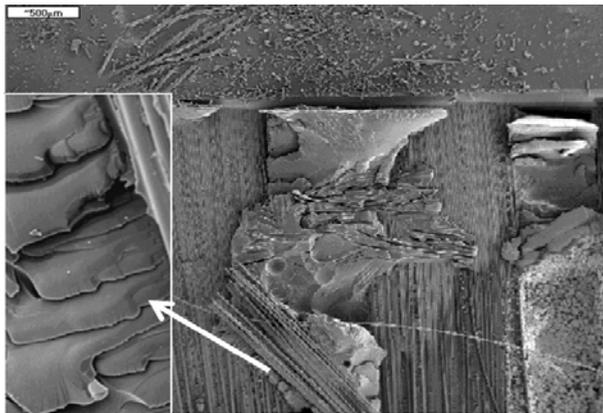


Figura 5.7. Muestra no expuesta y curada a 50°C .

Todo ello significa mayores valores de tasa de liberación de energía por deformación, G_{II} (3.46 kJ/m^2), por tanto mayor

resistencia a la propagación de la grieta y mejor comportamiento tenaz debido a mayor intensidad de curado: 48 horas a 50 °C. Materiales compuestos VEBA aumentan la tolerancia a la propagación de grietas cuando el curado se realiza a una temperatura más alta. Comparados con los datos de la tabla 5.3, los valores de G_{II} son altos, incluso con una cédula de curado menos intensa en temperatura, y refuerzo de fibra no completamente unidireccional. En parte debido a la presencia de capas de fibra orientadas a $\pm 45^\circ$.

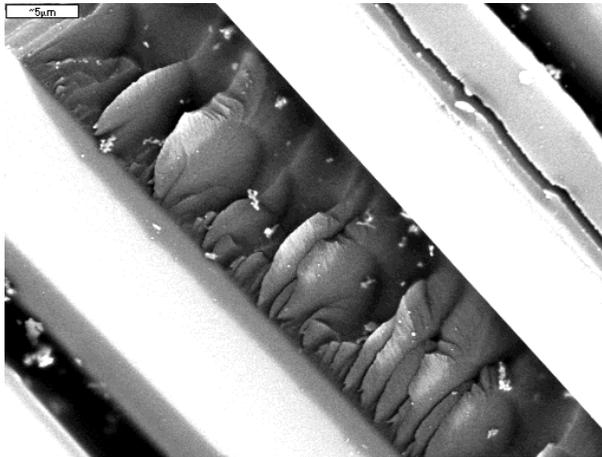


Figura 5.8. Muestra no expuesta curada a 50 °C.

La superficie de fractura del compuesto no envejecido curado a 50 °C muestra en la figura 5.8 un detalle de la resina de VEBA entre los mazos de fibras orientados a 0°. Denota un mejor comportamiento tenaz y frente a la deslaminación debido

tanto a la cantidad de crestas, muy próximas y cercanas, como a la buena adhesión de las fibras con la resina. La capacidad de la resina a adherirse a la armadura bidireccional equilibrada promueve también la consecución de un comportamiento más tenaz ($[124]$ – $[126]$), y por tanto, los valores de G_{II} son más altos.

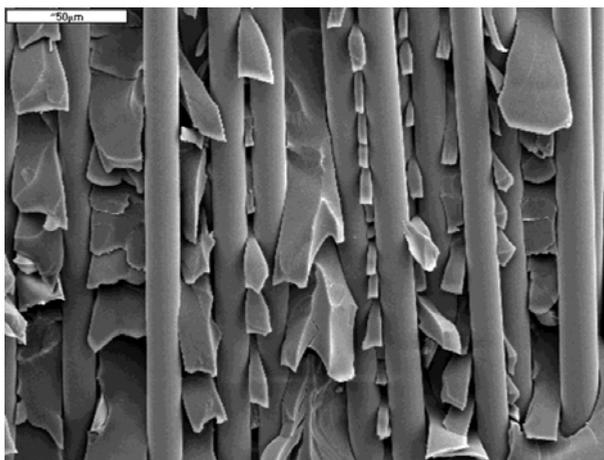


Figura 5.9. Muestra curada a 20 °C después de 2200 h.

También es factible identificar el efecto del envejecimiento térmico sobre la morfología de la superficie de fractura. Las crestas se muestran con otra morfología, figura 5.9: más grandes, con una menor densidad, faltas de relieve, a modo de facetas talladas, de contorno abrupto y afilado. Si bien, todavía se observa una gran cantidad de ellas. Todo ello como consecuencia del debilitamiento creciente de la resina por efecto

de la modificación de ésta por envejecimiento a alta temperatura, y la pérdida de adherencia entre la fibra y la matriz de VEBA.

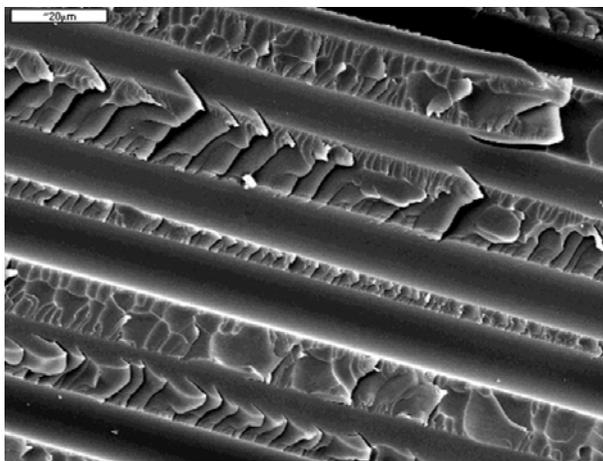


Figura 5.10. Muestra curada a 50 °C después de 5300 h.

Los aspectos morfológicos de la superficie fracturada de una muestra de compuesto curada a 50 °C y expuesta a 5300 h se presentan en la figura 5.10. Existen algunas diferencias con las anteriores: las crestas no son facetas talladas, son más pequeñas, con más relieve y en mayor densidad; invadiendo en algunos casos la cuna donde se encontraba la fibra que ha quedado al otro lado de la probeta. Donde está presente la fibra aparece bien delimitada la unión de la fibra y la resina.

Aunque la exposición térmica fragiliza el material compuesto, la morfología de la fractura revela que la resina VEBA todavía retiene parte de su carácter tenaz. De esta forma,

el compuesto curado a 50 °C muestra valores de G_{II} de relevancia (2.92 kJ/m²) incluso para exposiciones más largas.

Durante la exposición a alta temperatura, tanto el estireno residual como los grupos vinilo no reaccionado se activan y empieza a extenderse el proceso de oxidación térmica ([95], [14], [127]–[129]). La resina no sólo es responsable de la disminución de la resistencia al agrietamiento interlaminar. La resistencia a dicho agrietamiento no es solo el producto de una resina de menos fragilidad que otras de poliéster o de viniléster, sino también de un comportamiento resistente de su unión a la fibra.

En el compuesto, la adherencia interfaz fibra-resina también se ve afectada. Hasta el punto que la afectación y degradación térmica de la resina cercana a la fibra es responsable de un trabajo menos eficiente y solidario entre ambas en el intento de oponerse al avance de la grieta bajo cargas de cizalladura.

5.4. ESTUDIO CALORIMÉTRICO.

En apoyo de esta investigación se someten muestras de distintas probetas a ensayos de calorimetría modulada diferencial de barrido MDSC. La influencia de la temperatura de curado aparece en temperatura de transición vítrea T_G , tabla 5.5.

Tabla 5.5. Resultados del ensayo MDSC.

Muestra, T _C / t (°C / h)	T _G (I) (°C) Step	T _G (I) (°C) Peak Max.	Curing ΔH (J/g)	T _G (II) (°C) Step	T _G (II) (°C) Peak Max.
20 / 0	105.0	105.5	1.68	117.9	118.0
50 / 0	122.0	121.5	0.53	126.4	126.3
50 / 5300	125.7	125.8	---	126.3	126.7

Tabla 5.6. Valores de T_G en otros compuestos de VEBA.

Ref.	Curado	Fibra	% V _F	T _G (I)	T _G (II)
[107]	24h/RT +	mx2D 0-90±4	31	115	122
	3h/130 °C	tafetán 0-90?	37	111	119
[75]	8 h/60 °C	¿unidireccional?	30	¿?	¿?
[25]	7 d/20°C + 8h/80°C	¿mat?	¿40?	¿?	¿?
[111]	2h/50 °C	csm	20	83	¿?
	2h/100 °C				
[93]	4 h/90 °C	unidireccional	40	¿?	¿?
[110]	¿Suministrador?	¿tafetán 0-90?	52	113	115

En el primer barrido calorimétrico, muestras no degradadas T_G (I) se encuentra en torno a 105 °C (curado 20 °C) y 122 °C (curado 50 °C), ambas a cierta distancia de la dada por el proveedor (130 °C), indicativo de que la estructura molecular de

la resina no se corresponde exactamente con la de una polimerización o curado completo. Debido además a un alto contenido de estireno [130] y la presencia de fibras que inhibe significativamente los niveles de curado final que retrasan la polimerización cinética [131]. En este sentido, otras investigaciones refieren valores de T_G lejos de la que el proveedor indica para una cédula de curado total a alta temperatura, tabla 5.6.

En el segundo barrido de calor, T_G (II) se eleva hasta 118 °C (T_C 20°C) y 126 °C (T_C 50 °C). De hecho, los valores de la entalpía de curado (ΔH): 1.68 y 0.53 J/g respectivamente, evidencian que las muestras de menor temperatura de curado tienen mayor capacidad para curar, confirmando lo manifestado anteriormente para el primer barrido. Así, la resina de VEBA tiene diferentes grados de polimerización y reticulado inicial en estos dos tratamientos de curado a baja temperatura.

Temperaturas más altas de curado permiten a la resina una más intensa reticulación y mayor grado de conversión a polímero, de tal forma que no solo T_G y otras características mecánicas aumentan, sino que también se desarrolla la capacidad para un comportamiento menos frágil, como lo demuestra que la tasa de relajación de energía por deformación sea mayor en compuestos curados a 50 °C que a 20 °C. De la misma tabla 5.5, el barrido para muestra envejecida hasta 5300

horas indica que T_G (I) es ligeramente inferior a 126 °C, mientras T_G (II) apenas supera ese valor quedando por debajo de 127 °C. El nulo valor de la entalpía evidencia que la capacidad de curar está agotada. Estos valores de T_G ligeramente más elevados después de 5300 h pueden ser justificados por el efecto post-curado adicional en los primeros días de condiciones térmicamente intensas, y en la mayor movilidad del polímero, principalmente de aquellos segmentos moleculares de estireno no interconectados con el resto de la estructura reticular.

Marouani et al. [132] encontraron que compuestos de viniléster curados mejoraron la resistencia mecánica 20% en 7 – 25 semanas por un efecto de curado posterior mientras estuvieron expuestos al aire libre a 50 °C. Las propiedades decayeron semanas después a niveles más bajos que los iniciales. El mismo comportamiento se presentó con la temperatura de transición vítrea.

5.5. ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO.

Muestras de distintas probetas también se han sometido a ensayos de análisis termogravimétrico TGA. Los resultados de la tabla 5.7 muestran que la fracción volátiles para resina curada a 20 °C (2.38%) es superior a la resina curada a 50 °C (1.46%). Y ya que en ambos casos se trata del mismo proceso de

calentamiento durante el ensayo, esta diferencia se debe a la diferencia en contenido de los volátiles previo al ensayo TGA y, por tanto, a la diferencia entre las cedulas de curado. Los cambios en las propiedades mecánicas (tabla 5.1) y en la T_G (tabla 5.5) indican que esta diferencia en contenido de volátiles se debe no a la evaporación si no a la reticulación a 50 °C. Por tanto, la polimerización llevada a cabo a menor temperatura tiene un menor grado de reticulación y la presencia de especies monómeras o de bajo peso molecular se da en mayor extensión.

Tabla 5.7. Resultados del ensayo de TGA.

Muestras T _C (°C)/ t (h)	Volátiles		Descomposición
	%	T (°C) Peak Max.	T (°C) Peak Max.
20 / 0	2.38	113.8	387.6
50 / 0	1.46	129.8	385.0
50 / 5300	0.70	130.2	384.9

Las temperaturas respectivas de descomposición a volátiles son casi 114 y 130 °C. Por tanto, con menor temperatura de curado es más fácil la eliminación de éstos y la degradación. Un curado más intenso y mayor grado de conversión o entrecruzamiento dificultan la degradación inicial en forma de especies volátiles y predisponen al material a mayor resistencia al calor. Una muestra del compuesto curado a 50 °C y expuesto

5300 horas a 95 °C presenta menor cantidad de masa de polímero para volatilizar (0.70%) siendo la temperatura de descomposición para aparición de volátiles 130 °C. En referencia a la temperatura de descomposición del polímero, se encontraron ligeras diferencias, tabla 5.7. Para la muestra no expuesta y curada a menor temperatura es ligeramente inferior a 388 °C, mientras las curadas a mayor temperatura (50 °C) son prácticamente coincidentes: 385 °C. Dichas temperaturas no denotan curado de notable insuficiencia, pues otros autores han determinado temperaturas máximas de descomposición de 392 a 398 °C en compuestos VEBA curados a mucha mayor temperatura pero con menor T_G [107]. En ese sentido, apoyarían la idea de que la resina de VEBA es apta para el servicio a temperaturas elevadas, siempre inferiores a 100 °C.

Relacionamos la mayor temperatura de descomposición, 388°C, con la estructura molecular de la resina de VE curada a 20 °C y con su capacidad de reticular frente al calor. En efecto, la tabla 5.5 manifiesta que su T_G evoluciona desde 105 °C (primer barrido) hasta 118 °C (segundo barrido). Una diferencia de +13 °C, muy superior a la que se produce en las otras dos muestras analizadas (+4 °C como máximo). Basándose en el trabajo de Mortaigne [28], la resina de VEBA consigue interconectar las microgelitas, aumentar su grado de entrecruzamiento, y formar una estructura ordenada de largo

alcance de estas microgelitas durante los primeros estadios del curado. En el caso del material curado a 50 °C, éste mecanismo ya se ha desarrollado en parte antes de entrar en servicio. Ya existe una mayor rigidez, y ya ese entrecruzamiento-reordenamiento de las microgelitas no es tan extenso. Después de 5300 h, el compuesto curado a 50 °C no ha mejorado ni intensificado esa red de reticulación y ordenamiento de las microgelitas. De ahí la leve diferencia entre 385 y 388 °C, y la razón de que con una cédula de curado como la realizada en [107] lleve a temperaturas de descomposición entre 392 y 398 °C. La tabla 5.8 indica datos obtenidos del ensayo TGA, relativos a las pérdidas (-) relativas de masa en volátiles y resina (hasta llegar a 600 °C), la suma de ambas como total, y el residuo (+) obtenido de la misma, también a los 600 °C.

Tabla 5.8. Resultados gravimétricos en el ensayo de TGA.

T(°C)/ t (h)	%Volátiles	%Resina	%Pérdida total	%Residuo
20 / 0	- 2.38	- 92.69	- 95.07	+ 4.64
50 / 0	- 1.46	- 89.57	- 91.03	+ 8.71
50 / 5300	- 0.70	- 93.15	- 93.85	+ 5.77

En concordancia con lo relatado anteriormente, la resina de VEBA curada a 50 °C muestra menores pérdidas totales y mayor residuo final (-91.03 y +8.71%) que la resina curada a 20 °C (-95.07 y +4.64%), como consecuencia del desarrollo de la interconexión de las microgelitas, aumentar su grado de entrecruzamiento, y formar una estructura ordenada de largo alcance de estas microgelitas durante los primeros estadios del curado. Después de 5300 h, el compuesto curado a 50 °C no ha mejorado ni intensificado esa red de reticulación y ordenamiento de las microgelitas. Las pérdidas totales (-93.85%) y el residuo (+5.77%) son intermedios de las registradas para la resina de los compuestos curados a 20 y 50 °C. Sin duda, la estructura ordenada de microgelitas se ve afectada después de 5300 horas, ha sufrido procesos de despolimerización y oxidación. De hecho, dichos datos están más cercanos en valor a los de la resina VEBA curada a 20 °C que a 50 °C. Por tanto, los datos obtenidos del TGA son congruentes con las relaciones entre propiedades mecánicas, fragilidad y envejecimiento y modificaciones o alteraciones de la estructura molecular del VEBA en función de las condiciones de curado y de servicio extremo con resultado de envejecimiento.

6. CONCLUSIONES.

6.1. CURADO A BAJA TEMPERATURA

Todas las características mecánicas se incrementaron (9-17%) al pasar de una temperatura de bajo curado de 20 °C a otra superior, 50 °C. Dichos efectos son observables conforme se prolonga la exposición a alta temperatura.

6.2. ENVEJECIMIENTO Y PROPIEDADES MECÁNICAS

Condiciones de servicio severas a alta temperatura 95 °C provocan la disminución de todas las características mecánicas de acuerdo a un modelo exponencial amortiguado, en el margen de tiempo estudiado e independientemente de la temperatura de curado. La característica mecánica más afectada es la resistencia a cizalladura interlaminar ILSS, τ , seguida de tasa de relajación de energía por deformación G_{IIc} y módulo elástico a flexión E. En un ligero menor grado la resistencia a flexión R.

Tanto el ensayo de cizalladura interlaminar ILSS como el fractura interlaminar en modo II, son reveladores del grado de dañado, fundamentalmente en los primeros 3 meses, y de la influencia de la etapa de curado. La minoración progresiva de la tasa de relajación de energía por deformación, y la influencia que la etapa de curado a baja temperatura tiene, es observable

por la presencia de marcas de cresta en menor densidad, facetada y de contornos abruptos.

6.3. COMPORTAMIENTO TENAZ DEL COMPUESTO.

El comportamiento resistente a la propagación de la grieta interlaminar por cizalladura (modo II) del material compuesto se basa en:

- Las propiedades tenaces del VEBA, resultado de su polimerización reticular y entrecruzamiento de sus cadenas, más extensa cuanto mayor temperatura de curado, aun cuando ésta no es la recomendada por suministradores.
- El aumento de la temperatura de transición vítrea incide en un mayor grado de entrecruzamiento molecular, posterior interconexión y ordenamiento de microgelitas VE, además de su unión a la otra fase desorganizada compuesta de moléculas de poliestireno de mayor o menor tamaño.
- La calidad de su adherencia a la fibra, sobre la base del alto valor de G_{II} encontrado para la configuración cuasi ortotrópica, también creciente al elevar la temperatura de curado, dando lugar a morfologías de fractura en forma de crestas, densas, con relieve superficial.

6.4. CAUSAS DEL ENVEJECIMIENTO

La inspección visual de las muestras, los antecedentes sobre el tema, las observaciones de las superficies de fractura, y de los datos aportados por las técnicas calorimétricas, indican sobre las causas del envejecimiento que:

- Procesos físico químicos degradan la molécula por vía oxidativa, térmicamente activada por una severa condición de servicio a 95 °C: dando como resultado tonalidades amarillentas que evolucionan a rojizas.
- Como consecuencia de lo anterior, se traduce en mayor cantidad de especies químicas volátiles, menor temperatura a la que ello sucede, tanto más cuanto menor es la temperatura de curado, y en general menor temperatura de degradación masiva.

6.5. IMPLICACIONES TECNOLÓGICAS

Los materiales compuestos de resina VEBA reforzados con tejidos 2D de fibra de vidrio distribuido bajo una configuración multiaxial cuasi ortotrópica ($0-90^\circ/\pm 45^\circ$) y contenido en fibra 36% (9% por cada una de cuatro direcciones) poseen propiedades mecánicas:

- Superiores a las que poseen el tipo MAT curados a mucha mayor temperatura, si la etapa de curado es 20 °C.
- Si la etapa de curado es a 50 °C, superiores en E y algo inferiores en R a las que poseen los pocos multiaxiales 2D cuasi ortotrópicos referenciados, incluso si la cédula de curado de estos últimos es de superior temperatura.
- Inferiores a cizalladura interlaminar ILSS, entre 30 y 40% de las que tendrían otros compuestos cuasi ortotrópicos, cualquiera que sea la etapa de curado a baja temperatura.
- Superiores tasas de energía relajada por deformación en modo II, incluso para compuestos curados a mayores temperaturas, o constituidos por otras resinas, contenido y tipo de fibra, y orientación.

Bajo el criterio de tolerancia al dañado para aplicaciones de responsabilidad estructural en Aeronáutica (-10%), ninguna de las dos cédulas de curado haría al material admisible, pues todas las propiedades mecánicas exceden con creces ese umbral de pérdidas.

Respecto del que se tomaría para Construcción Civil e Ingeniería Industrial (-30%) las dos cédulas de curado, y especialmente la de curado a 50 °C, habilitarían el uso de este material en esas condiciones, excepto para aquellos diseños

donde las tensiones de cizalladura y fallos por cortantes fueran especialmente críticos.

En cuanto al calificativo de resina resistente a la temperatura, los resultados indican que sí es resistente a la temperatura. Aunque bajas temperaturas de curado desaconsejan su aplicación a temperaturas extremas como son 95-100 °C.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Horie, I. Mita, and H. Kambe, "Calorimetric investigation of polymerization reactions. II. Copolymerization of diethyl fumarate with styrene," *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 7, no. 9, pp. 2561–2573, Sep. 1969.
- [2] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, "Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines," *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 8, no. 6, pp. 1357–1372, 1970.
- [3] K. Dušek and M. Ilavský, "Cyclization in crosslinking polymerization. I. Chain polymerization of a bis unsaturated monomer (monodisperse case)," *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, vol. 53, no. 1, pp. 57–73, Mar. 2007.
- [4] K. Dušek and M. Ilavský, "Cyclization in crosslinking polymerization. II. Chain polymerization of a bis unsaturated monomer (polydisperse case)," *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, vol. 53, no. 1, pp. 75–88, Mar. 2007.
- [5] H. Galina, K. Dušek, Z. Tuzar, M. Bohdanecky, and J. Štokr, "The structure of low conversion polymers of ethylene dimethacrylate," *Eur. Polym. J.*, vol. 16, no. 11, pp. 1043–1046, Jan. 1980.
- [6] K. DUSEK and J. SPEVACEK, "Cyclization in vinyl-divinyl copolymerization," *Polymer (Guildf.)*, vol. 21, no. 7, pp. 750–756, Jul. 1980.
- [7] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.

- [8] L. J. Lee, "Curing of compression molded sheet molding compound," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 21, no. 8, pp. 483–492, Jun. 1981.
- [9] Y. J. Huang and L. J. Lee, "Kinetics of free radical polymerizations in reactive polymer processing," *AIChE J.*, vol. 31, no. 10, pp. 1585–1593, Oct. 1985.
- [10] J. D. Fan, J. M. Marinelli, and L. J. Lee, "Optimization of polyester sheet molding compound. Part I: Experimental study," *Polym. Compos.*, vol. 7, no. 4, pp. 239–249, Aug. 1986.
- [11] J. D. Fan and L. J. Lee, "Optimization of polyester sheet molding compound. Part II: Theoretical modeling," *Polym. Compos.*, vol. 7, no. 4, pp. 250–260, Aug. 1986.
- [12] L. J. Lee and Y.S. Yang, "No Title," *Polym. Proc. Eng.*, vol. 5, p. 327, 1988.
- [13] Y. S. Yang and L. J. Lee, "Polymerization of polyurethane-polyester Interpenetrating Polymer Network (IPN)," *Macromolecules*, vol. 20, no. 7, Dec. 1987.
- [14] Y. YANG and L. LEE, "Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins," *Polymer (Guildf)*, vol. 29, no. 10, pp. 1793–1800, Oct. 1988.
- [15] G. Hild and R. Okasha, "Kinetic investigation of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state, 1. Styrene/m- and p-divinylbenzene systems," *Die Makromol. Chemie*, vol. 186, no. 1, pp. 93–110, Jan. 1985.
- [16] G. Hild and R. Okasha, "Kinetic investigations of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state,

2. Styrene/ethylene dimethacrylate and styrene/diisopropenylbenzene systems," *Die Makromol. Chemie*, vol. 186, no. 2, pp. 389–406, Feb. 1985.
- [17] L. Minnema and A. J. Staverman, "The validity of the theory of gelation in vinyl-divinyl copolymerization," *J. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 119, pp. 281–306, May 1958.
- [18] S. B. Liu, J. L. Liu, and T. L. Yu, "Microgelation in the curing reaction of unsaturated polyester resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, no. 9, pp. 1165–1177, Aug. 1994.
- [19] T. J. Reinhart, *Composites. Engineered materials handbook, vol.1*. Metals Park, Oh: ASM International, 1988.
- [20] E. N. Doyle, *The development and use of polyester products*. N.Y., 1969.
- [21] R. E. Kirk, D. F. Othmer, M. Grayson, and D. Eckroth, *Encyclopedia of chemical technology*. Wiley, 1983.
- [22] H. S. Loveless, B. Das, and S. J. Morris, "Effects of structural resins chopped fibers lengths on the mechanical and surface properties of SMC composites," in *36th annual conference of the reinforced plastics of the Society of Plastics Industry*, 1981.
- [23] P. K. Mallick, "Fatigue characteristics of high glass content SMC materials," in *37th Annual technical conference of The Society of Plastics Engineers*, 1979, p. 589.
- [24] H. S. Barker and E. R. Klinger, "A comparative study of the corrosion resistance of carbon and glass fibers," *39th Annu. Conf. Reinf. Plast. Soc. Plast. Ind.*, 1984.

- [25] E. Gil, "Curado a temperatura ambiente de resinas de poliéster insaturado resistentes a la corrosión," in *13 Jornadas de materiales compuestos/plásticos reforzados, conferencia nº 3. Centro Español del Plástico*, 1996.
- [26] F. Segovia, C. Ferrer, M. D. Salvador, A. Vicente, and V. Amigó, "Evolution of tensile behavior on polyester-glass fibre composites thermal and sunlight degraded," *Evol. del Comport. a tracció Compos. poliéster y fibra Vidr. sometidos a Degrad. térmica y lumínica*, vol. 37, no. 2, pp. 250–254, 2001.
- [27] F. S. López, C. Ferrer, M. D. Salvador, and V. Amigo, "Flexural characteristics of sunlight-aged polyester composites: Influence of processing variables," *J. Test. Eval.*, vol. 30, no. 1, pp. 20–26, 2002.
- [28] B. Mortaigne, B. Feltz, and P. Laurens, "Study of unsaturated polyester and vinylester morphologies using excimer laser surface treatment," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 9, pp. 1703–1714, Nov. 1997.
- [29] V. M. Karbhari and K. Ghosh, "Comparative durability evaluation of ambient temperature cured externally bonded CFRP and GFRP composite systems for repair of bridges," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 9, pp. 1353–1363, Sep. 2009.
- [30] J.-P. Won, "Effect of Environmental Exposure on the Mechanical and Bonding Properties of Hybrid FRP Reinforcing Bars for Concrete Structures," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 12, pp. 1063–1076, Sep. 2005.
- [31] G. Mullins, T. Salem, and R. Sen, "Durability of E-glass/vinylester reinforcement in alkaline solution," *ACI Struct. J.*, vol. 99, no. 3, pp. 369 – 375, 2002.

- [32] L. Lima Sobrinho, M. Ferreira, and F. L. Bastian, "The effects of water absorption on an ester vinyl resin system," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 353–361, Sep. 2009.
- [33] L. C. Bank, T. R. Gentry, B. P. Thompson, and J. S. Russell, "A model specification for FRP composites for civil engineering structures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 17, no. 6–7, pp. 405–437, 2003.
- [34] J. R. M. d'Almeida, "Effects of distilled water and saline solution on the interlaminar shear strength of an aramid/epoxy composite," *Composites*, vol. 22, no. 6, pp. 448–449, 1991.
- [35] P. Castaing and L. Lemoine, "Effects of water absorption and osmotic degradation on long-term behavior of glass fiber reinforced polyester," *Polym. Compos.*, vol. 16, no. 5, pp. 349–356, 1995.
- [36] M. Karama, P. Pegoraro, and M. Touratier, "An analysis of the hygrothermoelastic behaviour of glass fabric composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 97, pp. 551–563, 1998.
- [37] F. Manrique, J. Bonhome, and F. J. Belzunce., "Influence of enviromental aging on mechanical properties of single lap joints," in *Progress in Durability Analysis of Composite Systems*, Rotterdam: Balkema Editors, 1996, pp. 311 – 316.
- [38] V. Alvarez, A. Vazquez, and O. De La Osa, "Cyclic Water Absorption Behavior of Glass--Vinylester and Glass--Epoxy Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 41, no. 10, pp. 1275–1289, May 2007.

- [39] P. Davies, F. Pomis, and L. A. Carlsson, "Influence of water and accelerated aging on the shear fracture properties of glass/epoxy composite," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 71–87, 1996.
- [40] P. Davies, A. Boisseau, D. Choqueuse, F. Thiebaud, and D. Perreux, "Durabilité des composites pour énergie marine renouvelable," *Matériaux Tech.*, vol. 100, no. 6–7, pp. 653–663, 2012.
- [41] P. Davies, D. Choqueuse, and H. Devaux, "Failure of polymer matrix composites in marine and off-shore applications," in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, 2012, pp. 300–336.
- [42] P. Davies, "Thermoplastic Composite Cylinders for Underwater Applications," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 417–443, Sep. 2005.
- [43] M. El-Hawary, H. Al-Khaiat, and S. Fereig, "Effect of sea water on epoxy-repaired concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 20, no. 1, pp. 41–52, Jan. 1998.
- [44] S. Diamond, "Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 11, no. 3, pp. 383–394, May 1981.
- [45] K. Andersson, B. Allard, M. Bengtsson, and B. Magnusson, "Chemical composition of cement pore solutions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 3, pp. 327–332, 1989.
- [46] V. M. Karbhari, "Degradation Kinetics of Pultruded E-Glass/Vinylester in Alkaline Media," *ACI materials journal*, vol. 102, no. 1. American Concrete Institute, pp. 34–41, 2005.

- [47] L. Bank and M. Puterman, *High Temperature and Environmental Effects on Polymeric Composites: 2nd Volume*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1997.
- [48] L. Prian and A. Barkatt, "Degradation mechanism of fiber-reinforced plastics and its implications to prediction of long-term behavior," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 16, pp. 3977–3989, 1999.
- [49] V. M. Karbhari, K. Murphy, and S. Zhang, "Effect of Concrete Based Alkali Solutions on Short-Term Durability of E-Glass/Vinylester Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 36, no. 17, pp. 2101–2121, Sep. 2002.
- [50] A. McNally, *The properties and applications of a new epoxy-vinyl-ester resin for corrosion resistant applications*. Johannesburg, RSA: University of Witwatersrand, 1995.
- [51] B. R. Adams, R.C.;Bogner, "Long-term use of isopolyesters in corrosion resistance," *SPI Compos. Inst. 48th Conf.*, pp. 1–C:1–5, 1993.
- [52] G. Weyermuller, "Isophthalic polyester resins can halve maintenance costs," in *11th Annual Conference, SPI Reinforced Plastics/Composiets Institute*, 1978, p. paper 15–F.
- [53] B. R. Bogner, "Glassfibre reinforced underground storage tanks for Europe," *Composites*, vol. 3, pp. 69–73, 1991.
- [54] M. Areso, "Depósitos para contener productos petrolíferos: del revestimiento protector al depósito entero en poliéster reforzado," in *12 Jornadas de materiales*

compuestos plásticos reforzados, 1994, p. conferencia nº 2 Centro Español del Plástico.

- [55] A. Chateauminois, B. Chabert, J. P. Soulier, and L. Vincent, "Hygrothermal ageing effects on the static fatigue of glass/epoxy composites," *Composites*, vol. 24, no. 7, pp. 547–555, 1993.
- [56] E. Vauthier, J. C. Abry, T. Bailliez, and A. Chateauminois, "Interactions between hygrothermal ageing and fatigue damage in unidirectional glass/epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 5, pp. 687–692, Jan. 1998.
- [57] R. Boukhili, C. Bojji, and R. Gauvin, *A feasibility study on the impact fatigue behaviour of composites. Final report prepared for National Defence. Project CDT P1663*. 1996.
- [58] R. Boukhili, C. Bojji, and R. Gauvin, "Fatigue Mechanisms Under Low Energy Repeated Impact of Composite Laminates," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 13, no. 10, pp. 856–870, Oct. 1994.
- [59] R. Boukhili, L. Champoux, and S. Martin, "Effect of water absorption on the low energy repeated impact of carbon/epoxy laminates," in *Durability analysis of composite systems*, Balkema A., Rotterdam, 1996.
- [60] N. A. Peppas, "Models of Moisture Transport and Moisture-Induced Stresses in Epoxy Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 12, pp. 1146–1171, Jan. 1993.
- [61] M. Kasamori, Y. Funada, K. Awazu, Y. Watanabe, M. Nakada, and Y. Miyano, "Accelerated evaluation of

- mechanical degradation behavior of GFRP in hot water,” in *Durability Analysis of Composite Systems*, Balkema Ed., Rotterdam, 1996, pp. 273–277.
- [62] R. Selzer and K. Friedrich, “Effects of water up-take on interlaminar fracture properties of various carbon fiber/epoxy composites,” in *9th ICCM proceedings vol 5*, 1993, pp. 875 – 881.
- [63] R. Selzer and K. Friedrich, “Influence of water up-take on interlaminar fracture properties of carbon fibre-reinforced polymer composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 334–338, 1995.
- [64] R. Selzer and K. Friedrich, “Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 28, no. 6, pp. 595–604, Jan. 1997.
- [65] G. S. Springer, B. A. Sanders, and R. W. Tung, “Environmental Effects on Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 213–232, Jan. 1980.
- [66] C. S. Smith, *Design of marine structures in composite materials* /. London ; Elsevier Applied Science, 1990.
- [67] P. Davies and L. Lemoine, Eds., *Nautical Construction with Composite Materials: International Conference, Paris (France), 7th-9th December 1992*. IFREMER, 1992.
- [68] C. Berg, J. Tirosh, and M. Israeli, *Composite Materials: Testing and Design (Second Conference)*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA

19428-2959: ASTM International, 1972.

- [69] P. Mannberg, K. Giannadakis, A. Jakovics, and J. Varna, "Moisture Absorption and Degradation of Glass Fiber/Vinylester Composites," in *International Scientific Colloquium Modelling for Material Processing*, 2010.
- [70] A. Russell and K. Street, "Moisture and temperature effects on the mixed-mode delamination fracture of unidirectional graphite/epoxy. Delamination and Debonding of Materials," in *Delamination and Debonding of Materials*, W. Johnson, Ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1985, pp. 349 – 370.
- [71] K. Reifsnider, G. Sendeckyi, S. Wang, T. Chiao, W. Feng, W. Steven Johnson, W. Stinchcomb, T. O'Brien, I. Raju, and D. Garber, "Residual Thermal and Moisture Influences on the Strain Energy Release Rate Analysis of Edge Delamination," *J. Compos. Technol. Res.*, vol. 8, no. 2, p. 37, Feb. 1986.
- [72] S. Hooper, R. Subramanian, and R. Toubia, "The effects of moisture absorption and edge delamination (part II)," in *Composite Materials: Fatigue and Fracture (Third Volume)*, T. O'Brien, Ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1991, pp. 89 – 110.
- [73] L. E. Chacón Rodríguez, M. A. Argüelles Vélez, M. I. Viña Olay, M. Á. García García, and J. A. Viña Olay, "A comparison between the behavior of glass and carbon fiber fabric reinforced PEI subjected to hygrothermal loads." 2008.
- [74] A. Arguelles, J. Vina, A. F. Canteli, and J. Bonhomme,

- “Influence of Resin Type on the Delamination Behavior of Carbon Fiber Reinforced Composites Under Mode-II Loading,” *Int. J. Damage Mech.*, vol. 20, no. 7, pp. 963–978, May 2010.
- [75] L. Carlsson, P. Davies, F. Rannou, W. Cantwell, and F. Pomiès, “Durability of composites materials in a marine environmental,” in *ICCM/9: Composites properties and applications, vol. 6*, 1993, pp. 308–315.
- [76] F. Pomiès and L. A. Carlsson., “Marine environmental effects on polymer matrix composites,” in *ASTM Conference, on 4-6 May*, 1993.
- [77] M. Hibbs and W. Bradley, “Correlation between micromechanical failure processes and the delamination toughness of graphite/epoxy systems,” in *Fractography of Modern Engineering Materials: Composites and Metals*, J. Masters and J. Au, Eds. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987, pp. 68–97.
- [78] J. Masters, “Characterization of impact damage development in graphite/epoxy laminates,” in *Fractography of Modern Engineering Materials: Composites and Metals*, J. Masters and J. Au, Eds. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987, pp. 238–258.
- [79] T. O’Brien, “Mixed-mode strain energy release rate effects on edge delamination of composites,” in *Effects of Defects in Composite Materials*, D. Wilkins, Ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1984, pp. 125–142.
- [80] R. A. Smith, B.W. and Grovehn, “Determination of crack

- propagation directions in graphite/epoxy systems,” in *Fractography of Modern Engineering Materials: Composites and Metals : a Symposium, Volume 1*, 1987, pp. 154–173.
- [81] W. L. Jordan, W.M. and Bradley, “Micromechanisms in fracture toughened graphite/epoxy laminates,” in *Toughened Composites*, N. Johnston, Ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987, pp. 95–114.
- [82] L. Arcan, M. Arcan, and I. Daniel, “SEM fractography of pure and mixed-mode interlaminar fractures in graphite/epoxy composites,” in *Fractography of Modern Engineering Materials: Composites and Metals*, J. Masters and J. Au, Eds. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987, pp. 41–67.
- [83] R. Subramanian and S. J. Hooper, “Effects of water and Jet fuel absorption on mode I and mode II delamination of graphite/epoxy,” in *Composite Materials: Fatigue and Fracture*, N. E. Stinchcomb, Wayne W., Ashbaugh, Ed. Composites, ASTM Committee D-30 on High Modulus Fibers and Their Testing, ASTM Committee E-24 on Fracture, 1993.
- [84] H. Boenig, *Unsaturated polyesters: structure and properties*,. Amsterdam ;New York: Elsevier Pub. Co., 1964.
- [85] M. Sultania, S. B. Yadaw, J. S. P. Rai, and D. Srivastava, “Laminates based on vinyl ester resin and glass fabric: A study on the thermal, mechanical and morphological characteristics,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 18–19, pp. 4560–4570, Jul. 2010.

- [86] C. D. Dudgeon, "Polyester Resins," in *Engineering Materials Handbook*, ASM, 1987.
- [87] T. P. O'Hearn, "Vinylester Resins," in *Engineering Materials Handbook*, ASM, 1988.
- [88] "Derakane™ epoxy vinyl ester resins chemical resistance guide Resin selection guide for corrosion resistant FRP applications." Ashland Inc., 2015.
- [89] "Hetron™ epoxy vinyl ester resins Resin selection guide for corrosion resistant FRP applications." Ashland Inc., pp. 15–27, 53–74, 2015.
- [90] A. Miravete, *Materiales compuestos I*. Reverte, 2003.
- [91] "Palatal. BASF, folleto Informativo," 2015. [Online]. Available:
<http://www.basf.cl/sac/web/chile/es/function/conversions:/publish/content/chile/acuicultura/documentos/BASF-resinas-de-poliester-epoxivinilester.pdf>.
- [92] A. G. Gibson, "Laminate Theory Analysis of Composites under Load in Fire," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 7, pp. 639–658, Jul. 2005.
- [93] P. Compston, P.-Y. B. Jar, P. J. Burchill, and K. Takahashi, "The effect of matrix toughness and loading rate on the mode-II interlaminar fracture toughness of glass-fibre/vinyl-ester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 2, pp. 321–333, Feb. 2001.
- [94] A. Valea, I. Martinez, M. L. Gonzalez, A. Eceiza, and I. Mondragon, "Influence of cure schedule and solvent exposure on the dynamic mechanical behavior of a vinyl ester resin containing glass fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*,

- vol. 70, no. 13, pp. 2595–2602, Dec. 1998.
- [95] A. Valea, M. L. Gonzalez, and I. Mondragon, “Vinyl ester and unsaturated polyester resins in contact with different chemicals: Dynamic mechanical behavior,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, no. 1, pp. 21–28, Jan. 1999.
- [96] G. Murri and R. Martin, “Effect of Initial Delamination on Mode I and Mode II Interlaminar Fracture Toughness and Fatigue Fracture Threshold,” in *Composite Materials: Fatigue and Fracture, Fourth Volume*, W. Stinchcomb and N. Ashbaugh, Eds. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1993, pp. 239 – 256.
- [97] K. TANAKA, K. KAGEYAMA, and M. HOJO, “Prestandardization study on mode II interlaminar fracture toughness test for CFRP in Japan,” *Composites*, vol. 26, no. 4, pp. 257–267, 1995.
- [98] M. Todo, P.-Y. B. Jar, and K. Takahashi, “Initiation of a mode-II interlaminar crack from an insert film in the end-notched flexure composite specimen,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 2, pp. 263–272, Feb. 2000.
- [99] W.-X. Wang, M. Nakata, Y. Takao, and T. Matsubara, “Experimental investigation on test methods for mode II interlaminar fracture testing of carbon fiber reinforced composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 9, pp. 1447–1455, Sep. 2009.
- [100] “D7905/D7905M-14 Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites,” in *ASTM International - BOS Volume 15.03 Space Simulation; Aerospace and Aircraft*;

Composite Materials, ASTM International, 2013.

- [101] P. Davies, B. R. K. Blackman, and A. J. Brunner, *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*, vol. 28. Elsevier, 2001.
- [102] M. Reading, D. Elliott, and V. L. Hill, "A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical transitions," *J. Therm. Anal.*, vol. 40, no. 3, pp. 949–955, Feb. 1993.
- [103] M. Reading, A. Luget, and R. Wilson, "Modulated differential scanning calorimetry," *Thermochim. Acta*, vol. 238, pp. 295–307, Jun. 1994.
- [104] B. Wunderlich, "The glass transition of polymer crystals," *Thermochim. Acta*, vol. 446, no. 1–2, pp. 128–134, Jul. 2006.
- [105] B. Wunderlich, "Glass transition as a key to identifying solid phases," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 1, pp. 49–59, Jul. 2007.
- [106] J. Zhang and M. O. Richardson, "Micro-heterogeneity of urethane vinylester resin networks," *Polymer (Guildf)*., vol. 41, no. 18, pp. 6843–6849, Aug. 2000.
- [107] O. Sahuquillo Navarro, "Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos," Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2012.
- [108] A. Miravete de Marco, E. Larrodé Pellicer, and L. Castejón Herrero, "Materiales compuestos II," Zaragoza: SPUZ, 2000, pp. 175–177.

- [109] M. Grayson and D. Eckroth, *Encyclopedia of chemical thegnology*, vol. 18. J. Wiley & Sons, NY, 1982.
- [110] E. Boinard, R. A. Pethrick, J. Dalzel-Job, and C. J. Macfarlane, "Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fibre reinforced composites-polyester and vinyl ester laminates," *Journal of Materials Science*, vol. 35, no. 8. pp. 1931–1937, 2000.
- [111] A. Kootsookos and P. . Burchill, "The effect of the degree of cure on the corrosion resistance of vinyl ester/glass fibre composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 4, pp. 501–508, Apr. 2004.
- [112] P. Antequera, A. Miravete, and L. Jiménez, "Los materiales compuestos de fibra de vidrio." SPUZ, Zaragoza, pp. 150–170, 1991.
- [113] K. S. Jagadeesh and Siddaramaiah, "Fibre reinforced composites of multifunctional epoxy resins," *Polym. Int.*, vol. 33, no. 4, pp. 367–372, Apr. 1994.
- [114] F. Segovia, C. Ferrer, M. . Salvador, and V. Amigó, "Influence of processing variables on mechanical characteristics of sunlight aged polyester–glass fibre composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 71, no. 1, pp. 179–184, Jan. 2000.
- [115] J. D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, "The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 1, pp. 98–107, Jan. 2012.
- [116] C. F. Ladasiu Ciolacu, N. Roy Choudhury, and N. K. Dutta, "Colour formation in poly(ethylene terephthalate)

- during melt processing,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 4, pp. 875–885, Apr. 2006.
- [117] M. Edge, R. Wiles, N. S. Allen, W. A. McDonald, and S. V. Mortlock, “Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters—I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 53, no. 2, pp. 141–151, Aug. 1996.
- [118] M. Day and D. M. Wiles, “Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). I. Irradiation experiments with the xenon and carbon arc,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 175–189, Jan. 1972.
- [119] M. Day and D. M. Wiles, “Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). II. Effect of wavelength and environment on the decomposition process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 191–202, Jan. 1972.
- [120] P. D. McLean, R. F. Scott, and A. Garton, “Fortifiers for epoxy-amine systems,” *Br. Polym. J.*, vol. 15, no. 1, pp. 66–70, Mar. 1983.
- [121] Siddaramaiah, S. V. Suresh, V. B. Atul, D. Srinivas, and S. Girish, “Effect of aggressive environments on composite properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 73, no. 5, pp. 795–799, Aug. 1999.
- [122] D. Ray, S. Banerjee, A. K. Mohanty, and M. Misra, “Thermal and electrical behavior of vinyl ester resin matrix composites filled with fly ash particles,” *Polym. Compos.*, vol. 29, no. 1, pp. 58–62, Jan. 2008.
- [123] A. Baudry, J. Dufay, N. Regnier, and B. Mortaigne, “Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by

- dicyclopentadiene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no. 3, pp. 441–452, Jan. 1998.
- [124] A. Laksimi, M. L. Benzeggagh, G. Jing, M. Hecini, and J. M. Roelandt, “Mode I interlaminar fracture of symmetrical cross-ply composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 2, pp. 147–164, Jan. 1991.
- [125] M. Charalambides, A. J. Kinloch, Y. Wang, and J. G. Williams, “On the analysis of mixed-mode failure,” *Int. J. Fract.*, vol. 54, no. 3, pp. 269–291, 1992.
- [126] N. Sela and O. Ishai, “Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review,” *Composites*, vol. 20, no. 5, pp. 423–435, Sep. 1989.
- [127] P. M. Jacobs and F. R. Jones, “The influence of heterogeneous crosslink density on the thermomechanical and hygrothermal properties of an unsaturated polyester resin: 1. Thermomechanical response,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 33, no. 7, pp. 1418–1422, Jan. 1992.
- [128] Y.-J. Huang and C.-J. Chen, “Curing of unsaturated polyester resins—effects of comonomer composition. I. Low-temperature reactions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 1573–1601, Nov. 1992.
- [129] K. De La Caba, P. Guerrero, A. Eceiza, and I. Mondragon, “Kinetic and rheological studies of two unsaturated polyester resins cured at different temperatures,” *Eur. Polym. J.*, vol. 33, no. 1, pp. 19–23, Jan. 1997.
- [130] F. Cardona, D. Rogers, S. Davey, and G. Van Erp, “Investigation of the Effect of Styrene Content on the Ultimate Curing of Vinylester Resins by TGA-FTIR,” *J.*

Compos. Mater., vol. 41, no. 2, pp. 137–152, Mar. 2006.

- [131] V. M. Karbhari and R. Lee, “On the Effect of E-Glass Fiber on the Cure Behavior of Vinylester Composites,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 21, no. 10, pp. 901–918, Jul. 2002.
- [132] S. Marouani, L. Curtil, and P. Hamelin, “Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinylester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 4, pp. 2020–2030, Jun. 2012.