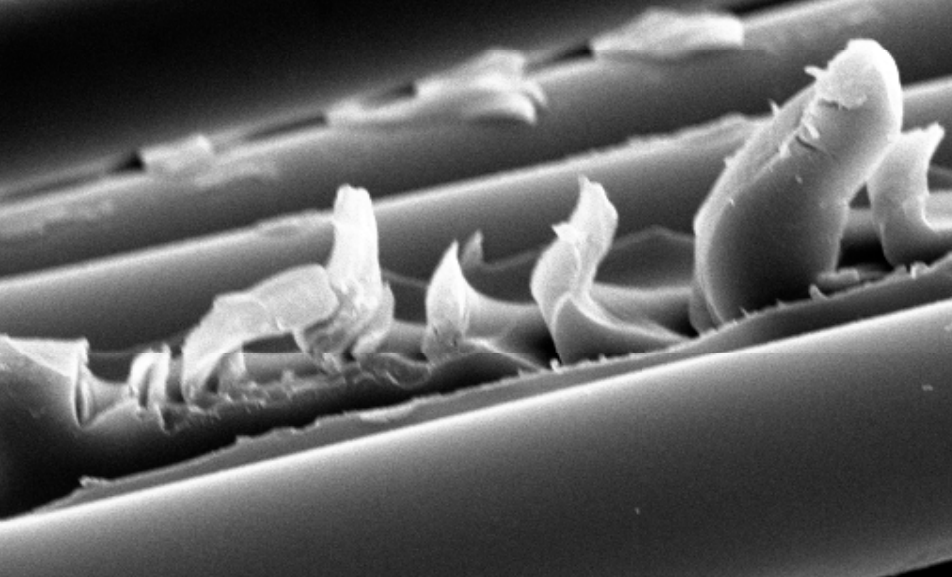
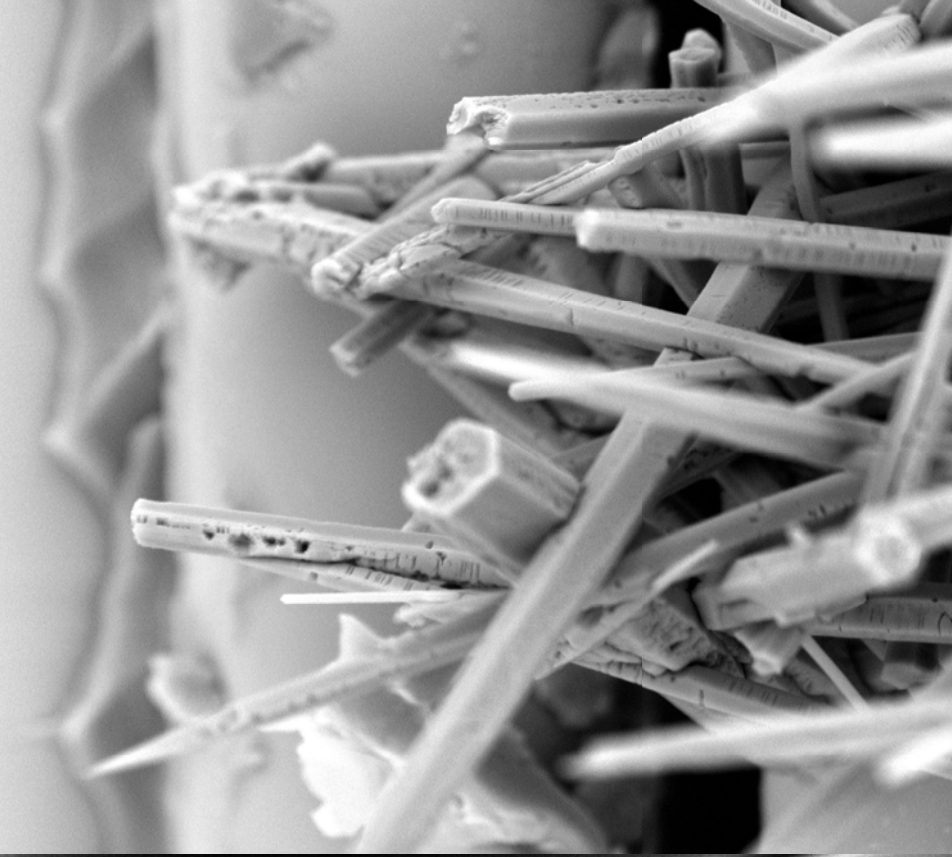


**DURABILIDAD A FRACTURA INTERLAMINAR DE  
COMPOSITES DE VINILÉSTER-POLIURETANO CON  
TEJIDO 2D DE ALTO GRAMAJE EN VIDRIO E**



**TESIS DOCTORAL :**  
**Arsenio Navarro Muedra**

**DIRECTOR DE TESIS:**  
**Emilio Francisco Segovia López**

**VALENCIA, ENERO 2019**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

El esfuerzo constante – no la fuerza o la inteligencia – es  
la clave para liberar nuestro potencial (Winston Churchill)

- A mi tutor, por su labor como docente y gran humanidad. A Concha por sus comentarios constructivos, a mis compañeras Lili, Eugenia y Belén por enseñarme y ayudarme. A María, por apoyarme y por su enorme paciencia y **a mis padres**, que me inculcaron el valor del esfuerzo y me enseñaron que cada cual debe de alcanzar sus metas.-

DURABILIDAD A FRACTURA INTERLAMINAR DE COMPOSITES VINILÉSTER-URETANO CON  
TEJIDO 2D DE ALTO GRAMAJE EN VIDRIO E.

[1]

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación se enmarca dentro del campo de los materiales compuestos o composites de resina viniléster y tejido de alto gramaje ( $780 \text{ g/m}^2$ ) de fibra de vidrio E. Más concretamente esta resina viniléster es relativamente novedosa y no existe mucha investigación al respecto de ella, su novedad radica en que contiene en su cadena una segmentación uretano que le confiere propiedades más elásticas que sus homónimas de bisfenol-A tradicionales.

Cada vez más las resinas viniléster están introduciéndose en mercados donde las resinas epoxi eran las indiscutibles dueñas. El desarrollo de estas nuevas resinas de mejor tixotropía y resistencia a los agentes básicos puede ayudar a incrementar su uso en refuerzos estructurales, así como en elementos que tengan per se su naturaleza alcalina, como puede ser el hormigón.

Si bien, los fabricantes de resinas no suelen dar valores de resistencia al agrietamiento interlaminar o de tenacidad a la fractura, es uno de los valores más representativos a la hora de poder evaluar la adherencia entre fibra y matriz. En el caso de fracturas en modo de cizallamiento interlaminar que es como más comúnmente pueden generar el fallo los típicos composites de matriz termoestable, existe literatura científica al respecto, pero no de esta nueva resina.

El presente trabajo tiene como objetivos el caracterizar el comportamiento a fractura interlaminar por carga en Modo II de los compuestos de resina viniléster-uretano reforzada con tejido de fibra de vidrio y curados a diferentes ciclos de temperatura para optimizar el proceso productivo de fabricación del composite. Así como estudiar el efecto de la degradación por inmersión prolongada en medios químicos, con carácter básico, de este nuevo material, simulando ambientes habituales de exposición causados por el exudado de hormigón a temperatura ambiente y a alta temperatura de servicio y también embebiendo este material en hormigón autocompactante.

Este trabajo nos ha permitido caracterizar y cuantificar la influencia de la etapa de curado realizada para reducir el plazo de procesado del composite, en los indicadores de resistencia y de tenacidad a la deslaminación en un material compuesto de viniléster de segmento uretano. Se ha establecido que para esta resina, entre las propiedades mecánicas estáticas, la resistencia a deslaminación por cortadura o cizalladura,  $\tau$ , es la menos sensible al proceso de curado y al tiempo de degradación. También la tasa de relajación de energía por deformación se encuentra dentro de las características menos sensibles a los envejecimientos utilizados, así como al ambiente básico del hormigón. Características muy interesantes pues las tradicionales resinas bisfenol-A son muy sensibles a la basicidad del hormigón.

## RESUM

El present treball de recerca s'emmarca dins el camp dels materials compostos o compòsits de resina vinilèster i teixit d'alt gramatge (780 g / m<sup>2</sup>) de fibra de vidre E. Més concretament aquesta resina vinilèster és relativament nova i sobre la qual no hi ha molta investigació, la seva novetat radica en que conté en la seva cadena una segmentació poliuretà que li confereix propietats més elàstiques que les seves homònimes de bisfenol-a tradicionals.

Cada vegada més les resines vinilèster estan introduint-se en mercats on les resines epoxi eren les indiscutibles propietàries. El desenvolupament d'aquestes noves resines de millor tixotropia i resistència als agents bàsics pot ajudar a incrementar el seu ús en reforços estructurals, així com en elements que tinguen per se naturalesa bàsica, com pot ser el formigó.

Ara bé, els fabricants de resines no solen donar valors de resistència a l'esquerdament interlaminar o de tenacitat a la fractura, és un dels valors més representatius a l'hora de poder avaluar l'adherència entre fibra i matriu. En el cas de fractures en mode de cisallament interlaminar que és com més comunament poden generar la decisió els típics composites de matriu termoestable, hi ha literatura científica sobre aquest tema, però no d'aquesta nova resina.

El present treball té com a objectius caracteritzar el comportament a fractura interlaminar per càrrega en mode II dels compostos de resina vinilèster-uretà reforçada amb teixit de fibra de vidre i curats a diferents cicles de temperatura per optimitzar el procés productiu de fabricació del compòsit. Així com estudiar l'efecte de la degradació per immersió prolongada en mitjans químics, amb caràcter bàsic, d'aquest nou material, simulant ambients habituals d'exposició causats pel exsudat de formigó a temperatura ambient i a alta temperatura de servei i també embevent aquest material en formigó autocompactant.

Aquest treball ens ha permès caracteritzar i quantificar la influència de l'etapa de curat realitzada per reduir el termini de processament del composite, en els indicadors de resistència i de tenacitat a la deslaminació en un material compost de vinilèster de segment uretà. S'ha establert que per a aquesta resina, entre les propietats mecàniques estàtiques, la resistència a deslaminació per tall o cisallament,  $\tau$ , és la menys sensible al procés de curat i al temps de degradació. També la taxa de relaxació d'energia per deformació es troba dins de les característiques menys sensibles als envelliments utilitzats, així com l'ambient bàsic del formigó. Característiques molt interessants ja que les tradicionals resines bisfenol-A són molt sensibles a la basicitat del formigó.



## ABSTRACT

This research work is part of the field of vinyl ester resin composites and composites and high grammage ( $780 \text{ g/m}^2$ ) glass fiber E. More specifically, this vinylester resin is relatively new and there is not much research Regarding it, its novelty lies in that it contains a polyurethane segmentation in its chain that gives it more elastic properties than its traditional bisphenol-A homonymous.

More and more vinylester resins are entering markets where epoxy resins were the undisputed owners. The development of these new resins of better thixotropy and resistance to basic agents can help to increase their use in structural reinforcements, as well as elements that have per-se its basic nature, such as concrete.

Although, the manufacturers of resins do not usually give values of resistance to the cracking interlaminar or of tenacity to the fracture, it is one of the most representative values when it comes to being able to evaluate the adherence between the fiber and the matrix. In the case of fractures in the interlaminar shear mode, which is the most common form in which the fault can generate the typical thermostable matrix composites, there is scientific literature on this, but not this new resin.

The objective of this work is to characterize the behavior to interlaminar fracture toughness in Mode II of vinyl ester-urethane resin composites reinforced with fiberglass fabric and cured at different temperature cycles to optimize the production process of manufacturing of the composite. As well as studying the effect of the degradation by prolonged immersion in chemical means, with basic character, of this new material, simulating habitual atmospheres of exposure caused by the exudate of concrete at room temperature and high temperature of service and also imbibing this material in self-compacting concrete.

The present investigation has allowed us to characterize and quantify the influence of the curing stage carried out to reduce the processing time of the composite, in the indicators of resistance and tenacity to delamination in a vinyl ester compound of urethane segment. It has been established that, for this resin between the static mechanical properties: the resistance to delamination by shearing or shearing,  $\tau$ , is the least sensitive to the curing process and to the degradation time. Also, the rate of relaxation of energy by deformation is found within the characteristics less sensitive to the aging used, as well as to the basic environment of the concrete. Very interesting characteristics because the traditional bisphenol-A resins are very sensitive to the basicity of concrete.

# ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Introducción.....</b>  | <b>14</b> |
| 1.1. Antecedentes.....   | 14        |
| 1.2. Objetivos.....  | 17        |
| 1.3. Aportaciones de la investigación .....                                | 18        |
| <b>2. Panorama científico.....</b>   | <b>22</b> |
| 2.1. Matrices y generalidades de las resinas. ....                         | 22        |
| 2.2. Resinas vinilester.....   | 24        |
| 2.2.1. Viniléster standar .....  | 27        |
| 2.2.2. Viniléster retardante a la llama.....                               | 27        |
| 2.2.3. Viniléster novolac.....   | 28        |
| 2.3. Polimerización vinílica .....   | 29        |
| 2.3.1. Etapas de una polimerización vía radicales libres.....              | 31        |
| 2.3.2. Cinética de una polimerización vinílica iniciada por radicales...33 |           |
| 2.4. Tendencias de futuro.....   | 36        |
| 2.5. Sistemas de curado .....  | 39        |
| 2.6. Fibras de vidrio.....   | 43        |
| 2.7. Interfase fibra matriz.....   | 46        |
| 2.8. Efecto del ambiente y la temperatura.....                             | 49        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.8.1. Degradación por el hormigón y medios alcalinos .....                                 | 50         |
| 2.8.2 Degradación por la humedad y temperatura.....   | 57         |
| 2.9. Mecánica de fractura modo II.....  | 62         |
| 2.9.1 Breve historia de los estándares de ensayo de fractura en modo II<br>existentes ..... | 62         |
| 2.9.2. ASTM D-7905 .....  | 74         |
| 2.10. Emision acústica .....  | 79         |
| 2.11. Adquisición de resistencia del hormigón .....   | 85         |
| 2.12. Hormigón autocompactante .....  | 91         |
| <b>3. Planificación de la investigación.....</b>  | <b>100</b> |
| 3.1. Programa experimental.....   | 100        |
| 3.2. Variables experimentales.....  | 104        |
| 3.2.1. El tratamiento de curado. ....   | 104        |
| 3.2.2. La degradación del composite.....  | 105        |
| <b>4. Programa experimental. ....</b>   | <b>108</b> |
| 4.1. Material base.....   | 108        |
| 4.1.1. Resina utilizada .....   | 108        |
| 4.1.2. Catalizadores y promotores .....   | 111        |
| 4.1.3. Especificaciones de agentes de curado y catalizador. ....                            | 112        |
| 4.2. Fibra utilizada.....   | 113        |
| 4.3. Fabricación del laminado.....  | 114        |

|  |     |
|--|-----|
| 4.4. Sistema de curado.....                              | 116 |
| 4.5. Ensayos mecanicos.....                              | 117 |
| 4.5.1 Ensayo de cizalla interlaminar.....                | 117 |
| 4.5.2 Ensayos fractura modo II.....                      | 118 |
| 4.5.2.1 Características de la probeta.....               | 118 |
| 4.5.2.2 Protocolo ESIS.....                              | 120 |
| 4.5.2.3 Calibración de la flexibilidad.....              | 123 |
| 4.5.2.4. Cálculo de tenacidad a fractura.....            | 124 |
| 4.5.2.5. Protocolo ASTM D-7905.....                      | 125 |
| 4.5.2.6. Comparativa protocolo ESIS vs ASTM D -7905..... | 126 |
| 4.5.3 Ensayo de flexión.....                             | 129 |
| 4.6. Ensayos físicos.....                                | 130 |
| 4.6.1. Determinación de la densidad.....                 | 130 |
| 4.6.2. Determinación del contenido de fibra.....         | 131 |
| 4.6.3. Determinación de la porosidad.....                | 132 |
| 4.7. Calorimetría.....                                   | 133 |
| 4.8. Termogravimetría.....                               | 138 |
| 4.9. Espectroscopía infrarroja.....                      | 142 |
| 4.10. Microscopía electrónica de barrido.....            | 144 |
| 4.11. Curado del compuesto y exposicion térmica.....     | 146 |
| 4.12. Emisión acústica.....                              | 147 |

|   |            |
|---|------------|
| 4.13. Hormigón autocompactante .....  | 152        |
| 4.13.1. Cemento.....  | 153        |
| 4.13.2. Áridos.....   | 154        |
| 4.13.3. Aditivos.....   | 155        |
| 4.13.4. Caracterización del hormigón HAC. ....  | 155        |
| 4.13.4.1. Esqueleto granular. ....  | 155        |
| 4.13.4.2. Composición de la pasta. ....   | 157        |
| 4.13.4.3. Caracterización del HAC.....  | 160        |
| 4.14. Solución alcalina.....  | 161        |
| <b>5. Resultados experimentales.....</b>  | <b>162</b> |
| 5.1. Influencia de la temperatura de curado. ....   | 162        |
| 5.2. Degradación por inmersión prolongada. exposición procedente del<br>exudado de hormigón a temperatura ambiente.....                                   | 167        |
| 5.3. Degradación por inmersión prolongada. exposición procedente del<br>exudado de hormigón a 50 °C. ....   | 169        |
| 5.4. Degradación por inmersión en ambiente básico del hormigón .....  | 174        |
| 5.5. Estudio fractográfico. ....  | 178        |
| 5.5.1 Estudio fractográfico en la influencia del curado.....  | 179        |
| 5.5.2 Estudio fractográfico en la degradación por inmersión prolongada.<br>exposición procedente del exudado de hormigón a temperatura ambiente.<br>..... | 181        |

|  |     |
|--|-----|
| 5.5.3 Estudio fractográfico en la degradación por inmersión prolongada. exposición procedente del exudado de hormigón a 50 °C. ....                  | 182 |
| 5.5.4 Estudio fractográfico en la degradación por inmersión en ambiente básico del hormigón .....  | 183 |
| 5.6. Análisis térmico. calorimetría diferencial de barrido.....  | 186 |
| 5.6.1. Análisis térmico: DSC. en la influencia de la temperatura de curado. ....   | 187 |
| 5.6.2. Análisis térmico: DSC. en la degradación por inmersión prolongada. exposición procedente del exudado de hormigón a temperatura ambiente. .... | 190 |
| 5.6.3. Análisis térmico: DSC. en la degradación por inmersión prolongada. exposición procedente del exudado de hormigón a 50 °C. ....                | 192 |
| 5.6.4. Análisis térmico: DSC. en la degradación por inmersión en ambiente básico del hormigón .....  | 195 |
| 5.7. análisis térmico. termogravimetría.....   | 196 |
| 5.7.1 Análisis térmico: TGA en la degradación por inmersión prolongada. exposición procedente del exudado de hormigón a temperatura ambiente. ....   | 197 |
| 5.7.2 Análisis térmico: TGA en la degradación por inmersión prolongada. exposición procedente del exudado de hormigón a temperatura 50 °C. ....      | 199 |
| 5.7.3 Análisis térmico: TGA en la degradación por inmersión prolongada. exposición por inmersión en ambiente básico del hormigón.                    | 200 |
| 5.8. Espectroscopía infrarroja (FTIR).....   | 203 |

|  |            |
|--|------------|
| 5.8.1 FTIR, exposición procedente del exudado de hormigón a temperatura ambiente. .... | 204        |
| 5.8.2 FTIR, exposición procedente del exudado de hormigón a 50 °C. ....                | 205        |
| 5.8.3 FTIR, exposición por inmersión en ambiente básico del hormigón .....             | 206        |
| <b>6. Conclusiones.....</b>  | <b>210</b> |
| <b>7. Futuras líneas de investigación.....</b>   | <b>216</b> |
| <b>8. Bibliografía.....</b>  | <b>218</b> |



## **1. INTRODUCCIÓN.**

### **1.1. ANTECEDENTES.**

En el presente, la industria de la construcción e ingeniería ha empezado a conocer las bondades y ventajas de nuevos materiales estructurales de naturaleza sintética, provenientes de procesos químicos sofisticados; hoy en día conocidos como materiales compuestos. Dichos materiales en un principio sólo eran usados como materiales arquitectónicos o decorativos, pasando después a tener aplicaciones estructurales y posteriormente aplicaciones de reparación tanto estructural como estético, llegando a ser conocidos estos materiales como compuestos estructurales.

Las ventajas de estos materiales se hicieron cada vez más evidentes al empezar a aplicarlos en diversas construcciones sometidas a las acciones de ambientes agresivos, plataformas marinas, depósitos, anclajes al terreno, construcciones no conductivas y no magnéticas, refuerzos de estructuras, armaduras pasivas, armaduras activas, cables, recubrimiento de túneles y pasarelas. Siendo necesario materiales que resistan altas tensiones. Tal tipo de tensiones exige de estos materiales resistencia y tenacidad a la deslaminación en modo II en condiciones de ambiente agresivo.

Para poder entender y predecir hasta cierto punto el comportamiento de los materiales compuestos es necesario conocerlos un poco más, tanto en las

## -INTRODUCCIÓN-

características de los materiales como en el comportamiento de éstos durante su proceso de aplicación.

Uno de los principales problemas de los composites, es la falla del material debido a una mala interfase entre la fibra y la matriz. Si ambos no trabajan solidariamente, puede incurrir en un fallo catastrófico. Las resinas epoxi y poliéster están ampliamente estudiadas, si bien el uso de las resinas viniléster en el sector de la construcción no lleva tanto tiempo su uso.

La resina viniléster- modificada por segmentos uretano (VU) intercalados entre las unidades de bisfenol A, que se utilizará a lo largo de esta tesis posee unas propiedades novedosas muy interesantes, aúna una resistencia química excepcional con una destacada combinación de resistencia al calor y flexibilidad. Además tiene muy buena procesabilidad y propiedades de curado, es resistente a la mayoría de soluciones acuosas de sales ácidas y alcalinas y presenta una resistencia destacable especialmente contra los medios alcalinos y el agua caliente.

Puede ser usada en todos los métodos de producción, pero está especialmente indicada para los métodos de enrollamiento, centrifugación y proyección simultánea de fibra y resina. La adición extra de estireno conduce a viscosidades apropiadas para las técnicas de moldeo de resinas por inyección. Además presenta propiedades excelentes de impregnación y desaireado. Produce menos espuma cuando se añaden peróxidos

## -INTRODUCCIÓN-

conduciendo a menores niveles de inhibición por aire, dando así lugar a curados sin mordiente.

Debido a la incorporación de grupos uretano, puede ser fácilmente tixotropada, mostrando así mismo una mejor compatibilidad con refuerzos de fibra de aramida. Tiene además una baja exotermia durante el curado, permitiendo de este modo fabricar laminados gruesos.

La fibra utilizada ha sido un tejido compuesto por un mazo de láminas 0,90 y mat (al azar) de fibra de vidrio tipo E, es decir, vidrio borosilicatado, con escaso contenido en álcalis (menor al 1%) en forma de tejido compuesto de fibra larga en las direcciones 0° y en la dirección 90° y en la dirección 0° otra vez, tejido tipo mat de muy bajo gramaje, conformando un total de cuatro capas.

Por todas estas propiedades tan interesantes, este composite podría sustituir como refuerzo estructural al tan usado binomio epoxi y fibra de carbono, con la ventaja de que posee un precio inferior respecto al carbono, pudiendo pues competir a priori en precio y en resistencias.

Por ello, este trabajo intenta sentar las bases para la caracterización del material, tanto mecánicamente como morfológica y estructuralmente, en aras de comprobar su idoneidad dentro de estructuras de hormigón armado o

## -INTRODUCCIÓN-

como refuerzos enfocándolo hacia un trabajo de transferencia industrial directa.

### **1.2. OBJETIVOS.**

La investigación se plantea con el objetivo global de estudiar la durabilidad a fractura interlaminar de composites viniléster-uretano con tejido 2D de alto gramaje en vidrio E, así como el proceso óptimo de curado desde el punto de vista productivo.

Como objetivos parciales se identifican los siguientes:

– Estudio el efecto de la degradación por inmersión prolongada en medios químicos, de carácter alcalino sobre materiales compuestos de resinas viniléster-uretano reforzados con fibra de vidrio, simulando ambientes habituales de exposición procedentes del exudado de hormigón.

– Caracterización del comportamiento a fractura interlaminar por carga en Modo II de los compuestos de resina viniléster-uretano reforzada con tejido de fibra de vidrio y curados a diferentes ciclos de temperatura para optimizar el proceso productivo de fabricación del composite.

– Estudio de la durabilidad del composite en términos de resistencia a la deslaminación en Modo II ( $G_{II}$ ) y cizalla interlaminar ( $\tau$ ), así como posible degradación del polímero para condiciones severas de exposición

prolongada a temperaturas extremas de exposición dentro del sector de la construcción (ambiente básico o alcalino del hormigón).

### **1.3. APORTACIONES DE LA INVESTIGACIÓN.**

La presente investigación nos ha permitido caracterizar y cuantificar la influencia de la etapa de curado realizada para reducir el plazo de procesado del composite, en los indicadores de resistencia y de tenacidad a la deslaminación en un material compuesto de viniléster de segmento uretano, intentando reducir las horas necesarias para conformar el laminado final, intentando cuadrar todo el ciclo en períodos de jornadas laborables inferiores al día de trabajo

Se ha establecido que entre las propiedades mecánicas estáticas, la resistencia a deslaminación por cortadura o cizalladura,  $\tau$ , es la menos sensible al proceso de curado y al tiempo de degradación, lo que permite considerarla como el indicador más representativo de la calidad de esta resina frente a sus homólogos del tipo bisfenol-A (BPA), como se comentará a lo largo de esta tesis.

El análisis de los diferentes indicadores evaluados, propiedades físicas, mecánicas, micro estructurales y térmicos, permite establecer los mecanismos responsables de la degradación de los compuestos, y, por tanto, causantes del deterioro producido en el material.

## -INTRODUCCIÓN-

Se ha estudiado el efecto de la degradación por inmersión prolongada en medios químicos de carácter alcalino, sobre materiales compuestos de resinas de viniléster-uretano reforzados con fibra de vidrio, simulando ambientes habituales de exposición procedentes del exudado de hormigón, tanto a temperatura ambiente (23 °C) como a temperaturas elevadas de exposición para simular los meses más cálidos del sur de Europa (50 °C).

Los mecanismos responsables de la degradación en los materiales compuestos estarán en función del medio de exposición en el que se encuentren en contacto directo. Teniendo esto en consideración, se tiene que la hidrólisis, responsable de la rotura de enlaces de las estructuras entrecruzadas, se va a producir en todas las soluciones acuosas estudiadas, siendo especialmente interesante el efecto de la lixiviación en el caso de las disoluciones alcalinas, que producirán la disolución de parte de las cadenas hidrolizadas.

El efecto provocado por la degradación es más importante en las soluciones con carácter alcalino que en el hormigón, denotándose no sólo una pérdida más significativa de indicadores resistentes, sino también el comportamiento térmico. A temperaturas más bajas, el descenso de las propiedades es en términos generales, mayor que a temperaturas altas. El módulo elástico a flexión se muestra como la característica resistente más sensible a la exposición, pero no así  $G_{II}$  ni  $\tau$ , que se muestran en niveles

## -INTRODUCCIÓN-

altos, con pérdidas de menor cuantía. Ello nos da idea del carácter tenaz de la resina frente a otras tradicionales de naturaleza bisfenol-A (BPA).

En los casos de degradación por solución alcalina estudiados, los ensayos térmicos corroboran un descenso en la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) en la misma proporción que los resultados mecánicos, fruto de procesos de curados residuales y fenómenos de hidrólisis y lixiviación a edades tempranas, como constatan los análisis de termogravimetría (TGA) y análisis por infrarrojos (FTIR) realizados. Si bien es cierto se produce una pequeña recuperación de las propiedades mecánicas una vez han pasado más de 3 semanas inmersas. Y aunque el ataque químico de lixiviación está presente, como se ha observado en los análisis de FTIR, y que principalmente es un fenómeno asociado con largos períodos de exposición, también se inicia por un estado de curado incompleto del viniléster-uretano (VU).

Tanto la plastificación como la lixiviación inducen niveles más altos de movilidad molecular, tanto más en la resina VU de contrastada flexibilidad, que dan como resultado la caída consiguiente de la  $T_G$ , pero no se producen descenso de sus propiedades tenaces de cizalla interlaminar, es decir, se mantiene una buena interfase fibra matriz gracias a la naturaleza de la resina y protege del ataque a las fibras mejor que otras resinas comunes. Factor a tener en cuenta desde el punto de vista de durabilidad.





## **2. PANORAMA CIENTÍFICO.**

### **2.1. MATRICES Y GENERALIDADES DE LAS RESINAS.**

Se puede ver como la manipulación, el proceso reactivo y las propiedades últimas alcanzadas por los materiales termostables varían mucho en función de la temperatura de curado y de los fenómenos de la gelificación y la vitrificación.

Para tener un conocimiento adecuado de los termoestables se requiere: conocer la manipulación, el procesado de las resinas, incluyendo los puntos de gel, las temperaturas de transición vítrea, las velocidades de reacción y la cinética de curado; la posibilidad de medir las propiedades de la formulación de las resinas en el curado, en las propiedades físicas; la posibilidad de determinar la resistencia del material curado bajo distintos ambientes y condiciones; así como medir la descomposición y degradación de los materiales; la posibilidad de identificar y/o cuantificar las resinas, aditivos, catalizadores y otros constituyentes de los materiales, se hace necesario si se desea disponer de un amplio punto de vista del material, especialmente para su control de calidad.

Muchos materiales termoestables se forman por entrecruzamiento de prepolímeros de bajo peso molecular. La estructura de las macromoléculas

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

formadas será función del proceso de curado o entrecruzamiento así como del prepolímero de partida. En función del prepolímero de partida, pueden obtenerse termoestables con distintas estructuras. Los prepolímeros pueden clasificarse en tres grupos, de acuerdo con criterios estructurales:

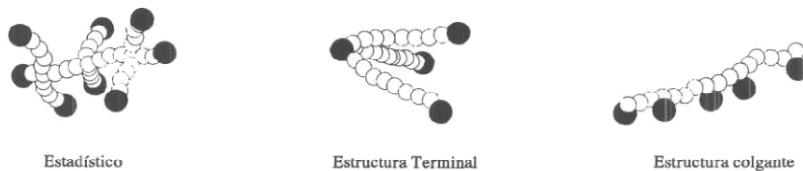
- Prepolímero estadístico: Estos prepolímeros están sintetizados a partir de monómeros polifuncionales que reaccionan estadísticamente de acuerdo con las teorías de Flory [1]. La reacción se para, generalmente por enfriamiento, cuando se tiene el peso molecular deseado para el prepolímero.

- Prepolímero de estructura terminal: Los grupos reactivos están localizados al final de las cadenas de polímeros. Estos prepolímeros son característicos por tener una baja funcionalidad. Normalmente son sintetizados mediante reacciones de condensación [2]. En el caso de las resinas de poliéster insaturado, éstos pueden obtenerse usando ácidos monocarboxílicos insaturados para la formación del prepolímero [3].

- Prepolímeros de estructura colgante: Los grupos reactivos están distribuidos a lo largo de las cadenas de prepolímero. Ejemplos de este tipo son las resinas epoxi, las resinas de poliéster insaturado y los termoestables acrílicos. Estos prepolímeros, generalmente, tienen una relativa alta funcionalidad, aunque siempre dependerá de los monómeros de partida utilizados en función del material curado que desea obtenerse. Estos

prepolímeros, a menudo, son sintetizados a partir de monómeros con una doble funcionalidad. Bajo determinadas condiciones sólo reacciona un tipo de funcionalidad, mientras la otra permanece sin modificarse. El entrecruzamiento se llevará a cabo a través del segundo tipo de funcionalidad que permanece en el prepolímero.

En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente la estructura de los tres tipos de prepolímeros anteriormente citados. Los puntos oscuros indican la funcionalidad o los centros activos. Las resinas de poliéster insaturado, que se discutirán a continuación y objeto del trabajo que se presenta en esta memoria, corresponden al tercer caso de prepolímeros.



*Figura 2.1. Clasificación de prepolímeros (Rider y Ardy)[4]*

## **2.2. RESINAS VINILESTER.**

Las resinas viniléster o éster-vinílicas son así llamadas por tener en las extremidades de sus moléculas grupos vinílicos ( $-C=CH_2$ ). Las resinas viniléster no pertenecen a la familia de los poliésteres aunque son transformadas como éstas. Mientras que los poliésteres son sintetizados a

partir de bi-ácidos y glicoles, las resinas viniléster son obtenidas por la modificación de resinas epoxi con ácidos vinílicos.

Las resinas viniléster pueden ser sintetizadas a partir de compuestos epoxídicos derivados del Bisfenol A o el Bisfenol F, siendo estos últimos preferidos para aplicaciones que demanden mejor resistencia a solventes y altas temperaturas. Los ácidos insaturados usados para modificar la base epoxídica y conferir reactividad a las resinas viniléster son principalmente un acrílico o un metacrílico, siendo este último preferido debido al grupo metil de su molécula que protege el grupo éster contra la acción del agua y otros solventes polares.

La resina química de éster de vinilo genera productos que tienen propiedades muy características de resinas epoxi, pero con la procesabilidad de un poliéster. La adición del grupo de metacrilato permite ésteres de vinilo para ser curado de manera similar al curado de resinas de poliéster insaturado. El uso de monómeros de estireno u otros reactivos de baja viscosidad permite que se obtengan a temperatura ambiente. Por lo tanto, debido a la curación y el manejo de las similitudes, los ésteres de vinilo se clasifican a menudo con poliésteres insaturados. A menudo, los fabricantes pueden utilizar indistintamente estos dos productos en el mismo proceso con una pequeña modificación del proceso.

Las moléculas de las resinas viniléster tienen solamente dos puntos reactivos, localizados en sus extremidades. El entrelazado de estas

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

instauraciones se efectúa como con los poliésteres, a través de “puentes” de estireno. La posición de estas instauraciones en las extremidades de las moléculas trae beneficios considerables a las resinas viniléster. Uno de estos beneficios es el excepcional elongamiento a la rotura de estas resinas, resultante del gran espaciado entre las instauraciones. Otro beneficio es la mayor facilidad con que estas instauraciones son alcanzadas por los radicales libres, lo que favorece el curado.

Los laminados obtenidos con estos materiales poseen excelente resistencia química a ácidos y bases, así como una buena resistencia mecánica. Las resinas viniléster son especialmente sensibles a la acción del oxígeno del aire, razón por la que en ciertas aplicaciones es aconsejable el empleo de agentes de curado filmógenos, que forman una película en la capa externa evitando el contacto con el aire. Dicho agente de curado sólo se ocupa en la capa final o barniz, nunca debe usarse en capas intermedias ya que provoca el deslaminado de las capas.

Es importante recalcar que para gelificar la resina es necesario ocupar un peróxido de bajo contenido en agua, ya que al formarse burbujas se pierden las propiedades mecánicas esperadas. Es decir, se debe usar catalizadores específicos al curar.

Es necesario consultar las tablas de resistencia química entregadas por el fabricante para determinar la concentración y la temperatura máxima que

soporta la resina sometida a la exposición de ciertos ambientes. El uso de estas resinas está permitido por la FDA para usar en contacto directo y continuo con alimentos y también se pueden utilizar en ambientes “vivos” cuando han sido debidamente postcurados.

### **2.2.1. VINILÉSTER STANDAR.**

Las resinas viniléster normal, del tipo Epoxi viniléster, proveen resistencia a la corrosión en una amplia variedad de ambientes ácidos y alcalinos. Estas resinas pueden ser usadas para producir laminados reforzados con fibra de vidrio con excelente resistencia al impacto y la tensión, haciéndose ideal para operaciones de filament winding y aplicaciones que requieren resistencia a medios corrosivos y ciclos térmicos.

Las principales características de estas resinas son:

- Excelente estabilidad a altas temperaturas
- Resistencia en una amplia variedad de ambientes corrosivos
- Laminados con buenas propiedades mecánicas
- Puede ser usada en contacto con alimentos y bebidas
- Puede ser usada en aplicaciones para agua potable

### **2.2.2. VINILÉSTER RETARDANTE A LA LLAMA**

Las resinas viniléster con retardante a la llama, al igual que las resinas viniléster normal, proveen resistencia a la corrosión en una amplia variedad de ambientes ácidos y alcalinos, y además dan resistencia a la llama cuando

se agrega un aditivo especial como el trióxido de antimonio. Estas resinas pueden ser usadas para producir laminados reforzados con fibra de vidrio con excelente resistencia al impacto y la tensión, haciéndolas ideal para operaciones de filament winding y aplicaciones que requieren resistencia a medios corrosivos y ciclos térmicos.

Las principales características de estas resinas son:

- Excelente estabilidad a altas temperaturas
- Resistencia en una amplia variedad de ambientes corrosivos
- Laminados con buenas propiedades mecánicas
- Excelente retardancia a la llama
- Alta resistencia mecánica
- Excelente resistencia al impacto y dureza
- Secado rápido y bajo drenaje
- Excelente resistencia a la corrosión en medios tanto ácidos como básicos

### **2.2.3. VINILÉSTER NOVOLAC.**

Son las resinas viniléster sintetizadas con ácido metacrílico y resinas grupo epoxi derivados del Bisfenol F. Son más reactivas y tienen mejor resistencia a solventes a altas temperaturas que aquellas resinas viniléster fabricadas con Bisfenol A.

Las resinas tipo Epoxi Novolaca, basadas en viniléster ofrecen una excelente resistencia a la corrosión, altas propiedades estructurales y excelentes características de los laminados a altas temperaturas y también a temperatura ambiente. Estas resinas se pueden utilizar tanto para construcción como para reparación de productos de polímeros reforzados con fibras (PRF) que requieran o no una alta resistencia química. Las resinas Novolac son especialmente resistentes al cloro y al álcali, por lo que son especialmente diseñadas para procesos de cloración, lo que ha redundado en un amplio uso en estanques, ductos, válvulas, etc., para la industria de tratamientos de agua, papelera y otras.

### **2.3. POLIMERIZACIÓN VINÍLICA.**

Los monómeros insaturados son convertidos en polímeros de pesos moleculares elevados, mediante procesos de polimerización que presentan las características típicas de una reacción en cadena. El encadenamiento de las unidades de monómero, se efectúa por apertura de sus dobles enlaces, los cuales están formados por un enlace  $\pi$  y un enlace  $\sigma$  (Figura 2.2). Debido a que la carga negativa del enlace  $\pi$  se encuentra más alejada del efecto atractivo producido por el núcleo del átomo, dicho par de electrones se encuentra más débilmente unido a los átomos del carbono que el par de electrones  $\sigma$ . Por otra parte, los enlaces simples covalentes poseen electrones de enlace que se distribuyen en el interior de un volumen de espacio entre



los dos núcleos y simétricamente alrededor de la línea que los une. En un doble enlace, la presencia de un segundo par de electrones, elimina la simetría axial, por modificación del volumen interior en el que se encuentran los electrones. El hecho de que el segundo par de electrones se mantenga sólo con aproximadamente un 70% de la fuerza con que se mantiene el primer par de electrones, justifica la alta polarizabilidad y reactividad química de los compuestos insaturados.

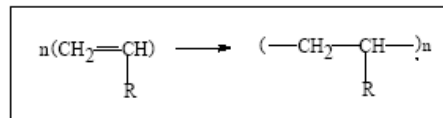


Figura 2.2. Ruptura del doble enlace en una polimerización vinílica

Una polimerización de adición o reacción en cadena, implica reacciones en las que el portador de la cadena puede ser un ión o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre.

La velocidad del proceso de polimerización, depende fundamentalmente de la reactividad del radical  $\text{R}\cdot$  y de la estabilidad del radical formado. Por otro lado, la adición por parte del radical al carbono, depende de varios factores, entre los cuales se destacan:

- 1) Electronegatividad del radical  $\text{R}\cdot$ .
- 2) Densidad de carga de los carbonos adyacentes al doble enlace.

3) Estabilidad relativa de los productos formados.

### **2.3.1. ETAPAS DE UNA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES.**

Una polimerización radicalaria, la cual procede a través de una mecanismo típico de reacción en cadena, consta de tres etapas características: iniciación, propagación y terminación.

#### **a) INICIACIÓN**

La iniciación requiere la formación de radicales reactivos que sean capaces de adicionarse al monómero en la posterior etapa de propagación. Dicho radical, se adiciona al doble enlace, con la posterior producción de otro radical.

Una forma de obtener radicales es mediante la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. Esta descomposición puede realizarse en forma térmica (azocompuestos y peróxidos), mediante una reacción redox o en forma fotoquímica, donde las especies activas pueden ser radicales (ruptura homolítica del iniciador), catiónicas o aniónicas, (ruptura heterolítica del iniciador).

De todas maneras, la polimerización fotoquímica presenta ventajas frente a la polimerización térmica debido a que puede regularse fácilmente, lo que hace posible conducir el proceso a velocidades controladas y a bajas

temperaturas. En cambio, en la descomposición térmica la velocidad para generar radicales solo puede controlarse modificando la temperatura o la concentración de iniciador.

### b) PROPAGACIÓN

En esta etapa se verifica el ataque del centro activo monomérico al monómero en cada una de las sucesivas etapas (Figura 2.3). Después de esta adición, el centro activo radical sigue estando localizado en una unidad monomérica, la cual puede atacar a una nueva molécula de monómero. Como consecuencia de las sucesivas adiciones, la cadena polimérica va creciendo, por el extremo en el cual se encuentra situado el centro activo propagador, hasta que dicho centro se desactiva en la etapa de terminación.

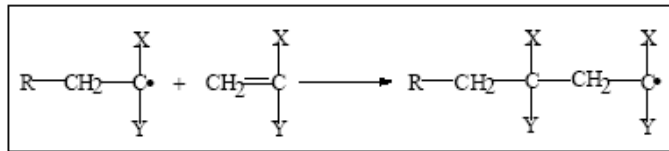


Figura 2.3. Etapa de propagación en una polimerización vía radicales libres.

### c) TERMINACIÓN

En esta etapa se verifica la eliminación de los radicales portadores (Figura 2.4), lo cual puede ocurrir por alguno de los siguientes procesos:

Dismutación o desproporción (1°): en ella tiene lugar una transferencia de hidrógeno y, es por ello, un proceso con energía de activación, cuya velocidad depende de la temperatura. La contribución de este mecanismo se hace más importante al aumentar la temperatura. Combinación o

apareamiento (2°): en ella se unen dos cadenas moleculares para dar una sola de mayor longitud.

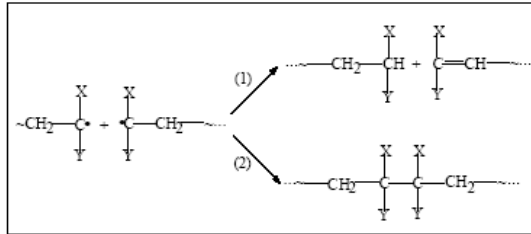


Figura 2.4. Procesos de terminación en una polimerización vía radicales libres.

### 2.3.2. CINÉTICA DE UNA POLIMERIZACIÓN VINÍLICA INICIADA POR RADICALES.

La cinética de polimerización mediante la utilización de un iniciador común se resume en la Figura 2.5:

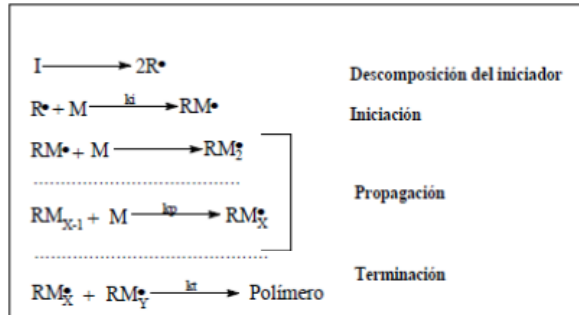


Figura 2.5. Cinética de polimerización con un iniciador común.

Donde:

I : Iniciador.

R• : Radical libre.

RM• : Radical portador.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

La descomposición del iniciador es más lenta que el ataque radicalario al monómero y, es por ello, que dicha descomposición es el paso limitador de la iniciación. Por supuesto la propagación es también mucho más rápida que la iniciación.

La etapa de terminación, muy rápida frente a la generación de radicales, actúa de regulador de la concentración de éstos, manteniéndola en un valor muy bajo y constante.

Las velocidades de las tres etapas que involucran una polimerización vinílica vía radicales (iniciación, propagación y terminación) pueden ser representadas en función de las concentraciones de las especies participantes y sus constantes de disociación ( $K_d$ ), propagación ( $K_p$ ) y terminación ( $K_t$ ), respectivamente. De esta manera, las velocidades de iniciación y terminación se representan en las ecuaciones 2.1 a 2.7:

$$V_i = 2k_d [I] \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$$V_t = 2k_t [M \bullet]^2 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Si aplicamos estado estacionario, en que  $V_i = V_t$ , tenemos que:

$$2k_d [I] = 2k_t [M \bullet]^2 \Rightarrow [M \bullet] = [(k_d / k_t) [I]]^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Como el grado de polimerización que se alcanza es muy alto, por cada iniciación se repite la propagación un número elevado de veces. Por lo tanto, el monómero consumido por la iniciación será despreciable frente al

consumido por la propagación y la velocidad de polimerización se puede igualar a la velocidad de propagación de la siguiente manera.

$$V_p = k_p [M] [M \bullet] \Rightarrow V_p = k_p \left[ \frac{k_d}{k_t} [I] \right]^{1/2} [I] \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Es así como el polímero se va formando gradualmente a medida que se van generando los radicales. Cada radical conduce a una cadena de polímero de alto grado de polimerización.

A medida que la polimerización transcurre, se va acumulando polímero y consumiendo monómero, por formación paulatina de nuevas cadenas, no por crecimiento de las ya existentes.

En una polimerización fotoquímica, la formación de radicales portadores está dada por:



Por lo tanto, la velocidad de iniciación para una polimerización fotoquímica se representa por:

$$V_i = I_a \Phi_{rad} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde:

$I_a$ : Intensidad de luz absorbida.

$\Phi_{rad}$  fi Rendimiento cuántico de producción de radicales.

Por lo tanto la concentración de radicales portadores y la velocidad de polimerización para una polimerización fotoquímica quedan expresadas:

$$[M \bullet] = [(I_a \phi_{rad}) / k_t]^{1/2} \Rightarrow V_p = k_p / k_t^{1/2} (I_a \phi_{rad})^{1/2} [M] \quad (\text{Ec. 2.7})$$

## **2.4. TENDENCIAS DE FUTURO.**

Muchas de las nuevas aplicaciones que se están desarrollando para los materiales compuestos de éster de vinilo que utilizan sus ventajas sobre los materiales tradicionales, son por ejemplo componentes estructurales, que deben ser ligeros en peso, pero tienen resistencia al impacto.

Un buen ejemplo son los cascos de motocicleta. Una serie de proyectos de desarrollo se están realizando en la industria automotriz en aplicaciones estructurales, tales como cajas de camionetas, ejes de transmisión, muelles, ruedas de repuesto o ballestas. Debido a que los ésteres de vinilo se utilizan en pequeñas cantidades en comparación con el uso de los ya existentes materiales reforzados resistentes a la corrosión, su potencial de crecimiento es mayor.

La combinación de una excelente resistencia química, buenas propiedades mecánicas y propiedades de manejo similares a las de poliéster insaturado han hecho las resinas de viniléster un producto viable. Las propiedades de rendimiento de las resinas de viniléster tienden a ser

intermedias entre las de las resinas epoxi y las de estireno que contienen los plásticos, como el poliéster insaturado, porque la composición de éster de vinilo es parte de epoxi y parte poliestireno. La Tabla 2.1 proporciona algunas propiedades mecánicas de las resinas de viniléster. La principal diferencia entre las propiedades mecánicas de ésteres de vinilo y las de poliéster resistente a la corrosión es la elongación a la tracción a la rotura.

*Tabla 2.1. Propiedades mecánicas de matrices de viniléster sin refuerzo [5]*

| <b>Property</b>                 | <b>BPA<br/>vinylester</b> | <b>Novalac<br/>vinylester</b> | <b>Resilient<br/>vinylester</b> |
|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Tensile strenght. MPa           | 80                        | 80                            | 78                              |
| Tensile modulus. GPa            | 3,1                       | 3,2                           | 2,9                             |
| Tensile elongation, at break. % | 5,5                       | 3,5                           | 10                              |
| Flexural strenght. MPa          | 124                       | 120                           | 120                             |
| Flexural modulus. GPa)          | 3,2                       | 3,3                           | 2,8                             |
| Heat deflection temperature. °C | 100                       | 150                           | 75                              |

Las propiedades de la matriz de resina viniléster también son importantes en otras propiedades tales como resistencia a la fatiga, retención de las propiedades a temperaturas elevadas, resistencia al impacto y resistencia a la fluencia. La retención de módulo de dos resinas de viniléster se compara con la de bis-fenol tipo A, a partir de ahora (BPA), fumarato y resina de poliéster cloréndico en la figura. 2.6.



El poliéster cloréndico conserva sus propiedades a la temperatura más alta. El módulo residual más alto por encima de la temperatura de transición vítrea muestra que el poliéster cloréndico tiene mayor densidad de reticulación. Las dos resinas de viniléster tienen el menor vínculo cruzado de densidades, pero mantienen su módulo a una temperatura relativamente alta.

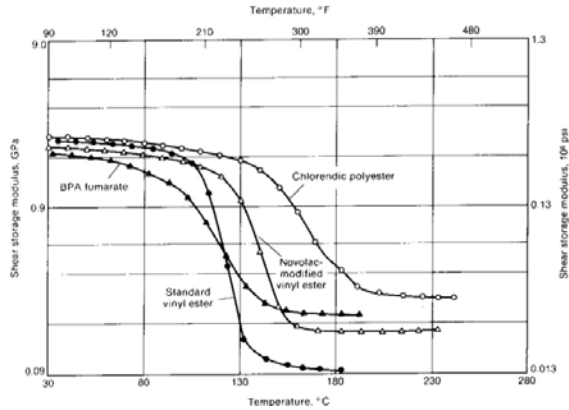


Figura 2.6. Diferentes tipos de resinas en función de su módulo de elasticidad.[5]

La resistencia a la corrosión de los materiales compuestos a base de resinas viniléster se compara favorablemente con la de muchas aleaciones de metales caros. (Tabla 2.2).

Su resistencia a la corrosión se atribuye a tres factores básicos. En primer lugar, el enlace éster susceptible a la corrosión está protegido por un grupo metilo. En segundo lugar, los grupos de vinilo son muy reactivos, y la curación completa de la columna vertebral se logra fácilmente. En tercer lugar, la columna vertebral de epoxi es muy resistente al ataque químico. El

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

procesamiento puede basarse en la temperatura ambiente o la elevada temperatura de los sistemas de curación.

*Tabla 2.2. Resistencia a la corrosión de resinas de viniléster reforzadas con fibras frente a varias aleaciones metálicas [5]*

| Materials                   | Sulfuric acid, dilute | Sulfuric acid, concentrate | Hydrochloric acid | Phosphoric acid | Sodium hydroxide, dilute | Sodium hydroxide, concentrate | Acid chloride salts/Bleach/Wet chlorine | Nitric acid |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------------|---|-------------|
| Carbon steel (1020)         | NR                    | R above 85%                | NR                | NR              | R                        | R                             | NR                                      | NR          |
| 316 stainless               | R below 5%            | R above 85%                | NR                | R               | R                        | NR                            | NR                                      | R           |
| Hastelloy C                 | R                     | R                          | R                 | R               | R                        | R                             | R                                       | R           |
| Aluminum                    | NR                    | NR                         | NR                | NR              | NR                       | NR                            | NR                                      | NR          |
| Fiber-reinforced vinylester | R                     | R to 75%                   | R                 | R               | R                        | R to 50%                      | R                                       | R to 40%    |
| TEflon-lined                | R                     | R                          | R                 | R               | R                        | R                             | R                                       | R           |

Note: R, Resistant ; NR, Not Resistant

## 2.5. SISTEMAS DE CURADO.

El más común sistema de curación a temperatura ambiente es el peróxido de metil etil cetona (MEKP) y naftenato de cobalto. Una fórmula típica sería añadir de 0,2 a 0,4% (m/m) naftenato de cobalto a la resina, o adquirir la resina con este aditivo incorporado, y agregar entre el 2% y el 4% MEKP (9% activo). El naftenato de cobalto se conoce como un promotor, y el MEKP se conoce como un catalizador. Otros aditivos se usan para

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

acelerar, inhibir o modificar el proceso de curado. El acelerador más comúnmente utilizado es dimetilanilina.

Una alternativa más utilizada en los sistemas de curación para el cobalto / MEKP es el uso de peróxido de benzoilo (BPO) y dimetilanilina. Estos sistemas funcionan de manera similar a los utilizados con MEKP, pero el BPO tiene la desventaja de ser un polvo, lo que hace que sea más difícil de incorporar. En algunas aplicaciones, BPO puede dar más rápidamente el curado, y las piezas fabricadas pueden tener una resistencia química mejorada.

Algunos de los procesos utilizados para la fabricación de piezas con resinas viniléster a temperatura ambiente incluye técnicas en molde abierto, como el moldeo a mano de Lay-up y Spray-up, bobinado de filamentos, y fundición centrífuga.

También, el moldeo por transferencia de resina en molde cerrado se ha convertido en una técnica de fabricación común que utiliza el curado a temperatura ambiente. La técnica de fabricación más utilizados para las resinas de éster de vinilo es una combinación de aspersión y el devanado de filamentos con una cura de cobalto / MEKP.

Una amplia gama de sistemas de curado a elevadas temperaturas están en uso. Por lo general, estos sistemas utilizan un peróxido (como BPO), perbenzoato t-butilo, peroctoato t-butil, y peroxi dicarbonato de peróxidos.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

El peróxido se selecciona en función de la temperatura requerida y la tasa de curación. La elevada temperatura de los sistemas se utilizan con más frecuencia cuando muchas piezas idénticas se realizan sobre la misma herramienta y cuando las piezas son de pequeño tamaño. Las técnicas de fabricación incluyen bobina del filamento, piezas de fundición de prensa, pultrusión, y moldeo por transferencia de resina. La aplicación más común para las resinas de éster de vinilo, para lo que se eleva la temperatura de curado, es de diámetro pequeño filamento enrollado de la tubería o filament winding.

Éster de vinilo también se utiliza en moldeo por presión. En este proceso, las fibras de vidrio cortadas y los peróxidos se incorporan a la resina. A menudo, los rellenos o cargas y aditivos termoplásticos se usan para controlar la viscosidad y características de la contracción durante el curado. Otros aditivos se pueden utilizar para espesar la resina. Cuando la mezcla esté espesa entre láminas de plástico, se conoce como lámina compuesta moldeada o "Sheet Molding Compound" (SMC). Si el material se almacena en bolsas selladas o sacos, lo que se conoce como compuesto de moldeo suministrado en masa o "Bulk Moulding Compound" (BMC).

El uso de un aditivo termoplástico es necesario mantener un control adecuado sobre las dimensiones de la pieza por la contracción durante el curado de resina ligeramente deforma la pieza. El termoplástico sale de la solución durante el ciclo de curado y se expande lo suficiente como para

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

compensar la contracción de la resina de éster de vinilo. En este proceso, algunas partes suelen ser moldeadas bajo presión de 340 a 3450 kPa (50 a 500 psi) y una temperatura de 150 ° C (300).

Otra tecnología de transformación es la resina de moldeo por transferencia de temperatura elevada. Este proceso está entre moldeo prensado en caliente y moldeo abierto a temperatura ambiente. La herramienta utilizada es similar a la utilizada en los procesos de curado a temperatura ambiente, porque la presión suele ser inferior a 340 kPa y suele ser de unos 35 a 140 kPa durante la fase de inyección. Además, la presión no se utiliza durante el curado. El ciclo de curado puede ser corto, en torno a los 90 segundos. Las ventajas que favorecen el uso de este proceso son:

- Ciclos más rápidos de temperatura ambiente de moldeo abierto.
- Menores costos de herramientas de moldeo con prensa.
- La retención de la capacidad de colocar el refuerzo orientado en la parte de máximo aprovechamiento tensional.
- Bajos costos para las partes de bajo a medio.

En algunas aplicaciones, este proceso puede permitir fabricar compuestos estructurales resistentes a la corrosión a ser económicamente competitivos con los materiales estándar, como el acero.

## **2.6. FIBRAS DE VIDRIO.**

Las fibras de vidrio se usan para reforzar matrices plásticas y así formar compuestos estructurados y productos moldeados. El vidrio es, con mucho, la fibra más utilizada, siendo además la de menor coste. Los materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio tienen las siguientes características favorables: buena relación resistencia/peso; buena estabilidad dimensional; buena resistencia al calor, al frío, a la humedad y a la corrosión y buenas propiedades aislantes eléctricas.

Las dos clases más importantes de vidrio utilizados para fabricar fibras para materiales compuestos son los vidrios E (eléctricos) y los vidrios S (de alta resistencia).

Los vidrios E son los más utilizados en la fabricación de fibras continuas. Básicamente, el vidrio E es un vidrio de borosilicato de calcio y aluminio con muy bajo o nulo contenido en potasio y sodio. EL vidrio E no modificado tiene una resistencia a la tracción de 3,44 GPa y un módulo de elasticidad de 72,3 GPa.

Los vidrios S tienen una relación resistencia/peso más alta y son más caros que los vidrios E. Estos vidrios se utilizan principalmente en aplicaciones militares y aeroespaciales. Su resistencia a la tracción está sobre los 4,48 GPa y poseen un módulo de elasticidad de unos 85,4 GPa. El

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

diámetro de las fibras comerciales de vidrio E está entre 8 y 15  $\mu\text{m}$  siendo con frecuencia de 11  $\mu\text{m}$ .

La resistencia y el módulo elástico del vidrio están determinados en principio por la estructura tridimensional de los óxidos constituyentes. A diferencia de las fibras de carbono y Kevlar 49, las propiedades de las fibras de vidrio son isótropas, de forma que, por ejemplo, el módulo de Young a lo largo del eje de la fibra es el mismo que transversalmente al eje. Esto es consecuencia directa de la estructura tridimensional de la red del vidrio.

El factor más importante que determina la resistencia a la rotura del vidrio es el daño que las fibras experimentan cuando rozan entre sí durante las operaciones del proceso. El deterioro mecánico se produce en forma de pequeñas grietas superficiales. Los efectos de las grietas pueden minimizarse o eliminarse por un ataque corrosivo de la superficie, pero éste no es un procedimiento comercial [6]. Además de éstas, los tipos de fibras de vidrios más corrientes son los siguientes:

- Fibra de vidrio A: tiene un alto porcentaje de sílice, Sus propiedades mecánicas son inferiores y tiene un módulo más bajo que el vidrio E, Se utiliza como refuerzo y tiene una gran resistencia química, Es resistente a medios alcalinos.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

- Fibra de vidrio B: es borosilicato de calcio de bajo contenido en álcalis, De gran durabilidad, posee excelentes propiedades eléctricas.

- Fibra de vidrio C: de altas resistencias químicas. Es un vidrio intermedio entre el A y el E. Se utiliza en las capas superficiales de elementos expuestos a la corrosión o de estructuras anticorrosión.

- Fibra de vidrio R: tiene unas altas resistencias mecánicas, siendo su resistencia a la tracción y su módulo de elasticidad muy superiores a los de los otros vidrios. Se emplea, sobre todo, en los campos de la aeronáutica, aviación, armamento y, en general, cuando se exigen materiales muy resistentes a la fatiga, la temperatura y la humedad.

- Fibra de vidrio D: tiene unas altas propiedades dieléctricas por lo que su empleo es recomendado en la construcción de materiales electrónicos, de comunicación y como material permeable a las ondas electromagnéticas. Se utiliza en la fabricación de radares y ventanas electromagnéticas.

- Fibra de vidrio AR: es la que se utiliza para armar los morteros de cemento (GRC) por ser resistente a los álcalis del cemento.

La tabla (Tabla 2.3) recoge un resumen de las diferentes tipos de fibra de vidrio.



Tabla 2.3: Tipos de fibra de vidrio, y propiedades generales.

| TIPO                        | CARACTERÍSTICAS   |
|-----------------------------|---|
| Vidrio E<br>Eléctrico       | Buenas propiedades eléctricas<br>De uso general   |
| Vidrio A Álcali             | Menor resistencia y módulo que Vidrio E<br>Gran resistencia química                             |
| Vidrio AR Álcali            | Refuerzo de hormigón y cemento  |
| Vidrio C<br>Químico         | Alta resistencia química<br>Propiedades entre Vidrio E y A                                      |
| Vidrio R o S<br>Resistencia | Elevadas características mecánicas (aeronáutica)<br>Resistencia a fatiga, temperatura y humedad |
| Vidrio D<br>Dieléctrico     | Altas propiedades dieléctricas<br>Permeable a ondas electromagnéticas                           |
| Vidrio B Boro               | Excelentes propiedades eléctricas y durabilidad   |
| Vidrio ERC                  | Propiedades eléctricas y resistencia química  |
| Vidrio X                    | Transparencia a R-X (base de Li <sub>2</sub> O)   |

## **2.7. INTERFASE FIBRA MATRIZ.**

La adhesión entre la fibra y la matriz puede ser atribuida a cinco mecanismos principales que pueden tener lugar en la interfase, los cuales pasamos a exponer.

**Absorción-Humectación.** Cuando dos superficies eléctricamente neutras se ponen lo suficientemente juntas, se produce una atracción física. Para la humectación efectiva de la superficie de una fibra, la resina líquida debe cubrir cada entrante y saliente de la superficie de contacto.

**Interdifusión.** Es posible formar una unión entre dos superficies mediante la difusión de las moléculas de polímero de una de las superficies en la red molecular de la otra.

**Atracción Electroestática.** La atracción electrostática no tiene una contribución principal en la resistencia final de la unión lograda en la interfase fibra-matriz.

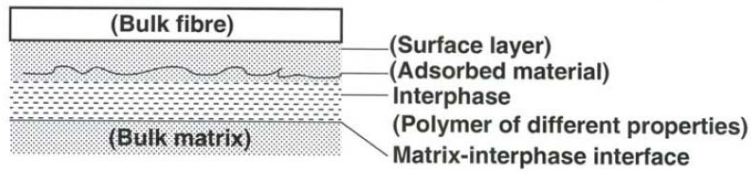
**Enlace Químico** Interesante en los materiales compuestos reforzados con fibras. Se forma un enlace químico entre un grupo molecular de la superficie de la fibra y otro compatible de la matriz. La fuerza de la unión depende del número y tipo de enlaces.

**Adhesión Mecánica** Algo de unión se logra atendiendo exclusivamente a la interpretación mecánica de dos superficies. La resistencia de esta interfase a tracción no será muy alta a menos que exista una superficie específica elevada o rugosidad en la superficie de la fibra.

Las propiedades de un compuesto no solo dependen de la naturaleza de los constituyentes, es decir, la matriz y la fibra, sino que también dependen en gran medida de la interfaz. La alta resistencia de las fibras solo se pueden realizar en materiales compuestos diseñando la interfaz de forma juiciosa.

De lo contrario, la falla puede tener lugar en una interfaz débil. Una interfaz es un límite que delimita las distintas fases entre la matriz y la fibra. En la interfaz, puede haber interacciones químicas y físicas entre la fibra y la matriz, y también puede haber vacíos, gases adsorbidos y grupos químicos de superficie. Bascom y Drzal [7] citaron varias interacciones posibles de la fibra polimérica: adsorción selectiva de componentes de la matriz, efectos conformacionales, penetración de moléculas de polímero en la superficie de la fibra, difusión de componentes de bajo peso molecular de la fibra y efectos catalíticos de la superficie de la fibra en resina curando. Una interfaz se representa en la Figura 2.7. Otro término utilizado a menudo para indicar la región donde la fibra y la resina se combinan química o mecánicamente es la "interfase". Dependiendo de las condiciones de procesamiento, reacciones químicas, cambios volumétricos generados, las tensiones serán diferentes en la interfaz. Por lo tanto, la interfaz resultante será muy compleja.

Para una buena resistencia de la interfase, la resina debe humedecer bien la superficie de la fibra. A este respecto, es necesario analizar la tensión superficial y el ángulo de contacto y su relación con la humectación de la fibra por la resina. Una mejor humectación da como resultado una mejor unión interfacial entre las fibras y la matriz de resina, lo que conduce a una mejor rendimiento de los compuestos.



*Figura 2.7 Posible representación de la interfase de un termoestable reforzado con fibra.[7]*

## **2.8. EFECTO DEL AMBIENTE Y LA TEMPERATURA.**

Las aplicaciones de los composites de fibra de vidrio y carbono en ingeniería civil presentan una gran versatilidad a la hora de refuerzos puntuales, o sistemas más complejos como pueden ser barras para armaduras pasivas en obras de ingeniería o edificación.

Por ello, el rango de trabajo de estas estructuras o refuerzos están muchas veces a temperaturas elevadas, así como ambientes agresivos como pueden ser ambientes alcalinos procedentes del exudado del hormigón o el propio hormigón por estar embebidos en él.

Existen varias publicaciones en la que los autores realizan diferentes ensayos mecánicos para comparar diferentes tipos de materiales plásticos para barras poliméricas en diferentes ambientes [8] con el fin de comprobar su actitud en sistemas pultruidos a modo de barras, como refuerzo del hormigón, Así como el estudio de sistemas viniléster (en su mayoría

Bisfenol-A) y comparativa con otras resinas termoestables como epoxi o poliéster [9,10], proyectan el estudio al que, un sector tan tradicionalista como es el de la edificación, se constata la innegable búsqueda de nuevos materiales que compitan en cuanto a propiedades mecánicas y de durabilidad, con los materiales tradicionales y que es algo que está en la actualidad demandándose.

### **2.8.1. DEGRADACIÓN POR EL HORMIGÓN Y MEDIOS ALCALINOS.**

El hormigón es uno de los medios en los cuales los materiales compuestos pueden verse en contacto, tanto los refuerzos estructurales externos como internos. Estos últimos durante los últimos años se han usado a modo de armaduras pasivas embebidas en el hormigón, a través de barras pultruidas.

En el panorama científico, casi todos los autores estudiados han realizado sus estudios simulando el hormigón o su exudado, a través de disoluciones alcalinas saturadas.

Micelli y Nanni [11] realizaron un estudio sobre los efectos del ambiente alcalino y otros factores en las barras de polímero reforzado con fibra de vidrio (GFRP) pultruidas. Las barras estaban hechas de fibras de vidrio E y resina de poliéster y se expusieron a una solución de agua destilada que contenía 0,16% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + 1% de  $\text{Na}(\text{OH})$  + 1,4% de  $\text{KOH}$ , con un pH

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

de 12,6 y se mantuvo a una temperatura de 60 ° C. Las varillas se probaron después de 21 días y 42 días, la retención de resistencia observada fue de 70% y 59%, respectivamente. También se realizaron pruebas en muestras expuestas a condiciones ambientales combinadas: congelación y descongelación, alta temperatura, alta humedad relativa y exposición indirecta a UV en una cámara controlada, la retención de resistencia observada para varillas de GFRP recubiertas de arena de ¼ pulgada fue del 93%.

En un programa de investigación realizado por Eurocrete, Sheard et al.[12] realizó investigaciones de durabilidad de barras de GFRP sometidas a factores como pH de 10 a 13,5, solución que contiene K, Na y Ca, temperatura de 21 ° C a 80 ° C y niveles de tensión de 5% a 75% del esfuerzo de tracción final. Se observó que para un nivel de esfuerzo del 5%, la reducción de resistencia máxima era del 29%.

Valter Dejke [13] un investigador sueco, realizó un estudio detallado sobre la durabilidad de las barras de GFRP en concreto, que también incluyó desarrollos de modelos de predicción de vida útil. El programa experimental incluyó aproximadamente 1400 especímenes. Se expusieron cuatro tipos diferentes de barras de GFRP a concreto, solución alcalina y agua mantenida a 20,40,60 y 80 ° C, pero las barras no se sometieron a ningún esfuerzo mecánico. No se observaron cambios significativos en el módulo de elasticidad. Después de 1,5 años de exposición, la retención de la resistencia

a la tracción fue de 41% para las barras suministradas por FIBERBAR (Vidrio E / Viniléster (bisfenol-A), 57% para las barras suministradas por Hughes Bros. (Vidrio E / Viniléster), 45% para AR- Vidrio / viniléster y 53% para AR-vidrio / poliéster.

Tannous et al.[14], también examinó la pérdida de resistencia de las barras de GFRP en solución alcalina con pH de 12 y en solución ácida y observó que la pérdida de resistencia en la solución alcalina era mayor que cuando las barras de GFRP se expusieron a una solución ácida a temperatura ambiente. En el caso de barras de 10 mm de diámetro para 25 ° C y 60 ° C, la pérdida de resistencia medida fue de 25 y 28.6% para barras recubiertas con resina de poliéster mientras que fue de un 13 y 20,3% para las resinas de éster de vinilo respectivamente.

Alsayed et al.[15] estudiaron la degradación de la resistencia de dos tipos de barras GFRP, recubiertas con pasta de cemento (relación agua / cemento de 0,5) y muestras sin recubrimiento. Las barras fueron expuestas a agua potable, 5 g / litro. NaOH y 20g / litro. y solución de NaOH. A partir de los datos disponibles de las pruebas de tensión en muestras después de 1 mes y 4 meses, llegaron a la conclusión de que el deterioro de la resistencia de las barras de GFRP en la alcalinidad y la temperatura depende de la composición química y el proceso de fabricación de las barras.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

Pantuso et al.[16] realizaron ensayos de tracción en ambiente alcalino. Las barras se incrustaron en el hormigón a 23,2 ° C de temperatura. Después de 60 días de exposición, la pérdida de resistencia observada fue de 6 a 21% y la pérdida en el módulo de elasticidad de 3 a 11%.

Altizer en al.[17] realizaron pruebas aceleradas en barras (fibra de vidrio E) con una fracción de volumen de fibra de aproximadamente el 45%, fabricadas con diferentes resinas poliméricas termoestables para evaluar los efectos ambientales sobre ellas. De las cinco resinas, solo dos eran resinas de éster vinílico, una de las cuales era isocianurato viniléster y la otra era uretano viniléster. Las barras se colocaron en un estado sin tensión en una solución alcalina de pH 13. Después de 203 días de inmersión, las barras de resina de éster vinílico de isocianurato sufrieron pérdidas de resistencia y rigidez en un rango de 25,4 a 64,3% y de 0,4 a 9,3% respectivamente, mientras que la pérdida de resistencia y rigidez para la resina de éster vinílico de uretano estuvo en el rango de 8,4 a 16,9% y 5,3 a 7,7% respectivamente. También realizaron pruebas de estrés alcalino en barras, resultando en un esfuerzo sostenido de aproximadamente 25 a 30% del esfuerzo final después de las pérdidas. La pérdida de resistencia y rigidez observada para las barras de resina de éster vinílico de isocianurato fue de 37,1 a 76,5% y de 6,1 a 31,6% respectivamente, mientras que hubo una pérdida de resistencia aproximadamente del 0,8% y una pérdida de rigidez del 15,2% después de 203 días.



## -PANORAMA CIENTÍFICO-

Para estudiar la penetración de álcali en barras de FRP, Katsuki y Uomoto [18] realizaron pruebas aceleradas en barras de AFRP (aramida), GFRP (vidrio) y CFRP (carbono) con viniléster como resina. Las barras de GFRP se expusieron a una solución de NaOH de 1,0 mol / litro a 40 ° C, mientras que las barras de AFRP y CFRP a una solución de NaOH de 2,0 mol / litro. Después de 120 días de exposición, la pérdida de resistencia para las barras de GFRP y AFRP fue de 72% y 5% respectivamente, mientras que hubo una ganancia de fuerza de 1% para las barras de CFRP. También verificaron la penetración de álcali en las secciones de las barras de PRF utilizando el Analizador de Microscopio de Prueba Electrónica (EPMA), y la penetración de álcali se pudo ver claramente en las barras de GFRP.

Los fabricantes en Japón cerca del 2000, desarrollaron un tipo de varilla de refuerzo híbrida, que es una combinación de GFRP y AFRP. Esta combinación fue considerada como AFRP que tiene mejor resistencia a los álcalis, mientras que GFRP es la más barata entre las diferentes barras de PRF disponibles. Esta barra híbrida conocida como AGFRP contiene un 23% de fibras de aramida y un 42% de fibras de vidrio. Donde la fibra de vidrio es el refuerzo principal, mientras que las fibras de aramida se utilizan para proteger las fibras de vidrio del ataque alcalino. Se usa vinil-éster como matriz. Uomoto y Nishimura [19] realizaron un estudio sobre las pruebas de durabilidad en barras GFRP, AFRP y AGFRP. Las barras se expusieron a una solución de NaOH 1,0 mol / litro a una temperatura de 40 °C. Se observó que incluso después de 120 días de exposición, se observó una

reducción insignificante de la fuerza para las barras de AFRP y AGFRP, mientras que para las barras de GFRP hubo una reducción de la fuerza del 70%.

Coomarasamy e Ip [20] investigaron la durabilidad a largo plazo de las barras de GFRP fabricadas por cinco fabricantes diferentes, pero con el mismo diámetro nominal de 1/2 pulgada. Las muestras se expusieron a una solución preparada mezclando hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio con un pH de 13,5 mantenido a 60 ° C. Después de 17 semanas de exposición a barras con resina de viniléster, las muestras de uno de los fabricantes mostraron una pérdida de resistencia del 17%, mientras que las del otro fabricante mostraron una pérdida de resistencia del 26%, el resto de fabricantes no aparecen en su artículo. Las muestras con resina de poliéster mostraron una pérdida sustancial de resistencia en las mismas condiciones. Los autores también estudiaron el efecto del tratamiento alcalino sobre las propiedades de tracción de probetas de GFRP pretensadas. Las muestras se pretensaron aplicando una carga del 15% de la carga de fallo utilizando un marco de acero especialmente diseñado. Después de 7 semanas de exposición a una solución alcalina de pH 13,5 a 60 ° C, la pérdida de resistencia observada fue de alrededor del 46%.

Devalapura et al. Owens Corning [21] realizó pruebas de durabilidad en varillas GFRP pultruidas. Las muestras se expusieron a una solución de extracto de cemento que tenía pH 11 y se mantuvieron a 60 ° C. Después de

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

90 días de exposición, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente durante 48 horas, se secaron con una toalla, se pesaron y se almacenaron individualmente a temperatura ambiente en bolsas herméticas para preparar la prueba de rotura por tracción. La pérdida de resistencia después de 90 días fue del 14% para varillas de resina de vidrio E / poliéster.

Sen et al. [22] realizó un estudio experimental sobre la durabilidad de las barras de vidrio E / viniléster. Las barras se expusieron a una solución simulada de poros de hormigón con un pH que oscilaba entre 13,35 y 13,5 por períodos de 1, 3, 6 y 9 meses en condiciones de tensión y sin tensión. Observaron que los especímenes en condiciones no tensionados perdieron el 63% de su resistencia, mientras que el espécimen sometido a tensión al 10% de su resistencia a la tracción a corto plazo final perdió el 70% de su resistencia. Las muestras expuestas a más del 10% de la resistencia definitiva fallaron en 180 días.

Por su parte, Chu et al [23], estuvieron estudiando las bondades de los composites de fibra de vidrio con sistemas de poliéster y viniléster para barras pultruidas en el sector civil y la influencia de los medios acuosos y alcalinos durante exposiciones largas de tiempo en sus propiedades mecánicas (tracción, cizalla) correlacionado con análisis por infrarrojo (FTIR). Para ello, sometió a barras de diámetro 1,6 mm a soluciones alcalinas, agua desionizada y hormigón durante unas 75 semanas. Tras sacar las probetas en diferentes fases de tiempo, se secaban y se almacenaban en

condiciones de temperatura y humedad (23 °C y 46 % de HR durante 28 días) antes de obtener sus propiedades mecánicas.

Con ello, consiguieron definir que la plastificación se observa en todas las muestras, con niveles de degradación hidrolítica debido al mayor pH y la presencia de sales alcalinas, que también causan degradación de la superficie a nivel de fibra y picaduras. Al mismo tiempo comprobaron que el nivel de degradación de la fibra es el más alto cuando se expone a la solución de lixiviado de hormigón, que no solo tiene el pH alto y los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , sino también otros iones como el Na y K del cemento, todos los cuales aceleran la lixiviación y picaduras en la estructura de sílice de la fibra de vidrio. Y además, que los niveles de recuperación en las propiedades, tanto de tracción como de cizallamiento interlaminar, son significativamente más bajos debido a las altas exposiciones a pH, lo que enfatiza la importancia de estudiar los efectos a largo plazo de las soluciones alcalinas a base de hormigón, en forma de lixiviado.

### **2.8.2 DEGRADACIÓN POR LA HUMEDAD Y TEMPERATURA.**

Se ha realizado un estudio detallado sobre el efecto de la humedad en los materiales compuestos de polímeros reforzados con fibras (PRF) en la industria de la construcción. Especialmente la combinación de humedad y temperatura se utiliza para acelerar la velocidad de difusión y también para ver su efecto combinado en estos compuestos.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

Según ACI 440-1R-15 [24], el uso de refuerzo de PRF no se recomienda para uso en estructuras que están expuestas a altas temperaturas, ya que el módulo se reduce después de estar expuesto a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ). En general, el valor de la temperatura de transición vítrea varía de 90 a 150 ° C. Como las fibras proporcionan la resistencia y la rigidez en el refuerzo de PRF, se puede producir un colapso estructural solo después de que la temperatura alcanzada sea superior a la que pueden manejar las fibras, que para el vidrio es de 980 ° C.

Shen y Springer [25] realizaron pruebas de tracción en compuestos de epoxi de grafito Thornel 300 / Fiberite 1034 utilizando capas de  $0 \pm 45$  y  $90^\circ$  con temperaturas de -73 °C a 177 °C. Concluyeron que independientemente del contenido de humedad para  $0^\circ$  y  $45^\circ$  hay un efecto insignificante en la resistencia a la tracción para temperaturas que van desde -73 °C a 106 °C, mientras que hay una disminución de menos del 20 % en la resistencia a la tracción para 106 °C a 177 °C. Para  $90^\circ$  hay una disminución significativa en la resistencia tan alta como 60- 90% y también depende del contenido de humedad para temperaturas que van desde -73 °C a 177 °C.

Litherland et al.[26] realizaron pruebas de tracción en fibra de vidrio Cem-FIL A.R, en cemento Portland en agua caliente a temperaturas que oscilaron entre 20 ° C y 80 ° C. Llegaron a la conclusión de que solo hay una reacción química que controla la velocidad de degradación de las fibras a lo largo de esa temperatura y desarrollaron un método para predecir el

comportamiento a largo plazo del compuesto utilizando las pruebas aceleradas. Esta metodología fue validada por Proctor [27] sobre la base de extensas pruebas de laboratorio en correlación con las observaciones de estos cementos reforzados con fibra de vidrio (GRC) en diferentes condiciones climáticas durante varios años.

Phifer et al.[28] estudiaron las curvas de absorción de humedad y reducción de la resistencia de los laminados de vidrio E / viniléster pultruidos en función de la temperatura de inmersión en agua que varía desde la temperatura ambiente hasta 80 ° C y el tiempo. Los autores demostraron que el proceso de difusión de la humedad y la reducción de la fuerza con respecto al tiempo requieren una solución exponencial doble, lo que indica que hay dos mecanismos que conducen a la degradación. Los mecanismos pueden ser la degradación de la fibra y la degradación de la interfaz de la resina o la fibra. Y también un modelo Arrhenius proporcionó una buena representación de la difusión y la reducción de la fuerza con respecto a la temperatura. También se observó que las energías de activación asociadas con la pérdida de resistencia para varios sistemas de éster vinílico y poliéster estaban en el rango de 8 a 16 kcal / mol.

Chu y Karbhari [29], estudiaron también la respuesta de degradación de los compuestos de viniléster de vidrio E pultruidos sumergidos en agua desionizada a 23, 40, 60 y 80 ° C se caracteriza mediante pruebas mecánicas (tracción y cizalla interlaminar), absorción de humedad y análisis térmico

dinámico mecánico (DMTA). Las pruebas se realizan después de períodos de inmersión y, posteriormente, después de un período de secado para evaluar la recuperación de las propiedades debido a la reducción del contenido de humedad absorbida. Se comprobó que, aunque el efecto inicial de la inmersión solo afectaba a la plastificación de la matriz, el aumento de los períodos de inmersión y/o el uso de temperaturas elevadas produce hidrólisis, desprendimiento interfacial, microcraqueo e incluso degradación de la fibra en sí. Estos mecanismos de degradación irreversible no solo producen caídas significativas en las propiedades, sino que además, estas disminuciones son cada vez más irreversibles.

Además observaron que la temperatura de transición vítrea aumentaba inicialmente debido a la progresión del curado, después de lo cual disminuye debido a la hidrólisis. Sin embargo, la disminución de la  $T_G$  en períodos más largos de inmersión debido a niveles más altos de movilidad molecular se compensaron en cierta medida mediante la lixiviación de segmentos más flexibles de peso. El análisis espectroscópico después de la exposición reveló diversos grados de hidrólisis del éster, y el análisis de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) de la solución indicó un aumento de la lixiviación de componentes específicos como calcio, potasio, silicio y sodio. Todos estos niveles de degradación se relacionaron además con la disminución de la resistencia a la tracción y la resistencia a la cizalla interlaminar (Figura 2.8). Como resultado, también se apreciaron cambios en la estructura y la morfología de la resina, la separación de la matriz y la

fibra, el agrietamiento de la matriz e incluso la degradación del nivel de la fibra a temperaturas más altas y períodos prolongados de inmersión.

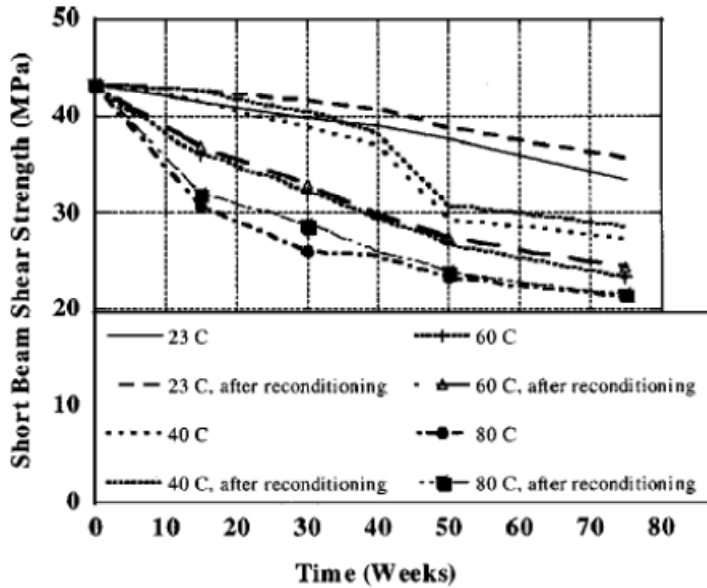


Figura 2.8. Comparativa de la cizalla interlaminar de las muestras antes y después de ser expuestas [29]

Sin embargo, el módulo de elasticidad del material compuesto se vió afectado sustancialmente menos durante el período de inmersión de 75 semanas a todas las temperaturas, lo que indica que no disminuiría apreciablemente incluso durante largos períodos de tiempo en condiciones de inmersión ambiental.



## **2.9. MECÁNICA DE FRACTURA MODO II.**

### **2.9.1 BREVE HISTORIA DE LOS ESTÁNDARES DE ENSAYO DE FRACTURA EN MODO II EXISTENTES.**

El trabajo en el desarrollo de estos ensayos ha sido realizado por varios grupos, frecuentemente en colaboración. Los autores son miembros del Comité Técnico de Polímeros y Compuestos (TC4) de ESIS, la Sociedad Europea de Integridad Estructural.

Este comité tiene actividades sobre pruebas de fractura de polímeros, incluido un Kc estándar en la etapa de votación ISO [30], ensayos integrales tipo J [31], pruebas de pelado [32], impacto pruebas de polímeros [33] y pruebas adhesivas [34], entre otros. ESIS TC4 ha sido trabajando en pruebas compuestas de fracturas desde 1986, y ha organizado varios ejercicios de ensayos interlaboratorios para probar los protocolos de prueba. Estos se resumen en la Tabla 2.4, con los resultados disponibles en las publicaciones referenciadas.

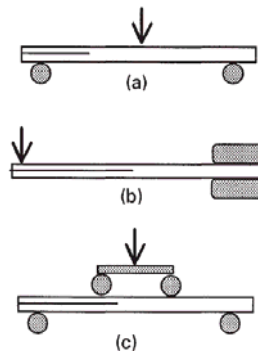
Todas las pruebas interlaboratorios se realizaron en compuestos unidireccionales. Estos grupos estuvieron colaborando estrechamente con otros grupos involucrados en varios trabajos de desarrollo de ensayos interlaboratorios, incluido el subcomité D30.06 de ASTM (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales) y el grupo JIS(Estándares industriales japoneses).

*Tabla 2.4: Ensayos ESIS interlaboratorios [35]*

| Year | Modes         | Materials & Aim                             |
|------|---------------|---|
| 1986 | I, II         | C/Epoxy, C/PES [6]                          |
| 1987 | I, II         | C/Epoxy [7], G/PA [8], G/PU                 |
| 1988 | I, II         | C/Epoxy, C/PEEK, thickness effects [9]      |
| 1990 | I, II         | C/Epoxy, C/PEEK<br>Joint ASTM/ESIS/JIS [10] |
| 1991 | I/II          | G/mod. PMMA                                 |
| 1992 | I/II          | G/Epoxy                                     |
| 1994 | I, II<br>I/II | C/Epoxy, G/Epoxy<br>ENF v ELS               |
| 1996 | II            | C/Epoxy (VAMAS)                             |
| 1997 | II            | G/Epoxy, C/Epoxy 4ENF (VAMAS)               |
| 1997 | I             | C/Epoxy 0/90° & 0°                          |

G: Glass fibre, C: Carbon fibre

Por aquella época no existía una norma o protocolo estandarizado para las pruebas en modo II, aunque si existía una norma japonesa [36]. Las pruebas de Modo II fueron revisadas por Carlsson y Gillespie [37]. La probeta con pregrieta en un extremo para flexión (ENF), desarrollado para madera [38] y adaptado a compuestos de polímero reforzado con fibra por Russell y Street [39] ha recibido la mayor parte atención por su facilidad a la hora de ensayar, aunque también se han utilizado otros (Figura 2.9).



*Figura 2.9. Configuraciones ensayos modo II. (a) ENF (y SENF); (b) ELS; (c) ENF 4 puntos.*

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

El ensayo en modo II ha sido muy controvertido, principalmente por razones prácticas (propagación inestable en la muestra ENF, efectos de fricción, dificultad para definir un defecto de arranque).

También se plantearon en su momento objeciones: había un cuerpo de opinión que sugería que era imposible diseñar un ensayo estandarizado en modo II, ya que el modo de fallo siempre está dominado por modo I (tensión) [40,41]. La respuesta más simple es que no se realizó ninguna prueba con materiales tan heterogéneo a escala microscópica como los compuestos reforzados con fibras, que pueden implicar una carga pura en esa escala microscópica. Esto es obvio para cualquiera que busque en las superficies de fractura y el ejemplo más simple es la llamada prueba de modo I en la que diferentes áreas de la interfaz de fibra-matriz alrededor de una fibra verán la carga desde modo I a modo III. Sin embargo, esto no impide que el DCB proporcione útiles información y datos válidos de mecánica de fractura elástica lineal a escala macroscópica.

La iniciación de grietas en las probetas de modo II se produce por deslizamiento relativo horizontal de las dos caras de la muestra, que corresponde a una carga en modo II, y la posterior rotación y apertura de estas grietas (que producen la fractura) no se consideran en el análisis de datos.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

Hay cuatro sistemas de probetas que se consideran para la estandarización en modo II y se muestran en la Figura 2.8. La primera es la muestra de ENF; los otros son SENF (ENF estabilizado), ELS (división de carga final) y 4ENF (ENF de 4 puntos).

La muestra ENF es la más conocida y se ha utilizado en pruebas interlaboratorios por ESIS[42-46], JIS [47] y defendido por ASTM. Su mayor desventaja es que la propagación es inestable a excepción de longitudes de grieta muy largas a  $a / L > 0,7$ .

Una alternativa sería una pregrieta en modo II, que puede ser más realista para imponer un defecto o fallo en una estructura que ocurre en cortadura pura. El principal problema aquí es la determinación precisa de la longitud de pregrieta del modo II, pero puede ser posible una calibración de conformidad.

Una vez que se ha definido un defecto, se ejecuta la prueba y se genera una gráfica de desplazamiento de carga, Figura 2.10. De esta gráfica, los valores de inicio se toman como para la prueba de modo I (no linealidad, 5% de compensación o carga máxima, visual) aunque es muy difícil para observar la iniciación visualmente, por lo que estos valores generalmente no son confiables.

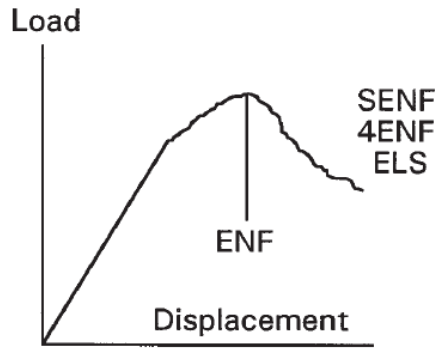


Figura 2.10. Gráfica carga desplazamiento Modo II

La propagación puede ser estable o inestable, de acuerdo con el tipo de espécimen y esto plantea un problema con el ensayo ENF porque a medida que el crecimiento de grietas es inestable, se hace imposible: (a) evaluar la validez de las pruebas de insertos, como un salto de la grieta resultante de un problema debido al colocar el inserto mal que no puede ser detectado, y (b) obtener la curva R para el material.

Otro parámetro que debe considerarse en la prueba del modo II es la fricción entre las caras de la grieta. Si se colocan películas de PTFE entre las caras, esto puede ser reducido pero muy poco trabajo se ha hecho en este aspecto ya que algunos numéricos estudios realizados por Carlsson [37], y algunos resultados ya publicados indican que la fricción los efectos pueden ser muy significativos [48].

Finalmente, el último problema potencial se refiere al análisis de datos. Pequeños cambios en el cumplimiento a medida que se cambia la longitud

de la grieta hacen que sea difícil obtener una calibración experimental que sea fiable a partir de la muestra ENF. por ello se utilizaron análisis numéricos para verificar las expresiones de la teoría de vigas como la que se da a continuación [37]. A pesar de algunas diferencias iniciales en los resultados de elementos finitos, ahora existe un consenso razonable sobre las expresiones de la teoría de vigas siempre que se incluya la corrección del corte transversal (entre paréntesis). Esto permite que  $G_{IIC}$  se obtenga de especímenes ENF:

$$G_{IIC} = \frac{9P^2 a^2}{16B^2 E_1 h^3} \left( 1 + 0,2 \frac{G}{G_{13}} \left( \frac{h}{a} \right)^2 \right) \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde P es la fuerza máxima o crítica, a la longitud de la grieta, B el ancho, 2h el espesor de la muestra,  $E_1$  el módulo longitudinal y  $G_{13}$  el módulo de corte interlaminar.

Williams desarrolló un análisis similar al del modo I con correcciones para grandes desplazamientos [49]. Un resultado interesante es que en el modo II, la carga de grandes desplazamientos causa una no linealidad en la gráfica de carga desplazamiento similar a la causada por el inicio de grietas (en el modo I, la no linealidad está en la otra dirección, indicando rigidez aparente). Esto puede conducir a errores al definir la iniciación.

Con el fin de poder comparar los cuatro modelos diferentes sobre una base común, IFREMER organizó un ejercicio de ensayos interlaboratorio para VAMAS (Acuerdo de Versalles sobre materiales y estándares) en 1996,

-PANORAMA CIENTÍFICO-

que involucraba a los participantes de ESIS, ASTM y JIS. Se probaron más de 150 probetas y se examinaron los insertos colocados, las pregrietas del modo I y del modo II, Tabla 2.5.

Los coeficientes de variación de los valores de  $G_{IIC}$  fueron de alrededor del 15 al 20% para todos los especímenes, las pregrietas dieron valores consistentemente más bajos que los del inserto de PTFE. La Tabla 2.6 resume algunas de las ventajas y desventajas de cada uno.

*Tabla 2.5. Número probetas ensayadas  
Modo II VAMAS.*

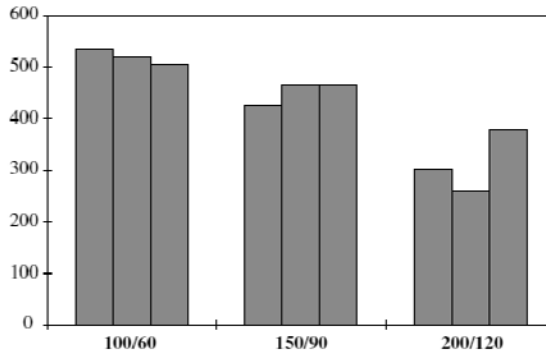
| Test | Film | Mode I<br>precrack | Mode II<br>precrack |
|------|------|--------------------|---------------------|
| ENF  | 25   | 8                  | 10                  |
| SENF | 32   | 17                 | 5                   |
| ELS  | 20   | 19                 | 5                   |
| 4ENF | 5    | 5                  | –                   |

*Tabla 2.6. Comparativa entre probetas.*

|      | Advantage           | Disadvantage                     |
|------|---------------------|----------------------------------|
| ENF  | Simple<br>Most used | Unstable                         |
| SENF | Stable              | Complicated<br>Special equipment |
| ELS  | Stable              | Clamping variability             |
| 4ENF | Stable              | Little experience                |

Hubo algunos resultados anómalos registrados en estos dos ejercicios, notablemente un aparente disminución en  $G_{IIC}$  con el aumento de la longitud del tramo inferior/tramo superior, Figura 2.11.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-



*Figura 2.11. Influencia de la geometría de la muestra (tramo inferior / tramo superior) en los valores de iniciación de  $G_{IIc}$  (en  $J / m^2$ ) con pregrieta de modo I, muestras de carbono / epoxi frágiles de 3 mm de espesor, resultado de K. Tanaka, Universidad de Toyama, 2º modo VAMAS II pruebas interlaboratorios*

Otra observación de los primeros resultados fue que el 4ENF tendía a dar valores de  $G_{IIc}$  significativamente más altos que las probetas 3ENF [50].

Sin embargo, en general, y en comparación con las otras tres pruebas en modo II examinadas (ENF, ELS y SENF), la muestra 4ENF pareció satisfactoria. Se observó una propagación estable, permitiendo la calibración de conformidad para durante la prueba, y los resultados de diferentes laboratorios fueron razonablemente consistentes (Figura 2.12).

La prueba fue utilizada posteriormente en una serie de estudios. Por ejemplo, los análisis de datos se discutieron en más detalle por Schuecker y Davidson [51]. Los resultados de las pruebas en muestras de vidrio / epoxi también se publicaron [52].



## -PANORAMA CIENTÍFICO-

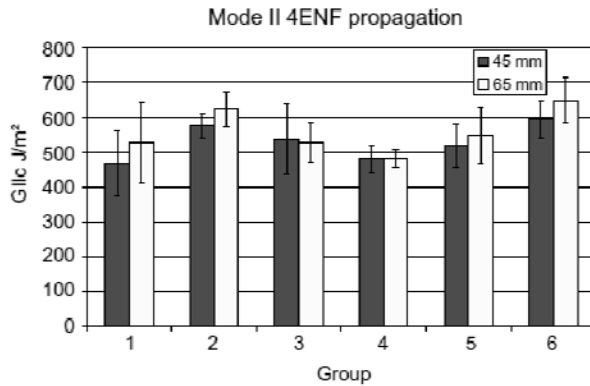


Figura 2.12. Valores de propagación medidos por seis grupos a dos longitudes de grietas para carbono / epoxi [50]

La situación en 2003, por lo tanto, parecía clara y parecía ser solo una cuestión de tiempo antes de que el procedimiento 4ENF se convertiría en el método de ensayo estándar del modo II. Sin embargo, Davidson y sus colegas continuaron trabajando en la prueba, en particular tratando de comprender y explicar las diferencias entre los resultados del ensayo 3ENF y el 4ENF. Examinaron con más detalle, para ambas configuraciones de prueba, la influencia de cuatro factores: diámetro del rodillo de carga, geometría del espécimen, fricción, y conformidad del accesorio.

Sus conclusiones fueron presentadas al comité ASTM D30 en 2004 [53]. Primero, el diámetro del rodillo contribuirá a la no linealidad a medida que los puntos de contacto se mueven y hay un efecto de acortamiento de la muestra. Esto será más pronunciado en el 4ENF que en la prueba ENF ya

que el efecto de acortamiento proviene de los rodillos interno y externo. Un segundo efecto relacionado es el cambio en el brazo de momento vertical. Davidson y Sun [54] demostraron que estos efectos harán que la relación de los valores de la teoría de vigas no lineales a los de la teoría de vigas lineales de  $G_{II}$  disminuya por debajo de uno con cargas bajas y luego aumente por encima de uno a medida que aumenten las cargas. La geometría de la muestra (longitud del tramo) también afectará a estas no linealidades, pero para las dimensiones típicas y los diámetros de los rodillos con materiales de carbono / epoxi, estos efectos pueden afectar los resultados medidos en menos del 5%.

La influencia de la fricción en la prueba 3ENF había sido examinada numéricamente previamente por Carlsson et al.[55] quien concluyó que para los valores del coeficiente de fricción entre 0 y 0,5, la influencia sobre los valores  $G_{IIc}$  sería inferior al 5% para la mayoría de los casos. Para el espécimen 4ENF, Davidson et al. midieron los valores del coeficiente de fricción utilizando un accesorio de cuña variable que les permitió aumentar el ángulo de cuña hasta que las muestras de la mitad de las muestras comenzaron a deslizarse. Obtuvieron valores de 0,374 y 0,345 para dos materiales de carbono / epoxi. Cuando se incluyeron estos valores en los análisis numéricos, se observó que la fricción tendría una influencia ligeramente mayor en la muestra de 4ENF que en el 3ENF, pero su influencia fue menor. Por lo tanto, fue evidente a partir de estos análisis, que si bien todos estos factores influyen en la precisión de los resultados, no

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

fueron suficientes para explicar algunas de las grandes diferencias informadas entre los valores  $G_{IIc}$  de las pruebas 3ENF y 4ENF.

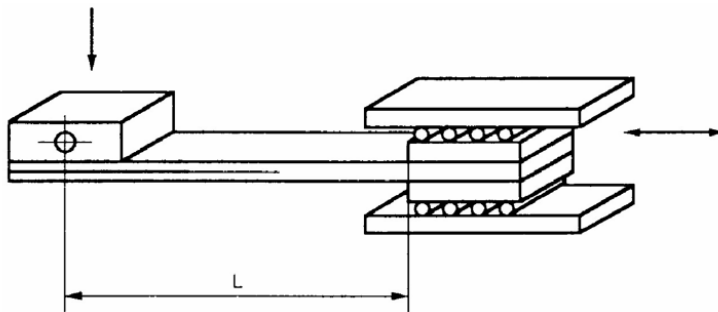
El aspecto final examinado fue la calibración de la flexibilidad. Las pruebas se realizaron en barras de aluminio de diferentes geometrías para calibrar los dos accesorios. Los análisis de elementos finitos (EEFF) posteriores, permitieron determinar la influencia de la calibración de la flexibilidad y se demostró claramente que dicha calibración jugó un papel muy importante en la determinación del  $G_{IIc}$ .

También se demostró que la muestra 4ENF es más sensible a esto, debido a la necesidad de incluir un rodamiento de rodillos superior. Una calibración de la flexibilidad del dispositivo será esencial si esta prueba se fuera a utilizar en una norma, pero tales calibraciones ya son comunes para otras pruebas.

Las actividades del comité ESIS TC4 investigaron nuevamente la geometría ELS para las pruebas en modo II. Esta configuración (Figura 2.13) tiene la ventaja de producir una propagación de deslaminación estable. La muestra se sujeta en un extremo en un accesorio deslizante y la carga se aplica a través de un bloque de carga. Hay algunas primeras lecturas (ver [35] para referencias), y posteriores ensayos inter laboratorios incluyendo un procedimiento de corrección de abrazadera y un acercamiento para eludir el problema inherente de medición de longitud de deslaminación visual basado

en un enfoque desarrollado para el modo I [56] fue publicado por Blackman et al. en [57].

Las pruebas en Modo II de los laminados de fibra de vidrio y carbono multidireccionales y su análisis, complementados por modelos exhaustivos, se informan en la bibliografía [58-60]. Se observó una dependencia del ángulo de la interfase de la deslaminación, con valores crecientes de  $G_{IIC}$  para aumentar la orientación del ángulo de la fibra.



*Figura 2.13. Esquema de la configuración de la prueba con probeta ELS para la prueba de resistencia al deslaminado en modo II.*

Según varios autores, [61] y lo comentado en este apartado, se observa que los métodos basados en teoría de vigas producen mayor variabilidad, mientras que el método con menor dispersión es el basado en la calibración experimental de la flexibilidad. Por este motivo será uno de los parámetros que usaremos en el presente trabajo.

### **2.9.2. ASTM D-7905.**

A diferencia de lo que ocurre en los materiales tradicionales, metálicos, el fallo de un material compuesto laminado está asociado a la aparición de diversos mecanismos de daño. De entre ellos, uno de los mecanismos más críticos por su repercusión en la integridad del componente y por su dificultad de predicción es el despegue de dos láminas adyacentes del compuesto (deslaminación o agrietamiento interlaminar). Este mecanismo de daño no sólo es responsable de una importante reducción de la rigidez y resistencia del laminado sino que además puede facilitar la absorción de humedad por parte del compuesto, un exceso de vibraciones en la estructura, pandeo bajo el efecto de cargas a compresión, etc. A esto debe añadirse el hecho de que las grietas interlaminares pueden formarse fácilmente después de un impacto y que suelen localizarse en el interior del laminado, resultando de difícil detección.

La deslaminación y su difícil predicción y detección es uno de los factores que explica que este tipo de materiales no se emplee de forma más extendida en sectores con responsabilidad civil.

La atención mencionada a la propagación de grietas interlaminares se pone de manifiesto también por el esfuerzo de comités de normalización de diversas instituciones en generar protocolos y normativas para los ensayos experimentales que determinen sus parámetros más importantes. Existen ensayos normalizados por ASTM para la determinación de  $G_c$  en modo I

[62] y modo mixto [63] y, desde el 2014, ya ha aparecido la única norma que recoge un procedimiento para el cálculo de  $G_{IIC}$  [64]. Por otro lado, la European Structural Integrity Society (ESIS) emitió un protocolo de ensayo en modo II en 1992 mediante el método de flexión con entalla final, (más conocido por ENF, End Notch Flexure) [65]. Blackman et al [57] sentaron las bases a través de los avances alcanzados para llegar a un acuerdo respecto al ensayo en modo II como se ha comentado en el apartado anterior. Estos autores utilizan una aproximación para evitar la siempre dificultosa tarea de medir la longitud de la grieta. En su lugar, este desarrollo utiliza el concepto de longitud de grieta efectiva. Este estudio incluye algunos resultados iniciales basados en lo comentado por el grupo ESIS (European Structural Integrity Society). Procedimiento relativamente sencillo y que nos ayuda determinar de una forma no tan complicada el proceso de obtención de  $G_{IIC}$ .

Los protocolos de ensayo ASTM y ESIS establecen que antes de proceder al ensayo, la probeta del material debe ser sometida a un proceso de calibración experimental de la flexibilidad a distintas longitudes de grieta. Este proceso se lleva a cabo mediante un ciclo de carga y descarga de la probeta, registrando la evolución carga y desplazamiento para cada longitud de grieta.

La correcta situación del frente de grieta respecto al rodillo de apoyo se debe asegurar mediante la calibración experimental de la flexibilidad y un

proceso iterativo de carga y descarga en la zona lineal. Una vez situada la probeta en la posición correcta, se inicia el movimiento descendente del rodillo de carga a una determinada velocidad. a la vez que se almacenan los valores de carga y desplazamiento. El inicio de la propagación de la grieta corresponde al punto donde se da una disminución súbita de la carga aplicada, si bien, siguiendo una práctica habitual en el sector aeronáutico para este tipo de ensayos, es aconsejable mantener el movimiento descendente del rodillo de carga hasta la detención del crecimiento de grieta y el repunte lineal de la curva carga/desplazamiento. A partir de este momento se invierte el movimiento del rodillo de carga hasta descargar completamente la probeta. Mediante un nuevo ciclo de carga/descarga en la zona lineal elástica y la calibración experimental de la flexibilidad se determina la longitud final de grieta.

En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios relacionados con la fractura de materiales compuestos en sus diversos modos de sollicitación: modo I, modo II y modo mixto en régimen estático, siendo los modos I y II los que más atención han atraído.

Por otro lado, mientras, la caracterización o fractura el modo I es un estado bien establecido y elevado a norma internacional (ASTM D 5528), el ensayo en modo II según la norma ASTM D-7905, todavía no existen estudios o intercomparaciones a nivel español, si bien es cierto que

previamente para poder llevar al estado de norma este procedimiento se han realizado pruebas interlaboratorio, pero a nivel nacional no.

Navarro y Segovia [66] en 2017, realizaron una comparación entre los procedimientos ESIS y el planteado por la ASTM-D7905 con diferentes laminados. Uno de espesor delgado de 2 mm de espesor, fibra de carbono y epoxi y otra resina viniléster uretano, fibra de vidrio y espesor 8 mm, para así discurrir las bondades entre uno y otro procedimiento y comparar así si eran semejantes. Los resultados arrojados en el estudio fueron los siguientes (tabla 2.7 y tabla 2.8):

*Tabla 2.7. Tenacidad a fractura modo II del compuesto epoxi carbono bajo los protocolos ESIS y ASTM*

| <b>Muestra</b>    | <b>Protocolo</b> | <b><math>G_{IIc}</math> (kJ/m<sup>2</sup>)</b> |
|-------------------|------------------|--|
| Promedio          |                  | 0,91   |
| Desviación normal |                  | 0,16   |
| Máximo            | ASTM             | 1,26   |
| Mínimo            |                  | 0,73   |
| Ensayos           |                  | 20   |
| Promedio          |                  | 0,90   |
| Desv. normal      |                  | 0,49   |
| Máximo            | ESIS             | 1,70   |
| Mínimo            |                  | 0,48   |
| Ensayos           |                  | 5  |



-PANORAMA CIENTÍFICO-

*Tabla 2.8. Tenacidad a fractura modo II del compuesto viniléster-vidrio bajo los protocolos ESIS y ASTM*

| <b>Muestra</b>    | <b>Protocolo</b> | <b>G<sub>IIc</sub> (kJ/m<sup>2</sup>)</b> |
|-------------------|------------------|---|
| Promedio          |                  | 4,87                                      |
| Desviación normal |                  | 1,90                                      |
| Máximo            | ASTM             | 7,00                                      |
| Mínimo            |                  | 3,33                                      |
| Ensayos           |                  | 3   |
| Promedio          |                  | 1,64                                      |
| Desv. normal      |                  | 0,19                                      |
| Máximo            | ESIS             | 1,97                                      |
| Mínimo            |                  | 1,47                                      |
| Ensayos           |                  | 6   |

Puesto que ambos procesos se nutren de la misma ciencia y de los trabajos de Davidson, Clarsson y otros autores. Se obtienen valores relativamente semejantes, teniendo siempre presente el valor de dispersión de un material composite fabricado a mano, si bien es cierto que a mayores espesores, los fenómenos de deslizamientos entre todas las capas genera una mayor dispersión condicionando valores más dispersos entre sí. En resumen, para materiales de espesores relativamente pequeños hasta 2-4 mm, ambos protocolos son semejantes, mientras que si nos encontramos con espesores más importantes, esta relación se pierde, llegando a valores superiores al triple de lo que denota el protocolo ESIS.

## **2.10. EMISION ACÚSTICA.**

El término “Emisión Acústica” se emplea tanto para definir un fenómeno físico como una técnica de END. Según se recoge en la norma UNE EN13554, atendiendo al aspecto físico: “la emisión acústica es un fenómeno físico que tienen lugar en el interior de los materiales, y el termino de EA se utiliza para definir la energía espontánea elástica, emitida dentro de un material o debida a un proceso, en forma de ondas elásticas transitorias”[67].

La aplicación de cargas y/o condiciones ambientales severas en un material, puede producir modificaciones internas tales como el crecimiento de grietas, deformación local plástica, corrosión, cambios de fase, etc., que normalmente van acompañadas de la emisión de ondas elásticas que se propagan por el material. Así, estas ondas, contienen información sobre el comportamiento interno del componente sometido a esfuerzos.

En la práctica, cuando se inspecciona alguna estructura mediante emisión acústica, existen movimientos y/o vibraciones ajenas a la estructura, las cuales emiten señales de emisión acústica y, obviamente, este tipo de señales no son de interés en la inspección y se les denomina "Ruido". Este tipo de ruido emite señales de cierta amplitud y es posible determinar un nivel de detección, de tal forma, que solo se detecten las señales con amplitudes superiores a las de los ruidos. A este nivel de detección se le denomina Umbral (Threshold).

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

La duración (D) de una señal de emisión acústica, es el tiempo en segundos transcurridos entre la primera y la última señal que sobrepasa el nivel de detección prefijado. Existen ciertas interferencias de carácter electromagnético que causan ruido y se caracterizan por tener duraciones muy pequeñas, lo cual permite realizar un filtrado de las mismas. Por otro lado las fugas y la fricción mecánica tienen la característica de emitir señales de muy larga duración. La duración es sin duda una característica importante de las señales de EA para un mejor entendimiento de su proceso de generación.

El tiempo a la máxima amplitud (R), es el tiempo transcurrido entre la primera señal que sobre paso el nivel de detección y la señal que presenta un pico máximo. Al igual que en la duración, las señales producidas por interferencias electromagnéticas, se caracterizan por un tiempo R muy corto y de esta forma, también es posible filtrar las señales de emisión acústica.

La amplitud, es el máximo valor alcanzado por la señal de emisión acústica. Este valor es importante, ya que determina la intensidad de las señales. La amplitud por lo general se expresa en decibelios de emisión acústica (dB). Las señales menores a 35 dB se consideran débiles, señales entre 35 y 75 dB de intensidad media, señales entre 55 y 75 dB intensas y las mayores a 75 dB muy intensas.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

Algunos autores [68], marcan el umbral acústico de detección en 45 dB, en el cual, los sucesos empiezan a tener una importancia en cuanto a propagación de grieta o acumulación de tensiones.

Las principales características de la técnica de la EA son:

- Se trata de un método de detección “pasivo” que registra la respuesta dinámica del material respecto a la carga aplicada.

- Permite la detección de fuentes de EA desde distancias importantes (dependiendo de las propiedades del material sometido a ensayo).

- Es sensible al crecimiento de los defectos y a los cambios estructurales del material, en lugar de a la presencia de defectos geométricos como otros END.

- No es invasivo y puede aplicarse durante el funcionamiento normal de elemento sometido a ensayo.

- Permite localizar discontinuidades crecientes.

Las principales limitaciones de esta técnica son:

- Las discontinuidades que no crecen no generan señales de EA, por lo que no pueden ser detectadas.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

- Hay materiales que no generan EA suficiente para ser detectada hasta que no se supera el nivel de tensión máximo aplicado durante su funcionamiento (se trata de un fenómeno conocido como efecto Kaiser).

- Es un método muy sensible a los ruidos del proceso.

Un factor que puede influir disminuyendo la resistencia de la interface fibra-matriz de un material compuesto de matriz polimérica es la presencia de humedad en los constituyentes, estudios realizados [69], han demostrado que la EA es capaz de detectar variaciones de la humedad. Se sabe que el factor más importante que propicia esta ganancia en peso de agua es la polaridad de los grupos funcionales de algunas resinas poliméricas. Por lo tanto, es importante el análisis de la respuesta de un sistema de resina ante la degradabilidad por humedad. La técnica de EA puede ser utilizada para calcular la velocidad de propagación de la onda mecánica entre dos puntos de situados a distancia conocida, ya que detecta la atenuación de la velocidad del sonido por efecto de la degradación habida.

La velocidad de propagación de la señal acústica depende en gran parte del medio en la que se origine la señal, y de las características físico-químicas del material en la que se realice la prueba acústica. La propagación de la señal en un material rígido es rápida e intensa en comparación con la que presenta un material con disminución en su rigidez estructural. Por

tanto, la velocidad de propagación de la señal acústica también es menor y menos intensa.

Generalmente, el proceso de liberación de energía de un mismo mecanismo de fractura debería presentar características similares aunque evidentemente con cierta dispersión.

Los trabajos de varios investigadores [70,71] confirman esta suposición, atribuyendo una relación estrecha con la amplitud pico de la salva. Es más, la distribución diferencial global del nº de salvas (Hits) en función de la amplitud está compuesta por grupos de salvas de amplitudes dispersas que corresponden cada uno, a un mecanismo diferente. La distribución aislada de cada mecanismo específico, atendiendo a la aleatoriedad del proceso, debe presentarse como distribución de Gauss.

Otros autores [72], incluso utilizando la misma resina que la presente en este trabajo (el uso de esta resina no aparece muy referenciada en toda la bibliografía estudiada, debido a su relativa novedad en el mercado), desarrollaron diferentes experimentales donde, a través del ensayo de tracción y la emisión acústica llegaron a conclusiones interesantes. Comparando los resultados mecánicos con los acústicos determinan que sobre el umbral de los 90 dB, se generalizan las roturas de fibras en tracción, junto con que, un material compuesto de matriz reforzada con fibras, los elementos que suministran la resistencia mecánica al conjunto son las fibras,

y la rotura de un paquete importante de estas representa el defecto más importante en cuanto a su resistencia residual se refiere.

También se comenta, que, una manera sistemática [73,74] de estudiar la evolución del deterioro práctico de una estructura de material composite, eliminando en gran medida la incidencia de factores como el tipo de transductor, la atenuación del material, la distancia a la fuente, etc..., es mediante dos parámetros llamados “Severidad” e “Índice Histórico”.

La Severidad se define como la media de los 10 valores más altos de la energía de la salva o hit. Es evidente que este valor medio sólo puede crecer con liberaciones de energía crecientes indicativas de un deterioro creciente.

El índice Histórico se define como el cociente de la media de las energías de las últimas 200 hits, y de la media de todas ellas. Este parámetro detecta en la práctica los codos de la curva distribución acumulada de energía y por tanto la evolución en tiempo real de las liberaciones de energía. Un valor estándar de 2, se consideraría de aceptación industrial, de estructura en buen estado.

## **2.11. ADQUISICIÓN DE RESISTENCIA DEL HORMIGÓN.**

El fenómeno de adquisición de resistencia del hormigón se produce debido a reacciones de hidratación e hidrólisis entre los componentes anhidros del clinker portland o cemento y el agua de amasado. Este proceso de hidratación e hidrólisis es muy complejo, puesto que las reacciones químicas de las diferentes sustancias se presentan paralelamente y sucesivamente a lo largo del tiempo. La hidratación del clinker o cemento portland es una secuencia de reacciones químicas entre los componentes del clinker, yeso y agua de amasado que conducen al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento. El proceso de fraguado es la consecuencia del cambio de la estructura del material, la cual, pasa de un sistema de copos a un sistema de esqueleto visco elástico capaz de resistir tensiones. La reducción de la porosidad y la formación de un material complejo inicialmente elástico y posteriormente frágil se denominan fraguado. El fraguado es un proceso físico-químico que desarrolla las propiedades mecánicas últimas del material [75]. Los compuestos que participan en las reacciones químicas de hidratación del cemento son los siguientes [76], ver figura 2.14:

Alita ( $C_3S$ ).

Belita ( $C_2S$ ).

Aluminato tricálcico ( $C_3A$ ).

Celita o Ferrita ( $C_4AF$ ).



## -PANORAMA CIENTÍFICO-

Cal libre.

Sulfatos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Sulfato cálcico (dihidratado, hemihidratado y anhidratado).

Agua de amasado ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

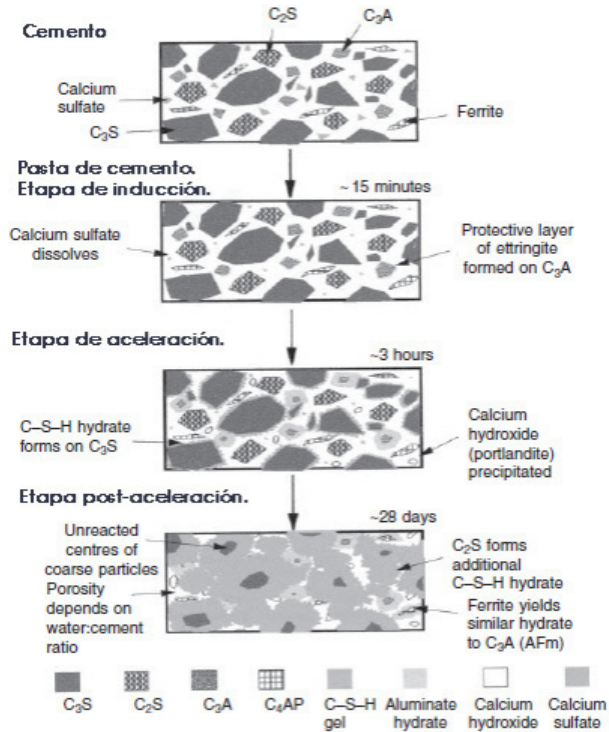


Figura. 2.14. Proceso de hidratación del cemento. *Advanced Concrete Technology*. [76]

El desarrollo de este proceso depende de la velocidad de disolución de las fases intervinientes en el proceso; de la velocidad de nucleación y formación de cristales de las sustancias obtenidas en la hidratación; de la

velocidad de difusión del agua y de los iones disueltos a través del material hidratado una vez formado.

Inicialmente el proceso de hidratación está controlado por la velocidad de disolución de los componentes principales del clínker y del sulfato cálcico. A medida que la hidratación progresa, la velocidad de reacción pasa a ser dominada por la velocidad de nucleación y por la formación de cristales de productos de hidratación, para concluir, finalmente, por la velocidad de difusión del agua e iones disueltos en la misma.

En la hidratación es preciso tener en cuenta las cuatro fases principales del clínker: alita, belita, aluminato y ferrito. En general, las reacciones de hidratación se pueden representar de una forma esquemática simple:

- Fases anhidras del clínker de alto contenido energético + agua
  
- Fases hidratadas de bajo contenido energético + energía (calor de hidratación)

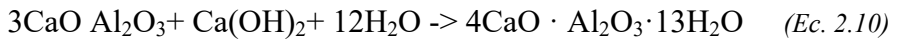
Son particularmente importantes las reacciones de hidratación del aluminato y de la alita. La belita reacciona del mismo modo que la alita, mientras que el ferrito no tiene una gran importancia en cuanto a los efectos de la hidratación.

### - Aluminato

En ausencia de yeso el aluminato reacciona muy rápidamente:



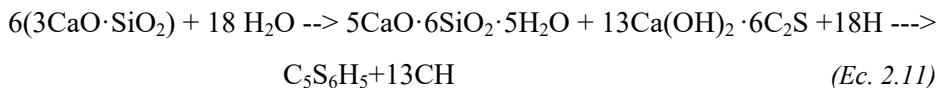
También reacciona con gran rapidez en presencia de hidróxido cálcico  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el cual se forma en la hidratación de los silicatos cálcicos (alita y belita):



Ambas reacciones producen un fraguado demasiado rápido del cemento. La adición de sulfato (yeso, anhidrita II) en la molienda del clínker evita este efecto. Un exceso de sulfato puede causar fenómenos expansivos en los morteros y hormigones.

### - Alita

La alita o silicato tricálcico reacciona con agua para formar silicatos cálcicos hidratados (fases CSH) pobres en cal, con desprendimiento simultáneo de hidróxido de cálcico. La belita (silicato bicálcico) reacciona de forma análoga. La reacción de la alita, es:



alita + agua  $\rightarrow$  fase CSH + hidróxido cálcico

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

Los silicatos cálcicos que se forman varían en su desarrollo cristalino (laminar, tubular, fibroso, acicular, etc.) y en su composición, y constituyen los principales portadores de resistencia a la pasta de cemento. Puesto que la superficie específica de esta es extremadamente elevada comparada con la del cemento, la resistencia de la pasta hay que atribuirle a la cooperación de poderosas fuerzas de adhesión, y de la estabilización mecánica de la masa por la reticulación mutua de los nuevos compuestos cristalinos formados.

El hidróxido cálcico que asimismo se forma crea en la pasta fresca de cemento (y también en los morteros y hormigones) un medio fuertemente básico,  $\text{pH} > 12$ ). Este valor alto del pH impide la corrosión del hierro y del acero en el hormigón, lo cual supone una protección de las armaduras de éste, permitiendo su empleo en hormigones armados y pretensados.

De esta manera, las consecuencias de los proceso de hidratación son:

- Solidificación (combinación) del agua.
- Generación de nuevas fases (hidratos).
- Aumento del volumen total de fases sólidas.
- Desprendimiento de calor.

Todas estas reacciones generan la hidratación del hormigón consiguiendo poco a poco la adquisición de resistencia del mismo. El valor característico de los hormigones es su resistencia a compresión. Y esta se va adquiriendo de acuerdo con los fenómenos de hidratación comentados.

Dicha resistencia a compresión siempre se estima a los 28 días denominándose resistencia característica del hormigón ( $f_{ck}$ ).

La Instrucción de hormigones española (EHE 08) [77] determina que en todos los hormigones deben de realizarse un ensayo de compresión según la norma UNE-EN 12390-3 [78], donde se rompen dos probetas a compresión, a los 28 días, después de haber estado esos días en cámara en condiciones de  $20 \pm 2$  °C y mínimo un 95% humedad. Este ensayo a este tiempo es el que determina la resistencia del hormigón pues es donde la asíntota de adquisición de resistencia se estabiliza (Figura 2.15). Por tanto, desde que se fabrica hasta esos 28 días, el hormigón va adquiriendo resistencia. La siguiente figura (Figura 2.15) explica el fenómeno de adquisición de la resistencia del hormigón a lo largo de los días en función del tipo de cemento y su calor específico de hidratación a una temperatura de 20 grados.

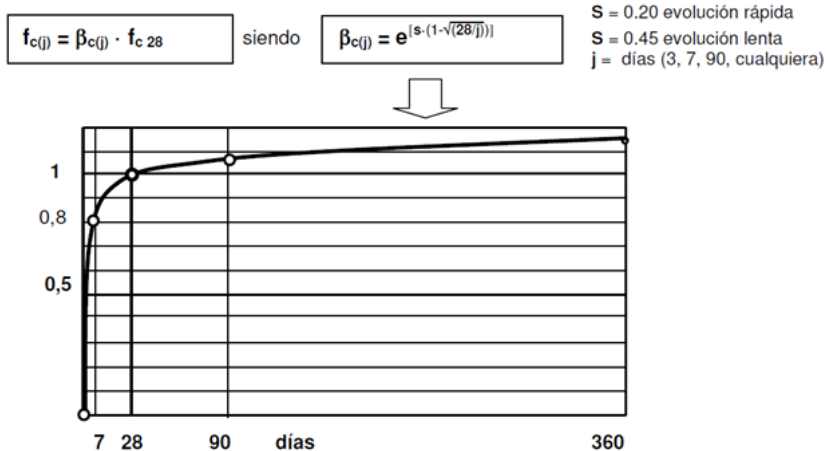


Figura. 2.15. Evolución de resistencias a compresión del Hormigón (Conociendo algún dato real de rotura). Código modelo CEB-FIP 1990 curva de endurecimiento a 20 °C

Tabla 2.9. Evolución de resistencias en función de "s"

| <i>Edad días</i>  |               | <i>1</i>    | <i>3</i>    | <i>7</i>    | <i>14</i>   | <i>21</i>   | <i>28</i>   | <i>90</i>   | <i>360</i>  |
|-------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Lento CEB</i>  | <i>s=0,38</i> | <i>0,20</i> | <i>0,45</i> | <i>0,68</i> | <i>0,85</i> | <i>0,94</i> | <i>1,00</i> | <i>1,18</i> | <i>1,31</i> |
| <i>Normal CEB</i> | <i>s=0,25</i> | <i>0,34</i> | <i>0,60</i> | <i>0,78</i> | <i>0,9</i>  | <i>0,96</i> | <i>1,00</i> | <i>1,12</i> | <i>1,20</i> |
| <i>Rápido CEB</i> | <i>s=0,20</i> | <i>0,42</i> | <i>0,66</i> | <i>0,82</i> | <i>0,92</i> | <i>0,97</i> | <i>1,00</i> | <i>1,09</i> | <i>1,16</i> |

## **2.12. HORMIGÓN AUTOCOMPACTANTE.**

El Hormigón Autocompactante (HAC) es un hormigón muy fluido, que se compacta bajo su propio peso sin necesidad de energía externa. Es capaz de rellenar todos los rincones del encofrado, pasando entre las armaduras, sin que se produzca el efecto tamiz, y presenta suficiente cohesión para evitar que se produzca la segregación del árido grueso o la exudación. Así se consigue una puesta en obra fácil, pudiendo aplicarse en situaciones imposibles para un hormigón tradicional. Paralelamente el uso del HAC reduce el coste energético en medios de compactación y la contaminación acústica correspondiente, mejorando el entorno de trabajo. Todo ello se ve acompañado de una serie de ventajas adicionales, entre ellas su homogeneidad y fluidez a la hora de la puesta en obra que permite obtener superficies con un color bastante homogéneo y que reflejan exactamente las formas de los encofrados.

Los HAC incluyen en su tecnología los últimos avances en productos para hormigón especialmente a nivel de aditivos (súper plastificantes de

nuevas generaciones o cohesionantes), y en algunos casos en adiciones minerales, activas o no.

Gracias a estos productos y a una concepción especialmente cuidada de su dosificación se consigue una serie de características que los hacen especialmente interesantes desde el punto de vista de su aplicación, tanto en hormigones de obra como en prefabricación. El proceso de endurecimiento de los HAC es idéntico al de los hormigones tradicionales.

La durabilidad, en general, no se ve afectada ya que la evolución de la porosidad y la permeabilidad tampoco cambiarán. Sin embargo algunos autores defienden que las bajas relaciones a/c y el alto contenido en finos hacen que la mezcla sea menos porosa y consecuentemente más resistente a las agresiones del ambiente. Éstas son las propiedades que mejoran la ejecución de hormigones a nivel general:

- **Una construcción más rápida**, puesto que el hormigón fluido llega con mucha más rapidez a todos los rincones del hueco a hormigonar.
- **Ahorro en la mano de obra**, en relación a los cuatro o seis trabajadores necesarios para la colocación de un hormigón seco. Con este nuevo hormigón y un buen encofrado estanco, lo podría colocar una sola persona.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

- **Un mejor acabado superficial**, ya que con la composición de esta mezcla rica en finos, el contacto con el encofrado estará correctamente colmatado, lo que evitará las superficies ásperas, coqueras y otras marcas ocasionadas por la vibración.

- **Mayor facilidad de colocación**, al conseguir rellenar el hueco vertiendo el hormigón desde una esquina.

- **Mejora de la durabilidad del material**, puesto que los componentes finos evitan la abundancia de porosidad y huecos, lo que redundará en la estanqueidad e impermeabilización.

- **Mayor libertad y posibilidades en el diseño** por la deformabilidad del fluido.

- **Secciones de hormigón más reducidas**, permitidas por la capacidad de paso del hormigón en huecos más estrechos donde cabe la armadura, además de por mejores resistencias del hormigón a corto y a largo plazo.

- **Reducción de los niveles de ruido** debido a la ausencia de vibraciones.



## -PANORAMA CIENTÍFICO-

- **Un entorno de trabajo más seguro**, por la facilidad de colocación, frente a la necesidad de un mayor número de trabajadores y más tiempo para la colocación y vibrado de otros hormigones.

- **Trabajo más saludable**, por evitar la vibración en los brazos de los trabajadores que ocasiona enfermedad por desgaste.

- **Reducción en el desgaste de los moldes y encofrados**, que previamente eran expuestos a demasiada presión por el vibrado.

- **Ahorro en equipos y maquinarias**, como vibradores y alargadores de vertido innecesarios.

Una de las ventajas del HAC es que facilita la construcción de elementos con diseños complejos, cuyo vibrado, en el caso de utilizar hormigones convencionales, resulta difícil y costoso.

Además, en el sector de la prefabricación puede conducir a ventajas adicionales, como el aumento de la vida útil de los moldes, el empleo de moldes más ligeros, y la reducción del tiempo y esfuerzo necesarios empleados en el acabado manual de los elementos, debida a la mejora en la calidad de las superficies.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

También la alta resistencia inicial constituye una ventaja, permitiendo el desmoldeado y manipulado de los elementos a edades tempranas. Todo esto, unido a las ventajas generales propias del uso de HAC, tales como la mejora del ambiente de trabajo y la reducción de los plazos de ejecución, hacen muy interesante el uso de este material en elementos prefabricados, en especial si su diseño es complicado.

La idea original de este tipo de hormigón fue propuesta por Okamura en 1986 con la intención de solucionar los problemas de durabilidad en las estructuras de hormigón armado, que se habían detectado y que se atribuían a una disminución en los niveles de calidad de mano de obra especializada para la ejecución de los procesos de compactación. El objetivo era crear un producto que garantizase la compactación, sin que el factor humano fuera una variable capaz de afectar al producto final.

A partir de ahí, los principales trabajos de investigación sobre este tema fueron llevados a cabo por Ozawa y Maekawa [79-81] en la Universidad de Tokio. El punto clave de estos estudios era la trabajabilidad y la homogeneidad del hormigón.

La primera obra donde se empleó un HAC fue realizada en Japón en 1988 utilizando materiales existentes en el mercado (Okamura y Ouchi 1999) [81]. Este hormigón funcionó satisfactoriamente desde el punto de vista de la retracción, calor de hidratación, densidad después del endurecimiento y otras propiedades.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

La primera ponencia, en congresos, sobre el hormigón autocompactante, fue realizada por Ozawa, en la Segunda Conferencia del Pacífico y Este de Asia de Ingeniería Estructural y Construcción (EASEC-2), en enero de 1989 [79].

Después del seminario ACI sobre el hormigón de alto rendimiento, cuyo anfitrión fue el profesor Paul Zia, en Bangkok, en noviembre de 1994, el hormigón autocompactante se convirtió en el tema común de mayor interés en todo el mundo, para investigadores e ingenieros interesados en la durabilidad del hormigón y en un sistema racional de construcción.

Inicialmente los HAC fueron tratados simplemente como un hormigón especial de alto desempeño y su utilización se restringía a las grandes empresas de construcción japonesa. A partir de estas fechas algunos comités como el JCA (Japan Cement Association), el JCI (Japan Concrete Institute) el JSCE (Japan Society of Civil Engineers), y el comité RILEM empezaron a realizar una serie de actividades con el objetivo de fomentar el desarrollo de los HAC. Entre estas actividades cabe destacar la publicación “State of the Art of RILEM Technical Committee 174-SCC” editado por Skarendahl y Petersson [82]. Este libro hace una recopilación sobre los trabajos realizados hasta ese momento donde se plantean conceptos relacionados con la reología, la capacidad de paso, la trabajabilidad, resistencia a la segregación, los tipos de finos o las propuestas de dosificación, y sus evoluciones, así como los métodos de ensayos más utilizados.

## -PANORAMA CIENTÍFICO-

En 1996, la conferencia realizada por Okamura, en la Convención del ACI, en Nueva Orleans, fomentó el interés por el HAC en Norteamérica. En septiembre de 1999 se realizó el primer congreso internacional sobre los HAC en Estocolmo, contando con la participación de delegados de 13 países, con Japón y Suecia como mayores colaboradores. Los principales temas analizados estaban relacionados con los materiales, la dosificación, las propiedades y principalmente con las aplicaciones de los HAC.

Dos años más tarde, en el segundo congreso internacional (RILEM) realizado en Tokio, se pudo observar un gran aumento del interés y de la utilización de los HAC. Más de un 25% de los trabajos presentados estaban relacionados con aplicaciones en construcciones civiles y de edificación.

En agosto de 2003, tuvo lugar en Islandia el tercer congreso internacional (RILEM), en él se puso de manifiesto la creciente tendencia a la utilización de los HAC además de una clara preocupación sobre el comportamiento del hormigón, su reología y sus propiedades mecánicas.

Finalmente en el último congreso RILEM realizado en Chicago en el 2005 se pudo observar que el desarrollo y la utilización del HAC siguen una tendencia creciente.

En Europa, en 1997, varias empresas y universidades dieron inicio al proyecto “BriteEuram BE96 – 3801 - Rational Production and Improved Working Environment Through Using Self Compacting Concrete”. Dicho

proyecto tenía como principales objetivos desarrollar la tecnología para la fabricación de los HAC e introducir esta tecnología en la producción, transporte y ejecución a gran escala.

Finalizado en el año de 2000 este proyecto generó un documento bastante completo que aporta información sobre distintos aspectos del hormigón, en estado fresco y endurecido. Además, en Europa, se formaron comisiones para establecer parámetros fijos para los HAC entre ellas se destaca la comisión europea conocida como GROWTH Project –GR 2-2000-30024 con participación de Alemania, Suecia, Holanda, Inglaterra, Dinamarca, Islandia, Francia y Bélgica. Sus objetivos se orientan hacia la normalización de los HAC identificando sus principales características, de manera que se pueda reproducir el mismo hormigón en distintos países.

Asimismo ya existen varias guías como la “The European guidelines for Self- Compacting Concrete; Specification, Production and Use” preparada por el “Self-Compacting Concrete European Group” fundado en enero del 2004. La “Betons Auto-Plaçants; Recommandations provisoires”, preparada por la “Association Française de Génie Civil” en el 2000. La “Self-Compacting Concrete, Recommendations for Use” Report N° 10 de la Swedish Concrete Association’s Comité, 2002. La “Guía Práctica para la Utilización del Hormigón Autocompactante” del Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA), 2005. O la “Self-Consolidating

Concrete (ACI237R-07) presentado por el American Concrete Institute en el 2007.

Estos documentos presentan información general acerca de los autocompactantes y son bastante útiles para las empresas o investigadores que están empezando a tomar contacto con los HAC. En Particular, la guía Europea presenta un alto nivel de detalles en cuanto a dosificación, ensayos y clasificación del hormigón en función de sus propiedades en estado fresco.

En España, AENOR ha adaptado las normas de ensayos para caracterizar el comportamiento de los HAC en estado fresco. Además, la actualmente publicada instrucción Española de Hormigón Estructural (EHE-08) [77] incluye un anejo específico para la utilización de los HAC, Anejo 17.

En este trabajo se empleará para conocer mejor su comportamiento en sí y ampliar los conocimientos en dicho material. Además que será un elemento más restrictivo y agresivo que los hormigones tradicionales puesto que se garantiza una mayor interfase entre el laminado y el hormigón y favorecer un mayor ataque del mismo sobre las probetas fabricadas con esta nueva resina de viniléster con segmentación uretano.

### **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:

– Caracterización mecánica y térmica de los compuestos de resina viniléster-uretano reforzada con tejido de fibra de vidrio y curados a diferentes ciclos de temperatura de curado para optimizar el proceso productivo de fabricación del composite.

– Estudiar el efecto de la degradación por inmersión prolongada en medios químicos de carácter alcalino, sobre materiales compuestos de resinas de viniléster-uretano reforzados con fibra de vidrio, simulando ambientes habituales de exposición procedentes del exudado de hormigón.

– Estudio de la durabilidad del composite en términos de resistencia a la deslaminación en Modo II y cizalla interlaminar, así como posible degradación del polímero para condiciones severas de exposición dentro del sector de la construcción (ambiente alcalino del hormigón).

## -PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN-

Para ello, se contempla realizar tres tipos de ensayos mecánicos que nos cualifiquen los materiales compuestos a estudiar y que nos darán idea de sus características dúctiles y resistentes. Éstos son:

- Flexión. 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,  $\tau$ )

- Fractura interlaminar en modo II (End Notched Flexural - ENF). Nos cuantificará la tenacidad a fractura en modo II por determinación de la tasa de relajación de la energía por deformación (SERR-II o  $G_{IIc}$ ).

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

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Aplicable para el análisis fractográfico de las muestras ensayadas en el modo II.

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Proporcionará los valores de temperatura de transición vítrea,  $T_G$ , y de entalpía de curado,  $\Delta H$ .



## -PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN-

– Análisis termo-gravimétrico (TGA). 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 diez etapas, a saber:

1.- 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 los experimentos. Se ejecutan algunos ensayos de prueba iniciales que corroboren el estado de la máquina y la validez de los útiles a emplear.

2.- Sobre la base de los resultados de la fase inicial, 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

## -PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN-

son 3 laminados para cada ciclo de curado estudiado y 4 más para cada ensayo de durabilidad y el blanco como elemento de comparación base. Es decir, un total de 7 laminados. De los cuales se realizarán los ensayos ya mencionados.

3.- 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.

4.- Aplicación de los diferentes ciclos de curado en función de los diferentes experimentales a efectuar a los laminados fabricados.

5.- Obtención de las diferentes probetas a utilizar en cada experimental sí como de las tipologías de las mismas para cada ensayo.

6.- Preparación de la solución alcalina necesaria para sumergir las probetas durante 8 horas, 24 horas, 4 días, 7 días, 28 días, tiempos tras los cuales se procederá a ensayos.

7.- Dosificación y fabricación del hormigón a utilizar en este trabajo de acuerdo a las directrices de la instrucción EHE-08 (Anejo 17), en cuanto a las recomendaciones de fabricación de hormigón autocompactante. Se embeben probetas en el hormigón para posteriormente extraerlas,

## -PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN-

ensayarlas y obtener resultados a 7 días, 28 días y 1 año, según lo citado en el apartado 2.10 “días clave de adquisición de resistencia del hormigón”.

8.- Realización de todos los ensayos de caracterización que se han descrito anteriormente y que se explican con mayor profusión en el Capítulo 4 de este trabajo.

9.- Una vez analizados los resultados obtenidos sobre los parámetros resistentes, físico-químicos y fractográficos del material, se procederá a su interpretación, estableciendo una relación entre los parámetros de entrada, cambios en los componentes del material compuesto y evolución de las propiedades del material.

10.- Por último, se presentará el trabajo experimental con las conclusiones más relevantes, de acuerdo al formato tradicional de una memoria de tesis y futuras líneas de investigación.

### **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

## -PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN-

de varios factores, y de entre ellos, el grado de curado o polimerización de la resina.

Por ello en este trabajo se ha estudiado la influencia de modificar los ciclos de curado y postcurado en aras de intentar reducir las horas necesarias para conformar el laminado final, intentando cuadrar todo el ciclo en períodos de jornadas laborables inferiores al día de trabajo. Esto pretende suponer una reducción en horas necesaria para intentar ser más competitivos en plazos de ejecución. Para ello se ha intentado utilizar la temperatura de post curado como acelerador de los procesos de reticulación de la resina, forzando a la misma hasta su temperatura máxima (ver apartado 4.1.2).

El curado del laminado 1 estipula el ciclo de acuerdo a la recomendación del fabricante: 24 h desde el inicio de elaboración + 3 horas de postcurado (3 h a 100 °C). En el laminado 2 se reduce a 14 h + 6 horas de postcurado (3 h a 70 °C más 3 h a 100 °C); mientras que en el laminado 3 se desarrolla durante 14 h + 5 horas de etapa postcurado (3 h a 70 °C más 2 h a 140 °C).

### **3.2.2. LA DEGRADACIÓN DEL COMPOSITE.**

Puesto que muchas veces, las reacciones de polimerización no terminan de completarse, cualquier tratamiento térmico o ambiente de exposición posterior puede producir un efecto inicial positivo en la polimerización de la resina ayudando a la reticulación del estireno y al entrecruzamiento del

## -PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN-

viniléster. Por contra, un ambiente de temperatura elevado también puede generar un envejecimiento térmico del material.

Puesto que este trabajo pretende evaluar las aptitudes de la resina viniléster-uretano para su utilización en elementos de construcción puede ser uno de los factores más importantes, comprobar su compatibilidad con el hormigón y cualquier exudado de naturaleza alcalina del mismo en la modificación de las propiedades de la resina o del composite. Puesto que la fibra de vidrio E, una fibra estándar y económica, puede llegar a ser atacada por el álcali del hormigón, se comprobará la capacidad protectora de la resina como matriz del composite objeto de estudio. Por ello, los puntos 6 y 7 mencionados en el programa experimental se hacen necesarios.

-PROGRAMA EXPERIMENTAL-

## **4. PROGRAMA EXPERIMENTAL.**

### **4.1. MATERIAL BASE.**

#### **4.1.1. RESINA UTILIZADA.**

La resina para este estudio ha sido suministrada por cortesía de DSM-Basf. Es del tipo Viniléster- Bisfenol A-Uretano (VU), disuelta en estireno, el que también actúa como agente reticulador; y denominada comercialmente ATLAC-580. El grupo vinil-éster está formado por la unión del bisfenol A (BPA) al ácido metacrílico, mientras que la extensión de cadena del uretano conecta los 2 grupos terminales viniléster a través de su unión a la molécula de BPA. Se aúna así una resistencia química excepcional con una destacada combinación de resistencia al calor y flexibilidad. También se caracteriza por una muy buena procesabilidad y características de curado. Es resistente a la mayoría de soluciones acuosas de sales ácidas y alcalinas. Presenta una resistencia destacable especialmente contra los medios alcalinos y el agua caliente.

Puede ser usada en todos los métodos de producción, pero está especialmente indicada para los métodos de enrollamiento, centrifugación y proyección simultánea de fibra y resina. La adición extra de estireno conduce a viscosidades apropiadas para las técnicas de moldeo de resinas por inyección. Además presenta propiedades excelentes de impregnación y desaireado. Produce menos espuma cuando se añaden peróxidos

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

conduciendo a menores niveles de inhibición por aire, dando así lugar a curados sin mordiente.

Debido a la incorporación de grupos uretano, puede ser fácilmente tixotropada, mostrando así mismo una mejor compatibilidad con refuerzos de fibra de aramida. Tiene además una baja exotermia durante el curado, permitiendo de este modo fabricar laminados gruesos.

Las características propias de esta resina vienen dadas por las siguientes tablas proporcionadas por el fabricante, teniendo en cuenta que todas las propiedades están medidas a 20 °C excepto aquéllas especificadas. En ellas, las muestras han sido curadas durante 24 h a temperatura ambiente, seguido de un postcurado durante 3 h a 100 °C. Refuerzo de mat de fibra de vidrio usado OCF M 710 o Vetrotex M 113 (450 g/m<sup>2</sup>).

*Tabla 4.1. Especificaciones del producto en el momento de entrega*

| Propiedad                | Intervalo | Unidad   | TM   |
|--------------------------|-----------|----------|------|
| Viscosidad, 23°C         | 400 - 500 | mPa.s    | 2013 |
| Contenido en sólidos, IR | 52 - 54   | %        | 2033 |
| Aspecto                  | Turbio    | -        | 2265 |
| Contenido de agua        | 600       | ppm      | 2350 |
| Índice de acidez         | 5 - 7     | mg KOH/g | 2401 |
| Tiempo de gel            | 33 - 43   | minutos  | 2625 |
| Tiempo hasta T.max.      | 46 - 61   | minutos  | 2625 |
| Temperatura máxima       | 110 - 135 | °C       | 2625 |
| Color                    | amarillo  | -        | 4073 |

### **Observaciones**

Viscosidad: 23°C, Physica, sp z2, 100 s<sup>-1</sup>

Tiempo de gel: 2.5g NL49P+1.0g NL63-10P+1.0g But M-50

*Tabla 4.2. Propiedades de la resina líquida*



**-PROGRAMA EXPERIMENTAL-**

| Propiedad  | Valor | Unidad            | TM   |
|--|-------|-------------------|------|
| Densidad, 23°C                                   | 1074  | kg/m <sup>3</sup> | 2160 |
| Punto de inflamación                             | 33    | °C                | 2800 |
| Estabilidad, sin peróxidos, en la oscuridad 25°C | 6     | meses             | -    |

*Tabla 4.3. Propiedades de la resina no cargada*

| Propiedad                              | Valor | Unidad            | TM        |
|--|-------|-------------------|-----------|
| Densidad, 20°C                         | 1110  | kg/m <sup>3</sup> | -         |
| Resistencia a la tracción              | 83    | Mpa               | ISO 527-2 |
| Módulo de elasticidad (tracción)       | 3.5   | Gpa               | ISO 527-2 |
| Alargamiento a la rotura               | 4.2   | %                 | ISO 527-2 |
| Resistencia a la flexión               | 153   | Mpa               | ISO 178   |
| Módulo de elasticidad (flexión)        | 3.6   | Gpa               | ISO 178   |
| Resistencia al impacto - sin corte     | 15    | kJ/m <sup>2</sup> | ISO 179   |
| Estabilidad dimensional al calor (HDT) | 115   | °C                | ISO 75-A  |
| Temperatura de transición vítrea (Tg)  | 132   | °C                | DIN 53445 |
| Dureza                                 | 40    | Barcol            | 2604      |

*Tabla 4.4. Propiedades de la resina cargada*

| Propiedad                             | Valor               | Unidad            | TM         |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------|------------|
| Contenido fibra vidrio                | 30                  | %                 | -          |
| Densidad                              | 1320                | kg/m <sup>3</sup> | -          |
| Resistencia a la tracción             | 105                 | Mpa               | ISO 527-2  |
| Módulo de elasticidad (tracción)      | 7.4                 | Gpa               | ISO 527-2  |
| Resistencia a la flexión              | 160                 | Mpa               | ISO 178    |
| Módulo de elasticidad (flexión)       | 6.8                 | Gpa               | ISO 178    |
| Resistencia al impacto - sin corte    | 115                 | kJ/m <sup>2</sup> | ISO 179    |
| Temperatura de transición vítrea (Tg) | 132                 | °C                | DIN 53445  |
| Coefficiente de dilatación lineal     | 30x10 <sup>-6</sup> | C-1               | ASTM D 696 |
| Conductividad térmica                 | 0.21                | W/m.K             | DIN 52612  |

#### **4.1.2. CATALIZADORES Y PROMOTORES.**

Los peróxidos orgánicos se utilizan en las reacciones de curado de resinas de poliéster insaturado. Durante su descomposición generan radicales libres que inician el proceso de polimerización de la resina. Estos peróxidos se denominan habitualmente catalizadores, pero no lo son en un sentido estricto, a causa de que se consumen durante la polimerización. Es del conocimiento general que las porciones residuales de los radicales libres provenientes de los peróxidos aparecen en el retículo del termoestable formado. Es por esto que quizás sería más correcto llamarles iniciadores.

Existen múltiples peróxidos que se pueden utilizar en la iniciación de la polimerización de las resinas termoestables. Si bien el precio puede ser un factor determinante en la elección del iniciador, son factores más importantes la facilidad de manejo y mezclado, la temperatura y tiempo del proceso, y la reactividad. Desde un punto de vista práctico, los peróxidos que poseen elevada energía de activación se descomponen en un intervalo de temperaturas más limitado o proporcionan un mayor número de radicales libres que los que tienen baja energía de activación. Si lo que se requiere es una descomposición lenta y gradual son necesarios peróxidos con baja energía de activación.

Aunque la actividad de un peróxido puede modificarse de forma importante con un promotor, el tiempo de vida media y la energía de activación son parámetros importantes en la elección del peróxido. Los más

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

recurridos para el curado de resinas termoestables son: el peróxido de metil-etil-cetona, el de ciclo-hexanona, algunos hidro-peróxidos y el de benzoilo, que es el más ampliamente utilizado.

Existen toda una serie de sustancias, llamadas activadores o promotores, que activan la descomposición de un peróxido dispersado en la resina de poliéster a temperaturas inferiores a las que tiene lugar su descomposición normal. Así es posible realizar polimerizaciones a temperatura ambiente, muy útil en determinadas aplicaciones. Los promotores reducen a los peróxidos, formándose los radicales libres necesarios para inicio de la polimerización.

Para los peróxidos de cetona se utilizan normalmente como promotores sales de cobalto: octoato de cobalto y naftenato de cobalto. Con los peróxidos de diacilo aminas terciarias: N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina.

### **4.1.3. ESPECIFICACIONES DE AGENTES DE CURADO Y CATALIZADOR.**

Para este trabajo se ha realizado la polimerización mediante peróxido de metil-etil-cetona como catalizador, y la sal de cobalto del ácido 2-etil-hexanóico disuelta en un solvente adecuado, adquiridos a la empresa distribuidora Glasspol Composites. Representan un avance importante frente a los “históricos” linoleatos, talatos y naftenatos, y otros derivados de ácidos sintéticos debido a sensibles ventajas de color, olor, estabilidad, viscosidad y

precio. El peróxido se añade en una proporción del 2% en volumen respecto al de la resina. Se dispersa por agitación. Seguidamente se añade el octoato de cobalto en una proporción volumétrica 0,2% también respecto de la resina. De la misma forma, se dispersa por agitación manual con varilla de vidrio.

## **4.2. FIBRA UTILIZADA.**

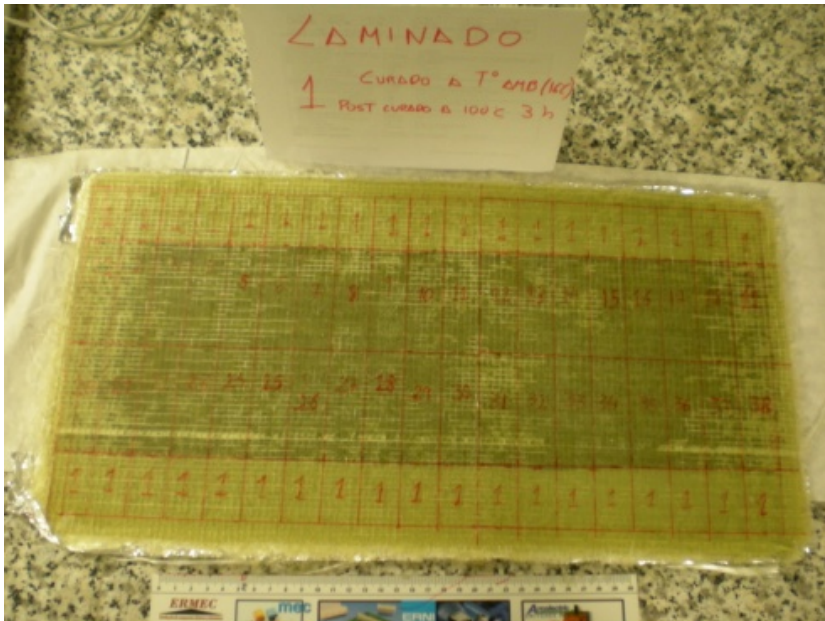
La fibra utilizada ha sido un tejido bidireccional de fibra de vidrio tipo E, Figura 4.1, proporcionada por la empresa  $\Gamma$ -Tensor. Una de las capas contiene mazos de fibra larga en la dirección  $0^\circ$ , la subsiguiente en la dirección  $90^\circ$ , por debajo de ésta, en la dirección  $0^\circ$ , una capa ligera de fibra entrelazada a modo de mat. El contenido de fibra es  $780 \text{ g/m}^2$ , equilibrado en cada dirección (50%-50%), del que hay que descontar  $40 \text{ g/m}^2$  para la fibra entrelazada.



*Figura 4.1. Tejido de fibra de vidrio multidireccional. Ampliación: fibras a  $0^\circ$  (primer plano),  $90^\circ$  (horizontal) y fibras cortas tipo mat (fondo).*

### 4.3. FABRICACIÓN DEL LAMINADO.

El método de procesamiento del composite se realizará mediante moldeo por contacto a mano (hand lay-up). Las resinas se impregnan a mano sobre las fibras que vienen dispuesta según un tejido multidireccional 2D. Esto se lleva a cabo mediante rodillos rotatorios para forzar a la resina a entrar entre los mazos de fibras.



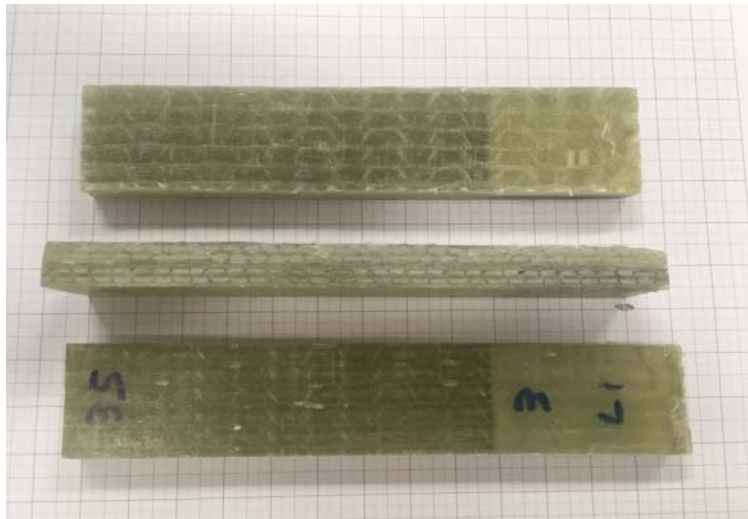
*Figura 4.2. Laminado compuesto elaborado y marcado del despiece que se realizará para obtener las probetas.*

Los laminados compuestos se han fabricado con 4 capas 0/90/mat del tejido seleccionado, según una configuración  $(0/90/mat//mat/90/0)_{2S}$ . Al mismo tiempo se coloca una banda de film de aluminio de espesor  $40 \mu\text{m}$  y longitud entre 50 y 60 mm. De esta forma, se introduce en el material una

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

pregrieta artificial de aproximadamente 40 mm de longitud, que servirá como iniciadora del agrietamiento interlaminar, como se aprecia en la Figura 4.3.

La pregrieta se ubica simétricamente, de forma que se sitúa en un plano que separa 2 láminas de 0°. Por tanto la distribución de capas queda de la siguiente manera: 0/90/mat/mat/90/0-pregrieta-0/90/mat/mat/90/0. Las probetas obtenidas según el despiece diseñado son de dimensiones 110 mm (longitud), 25 mm (anchura) y 8 mm (espesor).



*Figura 4.3 Vista general de las probetas a utilizar para ensayo modo II.*

Como ventajas de este proceso productivo tenemos que: está ampliamente utilizado para piezas de todo tipo y tamaño, es muy sencillo, de bajo coste en cuanto a herramientas, existe un amplio abanico de

suministradores y tipos de materiales constitutivos, aplicable a contenidos de fibra más elevados y de mayor longitud.

Aparecen como inconvenientes: la calidad del laminado, depende en gran medida de las habilidades de los operarios a lo largo de las distintas etapas; la posibilidad de incorporación de excesivas cantidades de vacíos o huecos en laminados de bajo contenido en resina, consideraciones sanitarias y de seguridad de las resinas por efecto de evaporación del estireno, la baja viscosidad de las resinas para ser manejables también afecta a sus propiedades térmicas y mecánicas debido a la necesidad de mayores niveles del diluyente entrecruzador estireno

#### **4.4. SISTEMA DE CURADO.**

Para nuestro estudio, se realizaron tres tipos de laminados distintos en cuanto a su temperatura de curado final, con una variación de temperatura de postcurado  $\pm 2$  °C. Respecto a los materiales y proporciones ya comentados, todos poseen los mismos porcentajes. En la tabla 4.5, quedan reflejadas las principales características de cada uno de los laminados estudiados en este proyecto.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

*Tabla 4.5. Ciclo de curado para los laminados elaborados*

| <b>Laminado</b> | <b>Curado</b> | <b>Postcurado</b>           |
|-----------------|---------------|-----------------------------|
| 1               | 24 h a 16 °C  | 3 h a 100 °C                |
| 2               | 14 h a 16 °C  | 3 h a 70 °C<br>3 h a 100 °C |
| 3               | 14 h a 16 °C  | 3 h a 70 °C<br>2 h a 140 °C |

El laminado 1 correspondería a las especificaciones del fabricante de la resina. Los laminados 2 y 3 reflejan elaboraciones con una reducción de tiempo de procesado y polimerización del laminado en un menor tiempo, reduciendo la fabricación al menor tiempo posible.

### **4.5. ENSAYOS MECANICOS.**

#### **4.5.1 ENSAYO DE CIZALLA INTERLAMINAR.**

El ensayo de cizalladura interlaminar se lleva a cabo mediante máquina universal de ensayos, bajo la modalidad de ensayo según norma ASTM-D2344. Consiste en realizar una flexión a tres puntos, donde los rodillos de apoyo inferior son de 3 mm de radio. El rodillo superior, de 5 mm de radio, transmite la fuerza a velocidad constante de 1 mm/min. La separación entre



## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

los apoyos viene dada por el espesor (h) de la pieza: 4 veces éste según norma.

Las dimensiones de las probetas también dependen del espesor: la longitud total es 6 veces el espesor mientras que la anchura es 2 veces el espesor. La resistencia a cizalla interlaminar se calcula de la ecuación:

$$\tau = 0,75 \times \frac{F}{b \times h} \quad (\text{Ec 4.1})$$

Donde F es la fuerza máxima aplicada expresada en N, b la anchura en mm, h el espesor en mm, siendo el resultado  $\tau$  la resistencia a cizalla interlaminar en MPa.

### **4.5.2 ENSAYOS FRACTURA MODO II.**

#### **4.5.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LA PROBETA.**

La geometría utilizada para realizar los ensayos de fractura en modo II ha sido la planteada por Carlsson et al [61] y se basa, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 4.4, en un ensayo a flexión a tres puntos en el que la grieta interlaminar preexistente es forzada a propagarse por los esfuerzos cortantes que aparecen en las dos superficies de la grieta. Estos cortantes se generan cuando se carga la probeta y aparece un movimiento relativo entre ambas superficies de la grieta, causando la propagación de ésta en modo II.

-PROGRAMA EXPERIMENTAL-

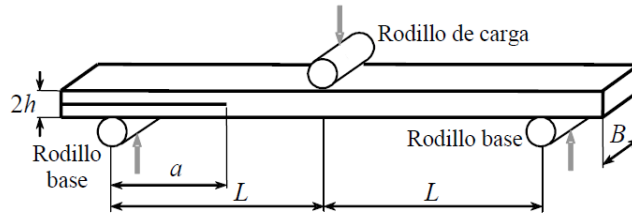


Figura 4.4. Esquema del ensayo End Notched Flexure (ENF)[61]

Este ensayo suele utilizarse para materiales compuestos con refuerzo en forma de fibra larga y orientada, habitualmente unidireccional y en la dirección longitudinal de la probeta. A partir de los resultados del ensayo se obtiene el valor de la tenacidad de la fractura para la iniciación de grietas interlaminares por cortante (Modo II) o tasa de relajación de energía:  $G_{IIc}$ .

Las dimensiones de las probetas para dichos ensayos, de acuerdo a la imagen anterior, para poder realizar todos los ensayos planteados quedaron de la siguiente forma:

Tabla 4.6 Dimensiones nominales de las probetas de fractura.

| Parámetro                  | Dimensión (mm) |
|----------------------------|----------------|
| Espesor $2h$               | 8              |
| Longitud de pregrieta $a$  | 20             |
| Longitud entre apoyos $2L$ | 80             |
| Anchura $B$                | 24             |

#### 4.5.2.2 PROTOCOLO ESIS.

De acuerdo con el protocolo ESIS, la probeta de material compuesto debe ser sometida a un proceso de calibración experimental de la flexibilidad para distintas longitudes de grieta antes de proceder al ensayo de fractura. Este proceso se debe llevar a cabo mediante un ciclo de carga y descarga de la probeta durante el cual se recopilan los valores de carga y desplazamiento registrados por la máquina universal de ensayos para cada longitud de grieta. Según el protocolo elaborado en el seno del proyecto, y para asegurar que con la carga aplicada no se sobrepasa la zona lineal, la carga máxima a aplicar debe ser menor que  $P_{lim}$

$$P_{lim} = \frac{B\sqrt{G_{IIc}Eh^3}}{40} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde  $G_{IIc}$  corresponde a un valor estimado de la tenacidad de fractura por cortante del material; B corresponde a la anchura de la probeta; h es el semi espesor de la probeta y E es el módulo de rigidez a flexión.

Se debe poner especial atención en asegurar la correcta alineación de la probeta con el utillaje durante el ensayo de fractura, y en situar el frente de grieta, a 20 mm del rodillo de apoyo. En ese caso la longitud de pre-grieta será  $a = 20$  mm. Esta dimensión y la longitud de apoyo difieren de la descrita en bibliografía: 25 y 100 mm respectivamente; pero se conserva la relación  $a/L$ . Como ya se ha comentado en el capítulo 3, se las probetas

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

obtenidas obedecen a las dimensiones presentadas en la tabla 4.8 por razones de tamaño del tejido de refuerzo.

La correcta situación del frente de grieta respecto al rodillo de apoyo se debe asegurar mediante la calibración experimental de la flexibilidad y un proceso iterativo de carga y descarga en la zona lineal. Una vez situada la probeta en la posición correcta, se inicia el movimiento descendente del rodillo de carga a una velocidad de 1 mm/min a la vez que se almacenan los valores de carga y desplazamiento. El inicio de la propagación de la grieta corresponde al punto donde se da una disminución súbita de la carga aplicada, si bien, siguiendo una práctica habitual en el sector aeronáutico para este tipo de ensayos, es aconsejable mantener el movimiento descendente del rodillo de carga hasta la detención del crecimiento de grieta y el repunte lineal de la curva carga/desplazamiento. A partir de este momento se invierte el movimiento del rodillo de carga hasta descargar completamente la probeta. Mediante un nuevo ciclo de carga/descarga en la zona lineal elástica y la calibración experimental de la flexibilidad se determina la longitud final de grieta.

Para el análisis de resultados y obtención de la tenacidad a la fractura por cortante  $G_{IIC}$ , primero se debe representar para cada probeta la curva de la variación de la flexibilidad experimental respecto a la longitud de grieta  $a^3$ . Este cálculo permite tanto la correcta colocación de la probeta en el utillaje como la estimación experimental de la longitud final de grieta. Asimismo, también es necesario representar para cada probeta ensayada a fractura la

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

curva carga-desplazamiento identificando los puntos de no-linealidad ( $P^{nl}$ ), carga máxima ( $P^{max}$ ), y 5% de incremento de la flexibilidad ( $P^{5\%}$ ), tal y como se representa en la Figura. 4.5.

De acuerdo con el protocolo elaborado y las recomendaciones ESIS, el cálculo de  $G_{IIc}$  debe realizarse para los tres puntos descritos en la Figura 4.5. No obstante, en el marco del presente trabajo se ha observado que la determinación experimental del punto de no-linealidad responde a una apreciación subjetiva muy dependiente de la magnificación a la que se observe la gráfica en la proximidad de dicho punto. En algunas muestras, debido a extremada rigidez de las mismas, no se ha podido conseguir ese valor  $P^{5\%}$ . En consecuencia, sólo se tuvo en cuenta el punto de carga máxima ( $P^{max}$ ), claramente fuera de la zona no lineal.

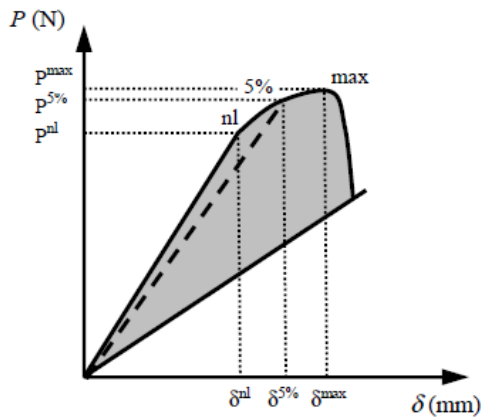


Figura. 4.5. Esquema de curva carga-desplazamiento [83]

#### 4.5.2.3 CALIBRACIÓN DE LA FLEXIBILIDAD.

El siguiente paso consiste en calibrar la flexibilidad de la probeta. Para ello se sitúa la probeta en el dispositivo de flexión de tal forma que la línea que señala el frente de la grieta esté alineada con uno de los cilindros de apoyo.

Se carga y descarga la probeta en régimen elástico con objeto de medir su flexibilidad  $C$ , definida como el cociente entre el desplazamiento o deflexión  $\delta$  de la probeta y la carga o fuerza  $P$  aplicada. Esta operación se repite para distintas longitudes de grieta ( $a$ ): 10, 15, 20, 25, y 30 mm. La flexibilidad de la probeta en función de la longitud de grieta  $a$  se expresa como:

$$C=C_0 + ma^3 \quad (\text{Ec. 4.3})$$

El parámetro  $m$  de la ecuación 4.3 se determina ajustando los puntos obtenidos representados en la Figura 4.6 mediante una regresión lineal por mínimos cuadrados. La pendiente de ésta será el parámetro  $m$  buscado, mientras que  $C_0$  ordenada en el origen representa la flexibilidad de la probeta sin grieta ( $a = 0$ ).

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

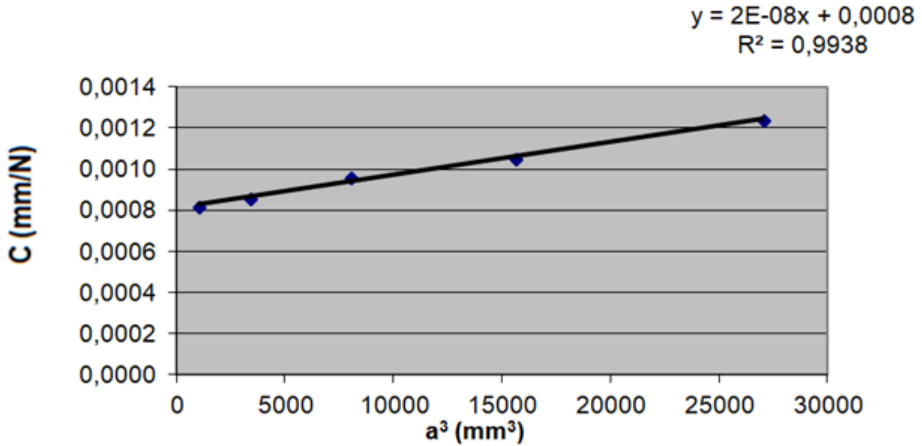


Figura 4.6 Cálculo de flexibilidad.

### 4.5.2.4. CÁLCULO DE TENACIDAD A FRACTURA.

Los valores de tenacidad a fractura en modo II o por cortante a flexión  $G_{IIc}$  se determinan a partir de los parámetros anteriores por el siguiente procedimiento de cálculo:

Calibración experimental de la flexibilidad.

Según este método los valores de tenacidad a fractura se calculan mediante la expresión Ec 4.4:

$$G_{IIc}^{ec} = \frac{3ma^2 p^2}{2B} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde  $m$  es la pendiente de la recta de regresión de la calibración de la flexibilidad  $a$  la longitud de la grieta, cuyo valor en nuestro caso es 20 mm,  $p$  es la carga máxima expresada en Newtons y  $B$  el ancho de la probeta

ensayada expresada en mm. Según varios autores, [61] se observa que los métodos basados en teoría de vigas producen mayor variabilidad, mientras que el método con menor dispersión es el basado en la calibración experimental de la flexibilidad. Por ello, en este trabajo nos hemos centrado en la calibración experimental.

#### **4.5.2.5. PROTOCOLO ASTM D-7905.**

La velocidad del ensayo bajo este protocolo es 1.6 mm/min. Antes de proceder a la calibración se debe de realizar una rotura completa para evaluar si se trabaja a un 50% de la fuerza de rotura o a 90 N (el valor que sea menor). Aclarado este punto, se procede a la calibración de la flexibilidad del material. Se simplifica el ensayo en tiempo ejecutándolo para 3 longitudes de grieta, a saber: 20, 30, y 40 mm respectivamente. Los parámetros a obtener son los mismos que con el protocolo ESIS, aunque en la norma se designan de la siguiente forma. (Ec. 4.5)

$$C = A + m a^3 \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Posteriormente, la probeta se lleva a rotura para una longitud de grieta de 30 mm. Con ello, se presenta el denominado candidato a ser el parámetro  $G_{IIC}$  o candidato a la tenacidad (GQ), donde su obtención es la misma que en la ecuación 4.4. Se denomina candidato porque previo a validar si ese valor es el parámetro característico, se debe de comprobar los denominados porcentajes de GQ, donde se relacionan los valores en la flexibilidad con



longitud de grieta 20 y 40, respecto la de 30, que es la que se realiza en ensayo a rotura.

$$\%GQ_j = 100(P_j a_j)^2 / (P_{max} a_o)^2 ; j = 1,2 \quad (\text{Ec. 4.6})$$

La ecuación 4.6 nos dirá si el candidato es apto, para ello GQ para 20 y 40 mm debe estar entre un 15% y un 35%. En caso contrario, se debe de cambiar la fuerza de calibración e iniciar otra vez el procedimiento.

#### **4.5.2.6. COMPARATIVA PROTOCOLO ESIS VS ASTM D-7905.**

Durante el transcurso de la elaboración de esta tesis, aparece esta nueva normativa para la obtención de la tasa de liberación de energía por cizalladura interlaminar  $G_{IIc}$ . Hasta ese momento no se había conseguido consensuar un protocolo de ensayo adecuado, debido a la gran variabilidad de la dispersión de resultados que siempre había inducido este ensayo y ante la publicación de la norma, nos vimos en la tesitura de comprobar este nuevo procedimiento. Por ello, tras el inicio de los experimentales iniciales sobre la influencia del curado y visto que había un laminado que nos daba peores propiedades y disponíamos de probetas para evaluar este apartado, utilizamos las probetas sobrantes del laminado 2 (Ambiente/14h + 70 °C/3h + 100 °C/3h), para realizar una comparativa entre el protocolo ESIS y este nuevo, desarrollado en la norma ASTM D-7905. Además para comprobar la influencia del espesor de nuestros laminados (8 mm), realizamos esa misma comparativa con probetas de fibra de carbono de 2 mm de espesor, para así

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

determinar la idoneidad de seguir con el protocolo ESIS o abordar este trabajo desde el amparo de la nueva norma.

Una vez analizados los valores de tenacidad a la fractura en modo II del laminado 2 (Ambiente/14h + 70 °C/3h + 100 °C/3h), se puede comprobar que en los laminados de alto espesor como es nuestro caso, valores que deberían ser semejantes respecto al protocolo ESIS y el planteado por la ASTM-D7905 (Tabla 4.7), se manifiestan en valores de en torno a 3 veces más altos de diferencia entre ambos protocolos. La dispersión de resultados también evidencia la complicada caracterización de esta tipología de ensayo con respecto a otros. Y por ello, también se ha demorado tanto la aparición de una norma de ensayo para esta característica.

*Tabla 4.7. Tenacidad a fractura modo II del compuesto bajo los protocolos ESIS y ASTM*

| <b>Muestras de la Tesis</b> | <b>Protocolo</b> | <b>G<sub>IIC</sub> (kJ/m<sup>2</sup>)</b> |
|-----------------------------|------------------|---|
| Promedio                    | ASTM             | 4,87                                      |
| Desviación normal           |                  | 1,90                                      |
| Promedio                    | ESIS             | 1,64                                      |
| Desviación normal           |                  | 0,19                                      |

Para comprobar si el espesor del composite era el causante de la dispersión de los resultados obtenidos en la comparativa, se elaboró un nuevo laminado compuesto tipo epoxi-fibra de carbono, denominado HexPly®F593, de curado modificado a 177 °C, para aplicaciones de tejidos

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

y cintas de carbono que proporciona excelentes propiedades resistentes al composite, de configuración simétrica a  $0^\circ$ , y consiguiendo un laminado de espesor de  $2.0 \pm 0.2$  mm.

*Tabla 4.8. Tenacidad a fractura modo II del compuesto epoxi carbono bajo los protocolos ESIS y ASTM*

| <b>Muestra Epoxi-Carbono</b> | <b>Protocolo</b> | <b><math>G_{IIc}</math> (kJ/m<sup>2</sup>)</b> |
|------------------------------|------------------|--|
| Promedio                     | ASTM             | 0,91   |
| Desviación normal            |                  | 0,16   |
| Promedio                     | ESIS             | 0,90   |
| Desviación normal            |                  | 0,49   |

Tras su conformado y posterior curado, se realizó la misma comparativa bajo ambos protocolos de ensayo (Tabla 4.10). Se obtienen valores relativamente semejantes. Puesto que ambos procesos se nutren de la misma ciencia y de los trabajos de Davidson, Clarsson y otros autores (como se ha comentado en el estado del arte). Se obtienen valores relativamente semejantes, teniendo siempre presente el valor de dispersión de un material composite fabricado a mano, si bien es cierto que a mayores espesores, los fenómenos de deslizamientos entre todas las capas genera una mayor dispersión condicionando valores más dispersos entre sí.

En resumen, para materiales de espesores relativamente pequeños, ambos protocolos son semejantes, mientras que si vamos ya a espesores más

importantes, como es nuestro caso esta relación se pierde. Llegando a valores superiores al triple de lo que marca el protocolo ESIS.

Por tanto, se continuaron los ensayos de caracterización de la tasa de liberación de energía por cizalladura interlaminar en modo II, con el protocolo ESIS, viendo que el espesor de nuestras probetas arrojaba una gran dispersión de resultados debido a dicho espesor.

#### **4.5.3 ENSAYO DE FLEXIÓN.**

El ensayo de flexión se lleva a cabo mediante máquina universal de ensayos, bajo la modalidad de ensayo según norma UNE EN ISO 14125. Consiste en realizar una flexión a tres puntos, donde los rodillos de apoyo inferior son de 5 mm de radio. El rodillo superior, de 5 mm de radio, transmite la fuerza a velocidad constante de 1 mm/min. La separación entre los apoyos será de 80 mm. La resistencia a flexión se calcula de la ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (\text{Ec 4.7})$$

Donde F es la fuerza máxima aplicada expresada en N, L la longitud entre apoyos en mm, b la anchura en mm, h el espesor en mm, siendo el resultado  $\sigma_f$  la resistencia a flexión (R) en MPa.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

Para la medición del módulo de flexión, se calculan las flechas  $s'$  y  $s''$  que correspondan a los valores dados de deformación en flexión  $ef' = 0,0005$  y  $ef'' = 0,0025$  y a partir de la ecuación 4.8

$$E_f = \frac{L^3}{4bh^3} \left( \frac{\Delta F}{\Delta s} \right) \quad (\text{Ec } 4.8)$$

donde:  $E_f$  es el módulo de elasticidad de flexión, expresado en mega pascales (MPa),  $\Delta s$  es la diferencia de las flechas entre  $s''$  y  $s'$ ,  $\Delta F$  es la diferencia entre la carga  $F''$  y la carga  $F'$  en  $s''$  y  $s'$  respectivamente

### **4.6. ENSAYOS FÍSICOS.**

#### **4.6.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.**

La determinación de la densidad de cada compuesto se ha realizado mediante el protocolo normativo ASTM D 792, 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 4.9:

$$\rho_c = \frac{0,9975 \cdot m_c}{m_c + m_w - m_H} \quad (\text{Ec. } 4.9)$$

Siendo  $\rho_c$  la densidad del compuesto ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m_c$  la masa de muestra en seco,  $m_w$  la masa de la muestra sumergida, y 0,9975 el coeficiente corrector de la densidad del agua al realizar la determinación a 23 °C. Los resultados

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

sobre el promedio de 4 muestras por laminado tomadas al azar se muestran en la tabla 4.9. No existe una notable diferencia entre ellas, y por tanto puede asumirse una homogeneidad aceptable.

*Tabla 4.9. Densidad de los diferentes laminados.*

| Laminado | $\rho_C$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|-------------------------------|
| S*       | 1,32                          |
| 1        | 1,66± 0,02                    |
| 2        | 1,65± 0,03                    |
| 3        | 1,70± 0,02                    |

S\*: mat de fibra vidrio de 30% en volumen, dato del suministrador

### **4.6.2. 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, 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 250 °C, 1 hora a 450 °C y 1 ½ hora a 550 °C. El cálculo porcentual del peso de fibra % $m_F$  se efectúa de acuerdo a la ecuación:

$$\%m_F = \frac{m_F}{m_C} 100 \quad (\text{Ec. 4.10})$$

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, de la ecuación 4.11:

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

$$\%V_F = \frac{m_F \cdot \rho_C}{\rho_F \cdot m_C} 100 \quad (\text{Ec. 4.11})$$

El resultado promedio de las 4 muestras sobre las que se había determinado la densidad se presenta en la tabla 4.10.

*Tabla 4.10. Contenido medio de fibra de los laminados.*

| Laminado | M <sub>f</sub> (%) | V <sub>f</sub> (%) |
|----------|--------------------|--------------------|
|          | en peso            | en volumen         |
| 1        | 62,1               | 40,5               |
| 2        | 61,9               | 40,2               |
| 3        | 62,4               | 41,6               |

### **4.6.3. DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD.**

La porosidad propia en los composites elaborados por contacto a mano puede determinarse mediante el procedimiento propuesto en la norma ASTM D 2734. Conocidos el contenido en peso de resina y fibra, %*m<sub>R</sub>* y %*m<sub>F</sub>*, la densidad del compuesto, la fibra y la resina,  $\rho_C$ ,  $\rho_F$  y  $\rho_R$ , se determina la porosidad porcentual en volumen %*V<sub>A</sub>* como:

$$\%V_A = 100 - \rho_C \left( \frac{\%m_R}{\rho_R} - \frac{\%m_F}{\rho_F} \right) \quad (\text{Ec. 4.12})$$

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

Las densidades de la fibra y la resina son respectivamente 2,54 y 1,20 g/cm<sup>3</sup>. Los valores de porosidad obtenidos, mostrados en la tabla 4.11 son muy similares y poco dispersos. Por tanto, puede aceptarse que la manufactura ha resultado homogénea.

*Tabla 4.11. Porosidad de los laminados.*

| Laminado | V <sub>A</sub> (%) |
|----------|--------------------|
| 1        | 6,4                |
| 2        | 5,9                |
| 3        | 7,4                |

### **4.7. CALORIMETRÍA.**

La transición vítrea es un fenómeno característico del comportamiento térmico de las sustancias amorfas. Para temperaturas inferiores a la de transición vítrea (T<sub>G</sub>), el material se encuentra en un estado vítreo, a menudo muy frágil. Por encima de esta temperatura, el material pasa a un estado viscoelástico de aspecto gomoso. En el estado vítreo no existe movilidad segmental y únicamente pueden existir movimientos vibracionales parecidos a los existentes en materiales cristalinos, mientras que en el estado viscoelástico las cadenas pueden moverse.



## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la herramienta que vamos a utilizar para cuantificar este parámetro. Muchos autores han utilizado el DSC para la medición de la transición vítrea [84-87]. En esta técnica se mide el cambio que experimenta la capacidad calorífica de la muestra cuando, por calentamiento o enfriamiento de ésta, el material alcanza la temperatura de transición vítrea. En ausencia de procesos endotérmicos o exotérmicos, la señal calorimétrica es directamente proporcional a la capacidad calorífica, por lo que la  $T_G$  puede determinarse a partir del cambio brusco que experimenta la señal calorimétrica, tal como se muestra en la Figura 4.7 bajo los criterios de la Internacional Confederation of Thermal Analysis (I.C.T.A.) según Riesen y Wyden, [85].

La capacidad calorífica a presión constante  $C_p$  es proporcional al flujo de calor. Si existen reacciones que se solapan con el fenómeno de la transición vítrea, entonces es necesario hacer dos barridos dinámicos. En el primer barrido, el proceso reactivo puede enmascarar la  $T_G$ , mientras que en el segundo ya no hay proceso reactivo y puede determinarse la transición vítrea. Junto con la transición vítrea puede existir el fenómeno de relajación. Cuando el material permanece mucho tiempo por debajo de la temperatura de transición vítrea, las macromoléculas pueden ordenarse lentamente tendiendo el sistema a un estado más estable de mínima energía [88]. El fenómeno es reversible y el material puede volver a la situación inicial si al material se le entrega la energía que ha perdido durante el proceso de relajación.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

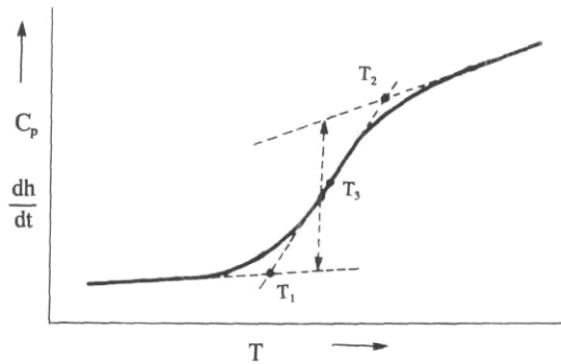


Figura. 4.7 Curva de DSC durante la transición vítrea.[88]

Existen, dentro de los calorímetros diferenciales de barrido, dos posibles versiones, los que funcionan por flujo de calor y los que funcionan por compensación de potencia. En la presente tesis, cuando se habla de DSC, se hace referencia a calorímetros por flujo de calor.

En esta técnica se mide el flujo de calor entre la muestra de trabajo y una de referencia. Las células que contienen la muestra y la referencia están equipadas con un sensor para la medida de la temperatura, y una resistencia para calentamiento. La resistencia mantiene la muestra y la referencia a la temperatura programada. Las temperaturas instantáneas de la muestra y de la referencia se comparan continuamente con el valor programado.

El sistema trabaja de manera que la energía suministrada en cada momento a la muestra ( $Q_M$ ) y a la referencia ( $Q_R$ ) es función de la diferencia de temperaturas, entre la muestra y la referencia y la temperatura programada. La diferencia de energía  $Q_M - Q_R$  para mantener la muestra y la

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

referencia a la temperatura programada es el flujo de calor. Se representa en el termograma como función de la temperatura o del tiempo. Cuando tiene lugar una reacción química en la muestra, se obtiene un termograma en forma de pico. El área de este pico representa el cambio de entalpía que tiene lugar durante el proceso reactivo.

El flujo de calor será directamente proporcional a la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia, e inversamente proporcional a la resistencia térmica. Los aspectos teóricos relacionados con el cálculo del flujo de calor (señal calorimétrica) y el funcionamiento de la célula y el horno, difieren en su complejidad, según las simplificaciones o suposiciones que se hagan. Una descripción precisa de los mismos puede encontrarse en las referencias[84 y 89].

El equipo utilizado en esta tesis ha sido un Calorímetro Diferencial de Barrido de la marca DIAMOND DSC, del tipo compensación de potencia. Se han seguido la norma UNE-EN ISO 11357, partes 1 a la 3. Tipo de cápsula: aluminio. Calibración simple con patrones de referencia: In (15,17 mg), Sn (15,57 mg), y Zn (19,34 mg); todos ellos de pureza 99,99998%. Gas de purga: N<sub>2</sub> de pureza 99,998% y caudal 50 ml/min. Acondicionamiento muestra: 24 horas a  $23 \pm 2$  °C y HR  $50 \pm 5$  % HR.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-



*Figura 4.8. Equipo de DSC.*

Según norma UNE-EN ISO 291-2008, se ha procedido a realizar dos calentamientos. El primero de 20 °C a 300 °C, velocidad 10 °C/min, mantener 5 minutos a la isoterma 300 °C, y enfriamiento a 30 °C/min hasta 20 °C. El segundo calentamiento parte de 20 °C hasta llegar a 300 °C, a una velocidad 30 °C/min.

La determinación de  $T_G$  se realiza tanto a partir del primer calentamiento como del segundo. También se determina  $\Delta H_c$  (entalpía de curado) a partir del primer calentamiento. Con la obtención de  $T_G$  en el primer barrido ( $T_{G1}$ ) y la  $T_G$  en el segundo barrido ( $T_{G2}$ ), podremos encontrar diferencias significativas entre los laminados objeto de esta tesis, en lo referente a la existencia de un curado residual, si existe una diferencia significativa entre ambas  $T_G$  así como en su correlación con otras técnicas térmicas o de

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

identificación, que se comentan más adelante e incluso con las propiedades mecánicas (ver Figura 4.9).

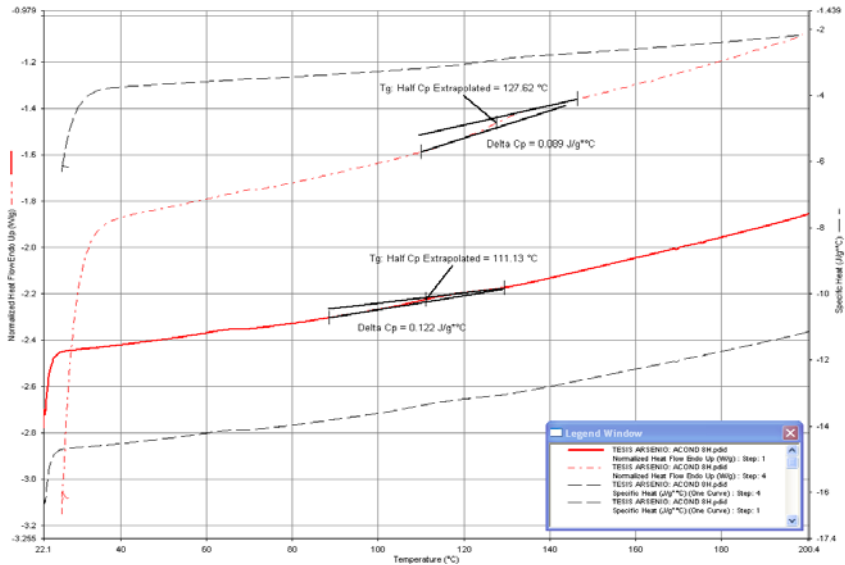


Figura 4.9. Análisis por DSC de una de las muestras analizadas (8h en solución alcalina a 50°C).

## 4.8. TERMOGRAVIMETRÍA.

Estas muestras también se analizan mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando un equipo de la marca TGA QIR5000 TA INSTRUMENTS, Figura 4.10.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-



Figura 4.10. Equipo de TGA.

El análisis se realizó según norma según norma UNE-EN ISO 11358-2015, con una rampa de temperatura aplicada de 10 °C/min desde 25 °C a 800 °C, en atmósfera de N<sub>2</sub>. Los registros de temperaturas se asisten además de una curva derivada, Figura 4.11.

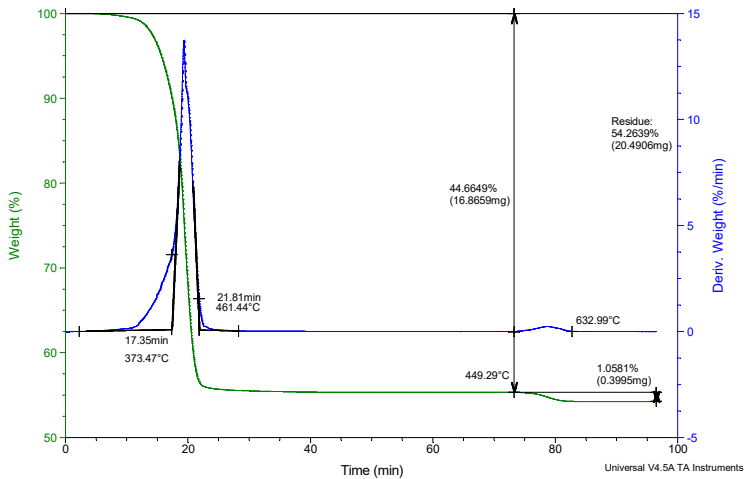


Figura 4.11. Registro TGA. Muestra curada según especificaciones fabricante, no expuesta.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

En general, en una curva TGA de un polímero se pueden diferenciar las siguientes zonas:

- Una primera zona a temperaturas inferiores a 300 °C, en la que se encuentran polímeros de cadenas más cortas, así como también las sustancias más volátiles como puede ser agua, aceites, aditivos, plastificantes, etc. A la que denominaremos On Set 1 (%).

- Una segunda zona en la que se encuentran las sustancias de volatilidad media, característica del polímero principal. A la que denominaremos On Set 2 (%).

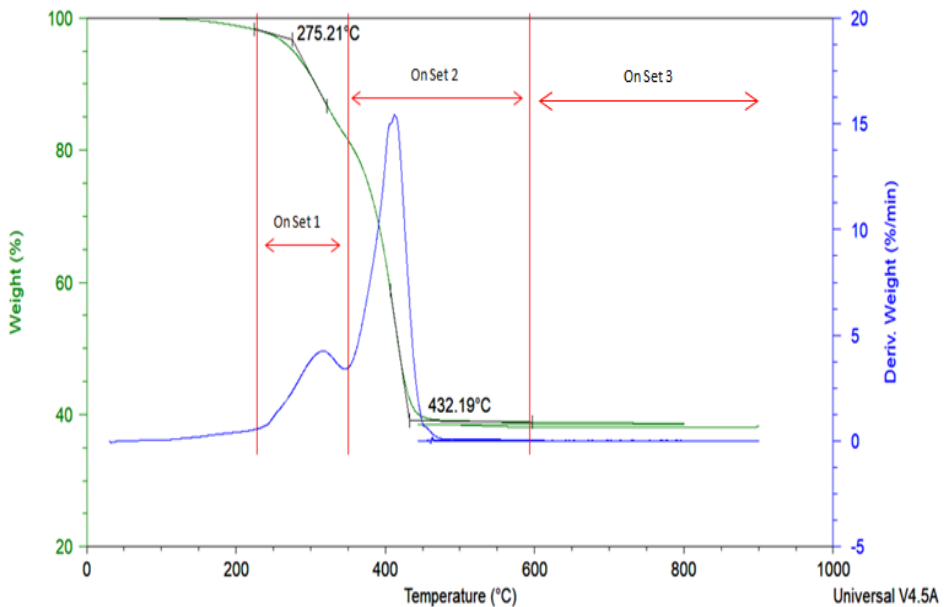
- Una tercera zona en la que se encuentran las sustancias que necesitan oxidarse para descomponer. Esta zona se encuentra por encima de los 650 °C, y es necesario un cambio de atmósfera de nitrógeno a aire/oxígeno para que tenga lugar la reacción, On Set 3 (%). No suele tener mucha importancia para nuestro estudio.

Para unificar los resultados de todas las lecturas, procederemos a pasar a valores relativos normalizados cada uno de los resultados, teniendo en cuenta estos 3 On Sets como un 100%.

Comentar que con esta técnica seremos capaces de detectar moléculas de mayor o menor peso molecular, así como procesos de lixiviación donde se

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

producen pérdidas de las cadenas poliméricas más cortas o de menor fuerza intermolecular o hidrólisis donde se generan corte de cadenas a cadenas más cortas. Para ello se realizará análisis sobre las gráficas, realizando dos On Sets concretamente, asociados a los puntos más representativos (Figura 4.12) para comparar todas las muestras sometidas a los diferentes ciclos de exposición para poder determinar si han habido fenomenología asociada a una lixiviación o a una hidrólisis, en paralelo a los porcentajes normalizados ya comentados.



*Figura 4.12. Zonas On Set analizadas tras ensayo TGA en cada muestra tras exposiciones.*



## **4.9. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.**

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800-10  $\text{cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR): 12800-4000  $\text{cm}^{-1}$ , IR medio: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ; IR lejano: 400-10  $\text{cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales, aunque desde la década de los 80 la utilización del NIR ha experimentado un innegable auge. El NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra.

Por lo que respecta al IR medio, existen espectrofotómetros comerciales desde 1940, aunque los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FTIR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

Para la caracterización espectroscópica se ha empleado un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier FT-IR Nicolet 6700. Se realizan además 32 barridos (reflexión). La región de trabajo en infrarrojo del equipo va desde 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figura 4.13. Equipo FTIR utilizado.*

A partir de polvo de resina obtenido de los compuestos se han preparado las pastillas con bromuro potásico (KBr), sinterizándolo posteriormente en frío en una prensa hidráulica para obtener una pastilla transparente. Esta técnica es la más utilizada en sólidos [90], debido a que el KBr no presenta bandas propias de IR.

La absorción de agua o  $\text{CO}_2$  del ambiente se elimina mediante la realización de un blanco antes del ensayo que se resta al espectro obtenido

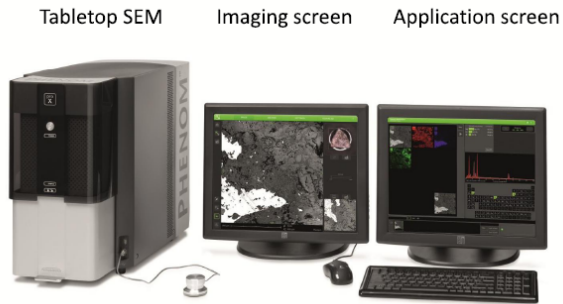
## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

de la muestra analizada. Con esta técnica se pretenden corroborar los resultados obtenidos a través de las propiedades mecánicas y térmicas. Para ello, se realizará un estudio de la variación de los grupos funcionales que mayor información pueden darnos. Para ello se estudiarán diferentes rango de bandas, las bandas de C-H aromático a  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$  (suponiendo que este grupo funcional particular no se ve afectado por las condiciones de exposición en este estudio) al igual que lo estudiado por Chin et al. (10) que será el encargado de regular y normalizar los ensayos realizados. Las bandas de carbonilo que se moverán ( $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ ) y cambiarán si se hidroliza el éster pues los ácidos salen al lado pero no en la misma posición, e incluso los enlaces OH procedentes de los grupos alifáticos en la zona de  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  que si se produjese descenso en ese rango sería síntoma de procesos de lixiviación. Al mismo tiempo se estudiará si existe un aumento en la intensidad de la banda a  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$  [91], asociado a un proceso de hidrólisis por rotura de los enlaces de ésteres aromáticos

### **4.10. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.**

Se ha realizado un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies de fractura de las muestras ensayadas a modo II. Se ha utilizado un modelo de Microscopio Electrónico de sobremesa Phenom ProX (Figura 4.14).

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-



*Figura. 4.14. Imagen del Microscopio electrónico de barrido*

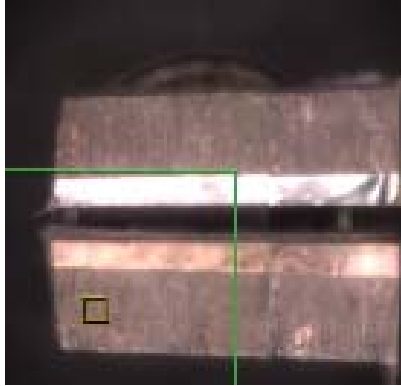
Las muestras se someten previamente a un proceso de limpieza. Se limpia la superficie con etanol en un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Se seca al aire y se sopla la superficie con aire comprimido. Por último, se aplica una fina película conductora de oro para asegurar la continuidad eléctrica. Se coloca sobre un porta muestras que ha sido cubierto con una base autoadhesiva conductora. A continuación, se recubre con oro mediante la técnica de “sputter coating”. La Figura 4.15 muestra el equipo utilizado.



*Figura. 4.15. Imagen del equipo de deposición de oro, porta muestra y colocación en el SEM.*

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

Las imágenes se adquieren desde el microscopio, se procesan digitalmente por ordenador. Las muestras se preparan cortando de la probeta fracturada, porciones cuadradas de 14x14 mm aproximadamente, Figura 4.16, a partir del final del inserto y siempre en la dirección del avance de grieta.



*Figura. 4.16. Muestra ya preparada (vista desde dentro del SEM).*

### **4.11. CURADO DEL COMPUESTO Y EXPOSICION TÉRMICA.**

La exposición de las probetas se ha llevado a cabo en una estufa, Raypa DO-150, con control de temperatura  $\pm 1$  °C figura 4.17, que también ha servido para inferir el tratamiento de curado y postcurado. La temperatura de exposición de las probetas embebidas en disolución alcalina ha sido de 50 °C, simulando condiciones de calor en verano en zonas calurosas del sur de Europa.



*Figura 4.17. Estufa RDO-150 para postcurado.*

#### **4.12. EMISIÓN ACÚSTICA.**

La emisión acústica en esta investigación sucede debido a un proceso mecánico que acompaña a la prueba de la medida de la adherencia fibra matriz por el ensayo de cizalladura interlaminar en modo II. Con ello se quiere discriminar sucesos que corresponden a agrietamientos puntuales, internos o externos de la probeta, del colapso masivo por desestabilización de grieta y avance de la misma, es decir, por deslaminación.

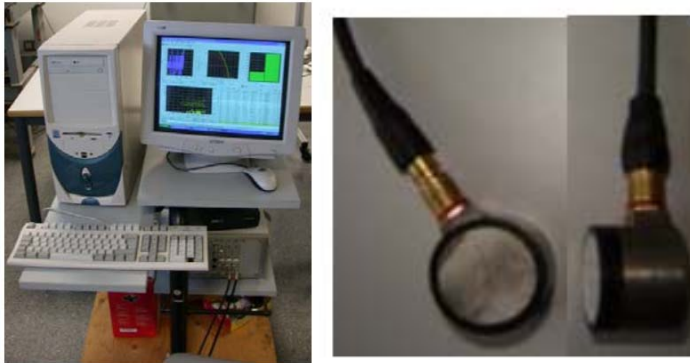
El equipo de emisión acústica (EA) está conformado por un sistema de control con un software Vallen Acoustic Emisión Suite de la compañía Vallen Systeme que permite la adquisición y visualización de datos a través del sistema multicanal AMSY-5. El módulo de adquisición por EA, viene configurado por 2 sensores piezo-eléctricos resonantes a 150 KHz

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

conectado cada uno a su respectivo amplificador de ganancia (34 dB), que a su vez conectan con otros 2 canales del módulo. El límite inferior de detección es 40 dB. Tiempo de rearme: 3,2 ms. Tiempo de discriminación: 400  $\mu$ s. Las Figuras 4.18 y 4.19 nos muestran los elementos principales del equipamiento para EA.



*Figura 4.18. Módulo de EA (Izquierda) y Amplificadores (derecha).*



*Figura 4.19. Equipo de emisión acústica (izquierda) y sensores piezo-Eléctricos(derecha).*

En este apartado reflejaremos los resultados obtenidos en la monitorización de varias probetas a través de la emisión acústica durante el proceso de obtención de la tasa de liberación de energía  $G_{II}$  utilizadas en el

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

anterior experimental. En primer lugar, cabe mencionar que debido al carácter más tenaz que el de otras resinas termoestables de viniléster en la inmensa mayoría de los ensayos realizados no se han presentado valores de descenso y carga en el diagrama tensión deformación, salvo algunos de los que se van a comentar a continuación. Esto es bueno desde el punto de vista de la adherencia fibra-matriz y como por ello sus propiedades mecánicas son relativamente altas respecto a otros estudios ya mencionados en el apartado anterior (posiblemente por disponer del segmento uretano frente a las tradicionales bisfenol A). Respecto a los valores registrados a través de emisión acústica, Valea et al. [72] constatan que por encima de los 90 dB no se generan roturas de fibras, si bien es cierto que el umbral de este composite respecto a posibles fallos en la matriz se encuentran por encima de los 50 dB.

En la figuras 4.20 y 4.21 se representan conjuntamente el registro fuerza-flecha del ensayo de fractura, la amplitud multiplicada por 10 de cada evento de E.A., y la energía de los mismos, así como su acumulado a lo largo de los distintos instantes del ensayo. Remarcar que no se producen roturas significativas al inicio del ensayo. La deslaminación se produce alcanzados valores de 103 (unidades arbitrarias) en el acumulado de energía y una gran cantidad de eventos con amplitudes superiores entre 55 y 95 dB. Esta fenomenología de EA coincide con el instante de máxima carga soportada antes del colapso interlaminar de la muestra.



-PROGRAMA EXPERIMENTAL-

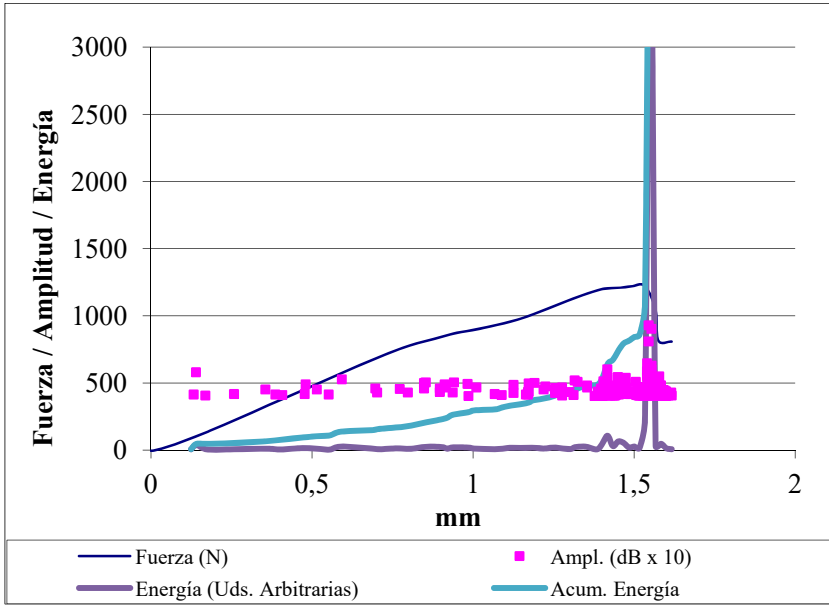


Figura 4.20. Correlación de datos obtenidos por E.A, para la probeta L3VP02

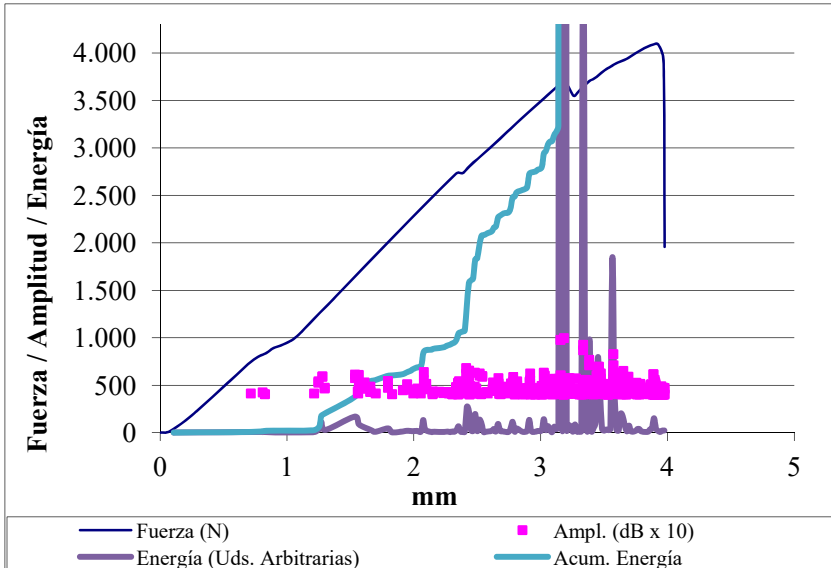
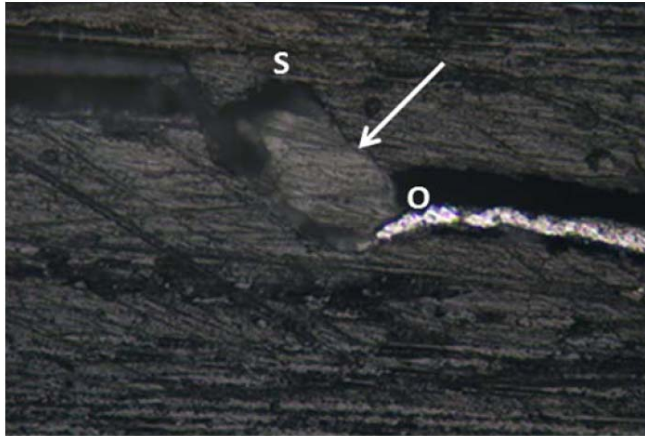


Figura 4.21. Correlación de datos obtenidos por E.A, para la probeta L3VP03

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

Durante la aplicación de la carga a flexión en probetas con la fisura artificial, suele aparecer una alteración de la linealidad de la fuerza frente a la deflexión entre 700 y 1000 N. Esto lo interpretamos como un escalón de cedencia relacionada con la rotura de la "bolsa de resina" en punta de la grieta artificial o inserto (Figura 4.22).



*Figura 4.22. Inicio de la grieta a través de la bolsa de resina. X100 aumentos*

En dicha figura, la flecha indica la trayectoria desde la punta del inserto aspecto brillante (punto O), hasta acomodarse y estabilizarse junto a las fibras de vidrio orientadas longitudinalmente (punto S). La posición de la grieta hasta estabilizarse es en dirección horizontal aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , mientras que su trayectoria recorrida 600  $\mu\text{m}$ . Los eventos aislados de baja amplitud y energía antes de llegar a 1 kN coinciden con el acomodo local y sucesivo de la grieta en la bolsa de resina hasta que todo el frente está bloqueado entre las dos capas de fibras orientadas a  $0^\circ$ .

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

En términos generales, el módulo de elasticidad en flexión en las dos zonas: la inicial en la que el material no sufre alteración y la posterior a la rotura de la bolsa de resina en el fondo del inserto, en el que se produce una extensión de baja cuantía y estabilización de la grieta; es aproximadamente del mismo valor.

Aun siendo aproximadamente la misma pendiente, la dificultad que entraña poder medir con fiabilidad y precisión la dimensión de la nueva grieta "a" después de esta ligera propagación inicial al superar la tensión umbral es muy compleja. Algunos investigadores [92,93] han desarrollado correcciones y métodos de ensayos que pretenden evitar la influencia de la grieta efectiva en el ensayo, desarrollando nuevas ecuaciones de cumplimiento y de tasa de liberación de energía que incorporan efectos de cizalladura, deformación local y rotación de flexión.

### **4.13. HORMIGÓN AUTOCOMPACTANTE.**

Como se pudo observar en el estado del arte, los hormigones autocompactantes HAC están compuestos básicamente de los mismos materiales utilizados para fabricar un hormigón tradicional, pero con mayor cantidad de cemento. Cada vez se utiliza más por sus ventajas comentadas en el capítulo 2.11. Para la presente investigación, se ha optado por usar este tipo de hormigón que está muy extendido en obra civil y de edificación.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

El HAC fue fabricado en hormigonera planetaria de eje vertical, de capacidad máxima 70 litros. A continuación, se presentan los materiales utilizados para elaborar HAC en el que embeber las probetas de material compuesto y establecer el grado de afectación del mismo por exposición a un medio con exudación alcalina.

### **4.13.1. CEMENTO.**

En este trabajo se utilizó el tipo de cemento CEM I-52.5 R de la marca Lafarge, de características expuestas en la tabla 4.12, según especificación de norma UNE-EN 197-1:2000. Se utilizó este cemento por la alta pureza en clínker. Para consolidar el hormigón, el cemento se mezcla con agua proveniente de la red de agua potable de Valencia.

*Tabla 4.12. Propiedades del cemento referenciado*

| <b>Componentes</b>                     |              |
|--|--------------|
| Clínker                                | 95 a 100 %   |
| Componentes adicionales                | 0 a 5 %      |
| <b>Características químicas</b>        |              |
| Pérdida por Calcinación (P.P.C.)       | ≤ 5,0 %      |
| Residuo insoluble (R.I.)               | ≤ 5,0 %      |
| Anhidrido Sulfúrico (SO <sub>3</sub> ) | ≤ 4,0 %      |
| Cloruros (Cl)                          | ≤ 0,1 %      |
| <b>Características físicas</b>         |              |
| Principio de fraguado                  | ≥ 45 minutos |
| Expansión Le Chatelier                 | ≤ 10 mm      |
| <b>Resistencias a compresión</b>       |              |
| 2 días                                 | ≥ 30,0 MPa   |
| 28 días                                | ≥ 52,5 MPa   |

### 4.13.2. ÁRIDOS.

En general tampoco existen limitaciones en cuanto al tipo de los áridos a utilizar en la fabricación de un HAC por lo que a lo largo de este trabajo se decidió en primer lugar, usar los siguientes áridos: grava 0,5/12,5 proveniente de machaqueo, suministrada por Áridos Almela S.L., arena gruesa de cantera lavada 0/8 mm suministrada por Arenas y Gravas Sáez Monterde, arena fina de cantera lavada 0/4 mm suministrada por Cau Confort S.L. Se introdujo a modo de corrección un nuevo componente: arena de cantera extra suministrada lavada 0/4 mm distribuida por la empresa Los Carasoles. La Figura 4.23, representa los esqueletos granulares de los áridos mencionados en su relación tanto por cien pasa (%Pasa).

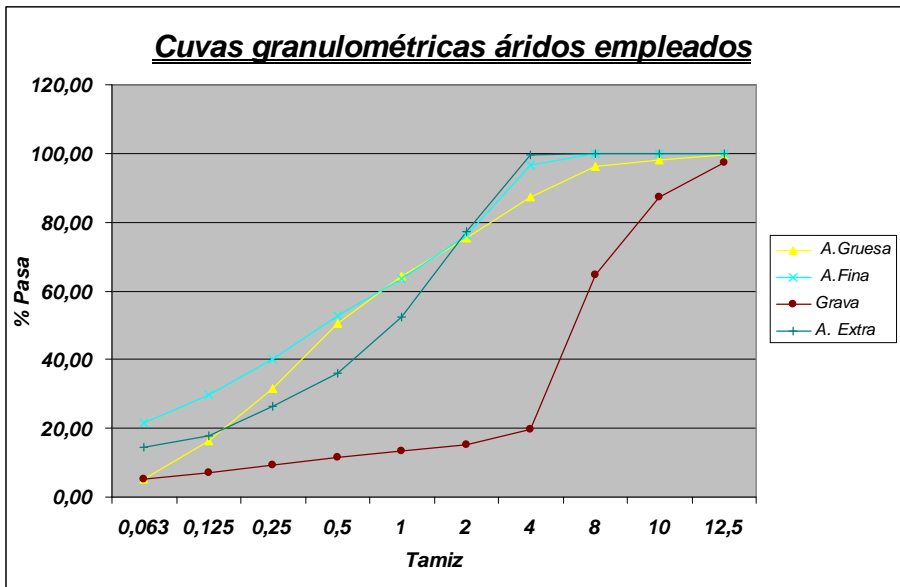


Figura 4.23. - Relación % Pasa de los áridos empleados

### **4.13.3. ADITIVOS.**

Los aditivos son materiales imprescindibles a la hora de dosificar un HAC. Los reductores de agua de alto rango (RAAR), conocidos como aditivos de 3ª generación aportan la fluidez necesaria al hormigón a la vez que permite una reducción en la relación agua/cemento (a/c). Así mismo, la dosificación de un HAC requiere cuidados especiales con respecto a los aditivos, ya que estos hormigones son muy sensibles y pequeñas variaciones en las cantidades o tipo de aditivo pueden cambiar apreciablemente el comportamiento del hormigón. El aditivo aplicado es el Sika Visco Crete-5920: Policarboxilato modificado en base acuosa, Densidad Aprox. 1,09 Kg/L, Contenido de sólidos 38% y pH Aprox. 5.

### **4.13.4. CARACTERIZACIÓN DEL HORMIGÓN HAC.**

#### **4.13.4.1. ESQUELETO GRANULAR.**

Tras realizar varias dosificaciones en seco de los distintos áridos comentados en el apartado 4.13.2 se llegó a la siguiente dosificación (Tabla 4.13). La relación entre el árido grueso y arena en esta dosificación es 0,66.

*Tabla 4.13. Muestra el porcentaje en peso de los distintos áridos, de la dosificación final.*

| <b>ÁRIDO</b> | <b>% de la mezcla</b> |
|--------------|-----------------------|
| Grava        | 40                    |
| Arena Fina   | 24                    |
| Arena Extra  | 36                    |

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

Se puede apreciar el exceso de fracciones granulométricas finas necesarias para la autocompactabilidad del HAC en la Figura 4.24. También se ha reducido el porcentaje de partículas de mayor tamaño que aportaba la arena gruesa empleada en la dosificación final, según las series de tamices de mayor diámetro representada en la misma figura.

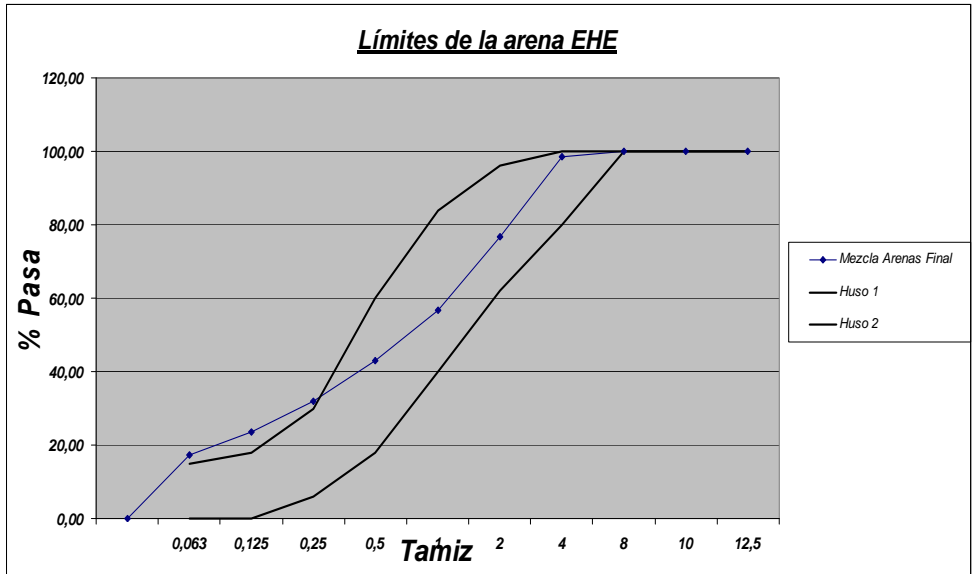


Figura 4.24. Curva granulométrica de la mezcla de arenas de la dosificación Final.

Paralelamente, en la Figura 4.25, la curva del esqueleto granular se encuentra más próxima a la curva de Bolomey que a la de Fuller. Se ha corregido la parte superior de la misma, si bien los husos más pequeños siguen quedándose a caballo entre ambas curvas. Ya que se ha tenido en cuenta como otro fino el cemento, como Bolomey realizó en sus estudios [94].

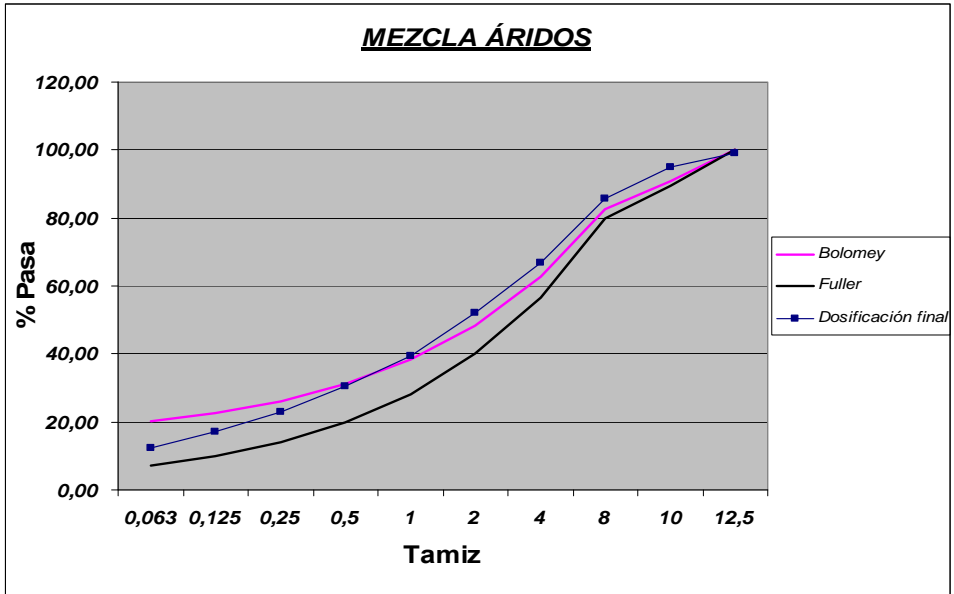


Figura 4.25. Curva granulométrica del esqueleto granular de la dosificación final.

#### 4.13.4.2. COMPOSICIÓN DE LA PASTA.

La cantidad de finos de tamaño mínimo de partícula 0,125 mm que intervienen en la composición del HAC final es  $309,26 \text{ Kg/m}^3$ , que junto al cemento suman  $684,26 \text{ Kg/m}^3$ , y por tanto dentro del rango recomendado en bibliografía. De lo anteriormente expuesto, se concluye además que la relación finos/cemento es 0,82, parámetro comprendido como válido según el método EFNARC [95].

Un factor a tener en cuenta también es la relación en volumen agua/finos. Debería estar entre 0,80 y 1,10, pero en nuestro caso resulta ser 1,16. Puesto que en nuestro caso, solamente es para embeber las probetas en él no es crítico, este parámetro supondría que tenemos un poco más de



## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

movilidad en la pasta, factor que puede sernos útil para conseguir en los primeros periodos de fraguado del hormigón autocompactante que entre más fácilmente y el contacto de la pasta cementante con los laminados sea más íntima.

La composición de esta nueva pasta, quedará definida por el ensayo del cono de Marsh [96], mediante las relaciones agua/cemento (a/c), superplastificante/cemento (sp/c) y finos/cemento (f/c). El ensayo del cono de Marsh es un procedimiento rápido y sencillo para evaluar la fluidez de pastas de cemento. Este ensayo es muy similar al descrito en la norma ASTM-C 939-87 para la verificación de la fluidez de morteros.

Se han ensayado distintas mezclas de aditivo y cemento hasta llegar a determinar la más idónea. El ensayo consiste en verter 1 litro de pasta en el cono de Marsh para determinar el tiempo (t) que tarda en fluir una cantidad de 0,5 L por la apertura inferior. Variando la relación sp/c se obtiene la curva  $\log(t)$ -sp/c. (Figura 4.24). A menor tiempo, mayor fluidez de la pasta.

Según Zerbino [97], el punto de saturación se entiende como la dosificación de superplastificante por encima de la cual, la fluidez no experimenta un significativo aumento.

## -PROGRAMA EXPERIMENTAL-

La determinación del punto de saturación, se define como la dosificación correspondiente a un ángulo interno de  $140 \pm 10^\circ$  en la curva  $\log(t)$ -sp/c, (Figura 4.26). Ese valor estaría en 0,4.

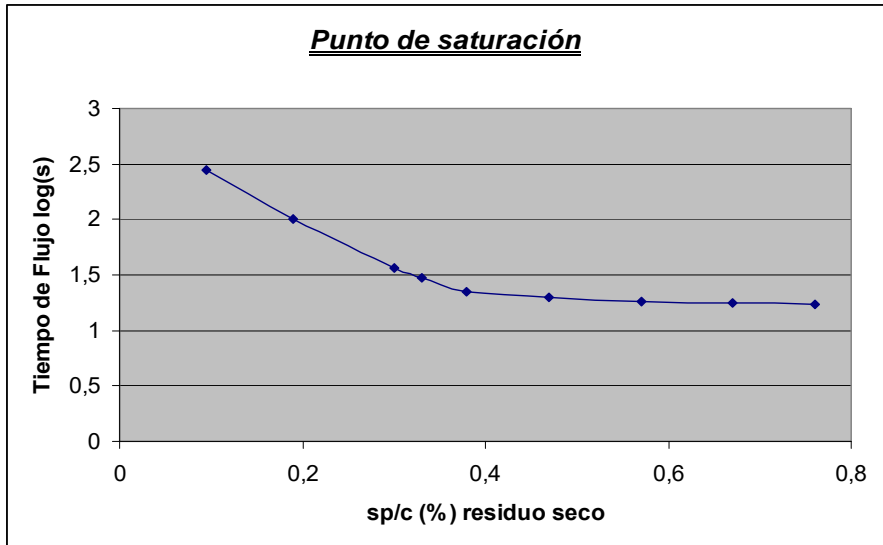


Figura 4.26. Representación del punto de saturación para distintas pastas

La temperatura del ensayo fue regulada a  $24 \pm 2$  °C., parámetro que es muy importante al estudiar la reología de las pastas de cemento. La relación agua/cemento de esta dosificación, se ha fijado en 0,45, el valor más bajo que permite la EHE 08, relación a/c para ambientes más agresivos para las armaduras y por tanto, necesidad de mayor cantidad de porlandita o agente básico que proteja las armaduras metálicas, para una adecuada durabilidad.

#### 4.13.4.3. CARACTERIZACIÓN DEL HAC.

Los datos obtenidos en la caracterización de la muestra final se presentan en la tabla 4.14. Las probetas ensayadas a rotura por compresión son de geometría cúbica: 100x100x100 (mm). Se multiplica su resistencia por 0,80 para corregir el efecto de la esbeltez.

Estos valores nos arrojan información que se ha fabricado un hormigón de alta resistencia (hormigones cuya resistencia característica supera los 50 MPa a 28 días de acondicionamiento) debido en parte a la alta cantidad de cemento utilizada y poca agua, factor muy interesante desde el punto de vista del estudio de durabilidad que se va a realizar a los laminados embebidos en él, ya que es un ambiente alcalino con altas concentraciones de porlandita en fases iniciales del fraguado, de los más restrictivos en edificación.

*Tabla 4.14. Caracterización integral del HAC.*

| <b>Caracterización Dosificación</b>      |                      |
|--|----------------------|
| Resistencia a compresión a 7 días (MPa)  |                      |
| <b>Valor medio</b>                       | <b>44,9± 0,3 MPa</b> |
| Resistencia a compresión a 28 días (MPa) |                      |
| <b>Valor medio</b>                       | <b>61,5± 0,4 MPa</b> |
| <b>Slump Flow</b>                        | <b>70 cm</b>         |
| <b>Caja en L</b>                         |                      |
| t <sub>20</sub> (s)                      | 1,10 s               |
| t <sub>40</sub> (s)                      | 2,75 s               |
| <b>h<sub>2</sub>/h<sub>1</sub></b>       | <b>0,83</b>          |

#### **4.14. SOLUCIÓN ALCALINA.**

A la hora de emular la exudación de los poros de hormigón y de acuerdo a las diferentes autores que se han estudiado, se optó por utilizar la disolución planteada por Coomasamy e Ip [20] pues según el trabajo de Vikrant (9) en la degradación de barras poliméricas era la disolución más agresiva que mayor pérdida de propiedades experimentaban sus muestras. La disolución planteada hasta condición de saturación es:



Con ella, se realizarán inmersiones en esta disolución de las probetas objeto de este trabajo a diferentes temperaturas, concretamente a temperatura ambiente ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y a  $50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 8 horas, 24 horas, 48 horas, 4 días (.96 h), 7 días (168h) y 28 días (672 h).

## **5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

Este capítulo plasma los datos obtenidos en los ensayos mecánicos de flexión, cizalladura interlaminar ILSS y tasa de liberación de energía por cizalla interlaminar en modo II. De la misma forma, expondremos los resultados del estudio fractográfico, calorimétrico, termogravimétrico y de infrarrojos, que ayudan a analizar los resultados obtenidos.

### **5.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CURADO.**

La temperatura de curado es un factor muy importante para el desarrollo de buenas propiedades mecánicas en la resina y subsidiariamente para el composite. La tabla 5.1 muestra como el módulo elástico E (14,5 GPa) y resistencia a flexión R (410 MPa) son superiores en el laminado postcurado a 100 °C durante 3 horas (laminado 1), realizado de acuerdo a las especificaciones del fabricante. De igual manera en cuanto a la resistencia a cizalla interlaminar  $\tau$  (34 MPa).

*Tabla 5.1. Influencia del ciclo de curado.*

| <b>Laminado</b>                        | <b>E (GPa)</b> | <b>R (MPa)</b> | <b><math>\tau</math> (MPa)</b> |
|--|----------------|----------------|--------------------------------|
| 1: Ambiente/24h + 100 °C/3h            | 14,5 ± 0,3     | 410 ± 39       | 34 ± 5                         |
| 2: Ambiente/14h + 70 °C/3h + 100 °C/3h | 11,5 ± 1,5     | 254 ± 40       | 18 ± 6                         |
| 3: Ambiente/14h + 70 °C/3h + 140 °C/2h | 13,9 ± 0,7     | 341 ± 70       | 33 ± 5                         |

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

El laminado 2 acorta el tiempo de elaboración, introduciendo una temperatura intermedia (70 °C) para evitar distorsiones y tensiones térmicas, pero el resultado no mejora las prestaciones del material en módulo, resistencia, y cizalladura (11,5 GPa, 254 MPa, 18 MPa). El laminado 3, en la misma línea que el 2, pero intensificando el curado en la última etapa a 140 °C, manifiesta buenas características en módulo (13,9 GPa) y cizalladura (33 MPa), aunque su resistencia se queda baja (341 MPa) respecto de las que se consiguen con la cédula de postcurado recomendada por el fabricante (laminado 1).

La determinación de la tasa de relajación de energía por deformación  $G_{IIc}$  (tabla 5.2) indica que tanto el laminado 1 (post curado recomendado) como el laminado 3 (postcurado final más energético) son igualmente resistentes al agrietamiento interlaminar por esfuerzos cortantes (3,1 y 3,2  $\text{kJ/m}^2$ ). El resultado es decepcionante en el laminado 2 (Ambiente/14h + 70 °C/3h + 100 °C/3h) con un valor de  $G_{IIc}$  1,8  $\text{kJ/m}^2$ .

*Tabla 5.2. Influencia del ciclo de curado.*

| <b>Laminado</b>                        | <b><math>G_{IIc}</math> (<math>\text{kJ/m}^2</math>)</b> |
|--|--|
| 1: Ambiente/24h + 100 °C/3h            | 3,1 ± 0,2  |
| 2: Ambiente/14h + 70 °C/3h + 100 °C/3h | 1,8 ± 0,4  |
| 3: Ambiente/14h + 70 °C/3h + 140 °C/2h | 3,2 ± 0,1  |

En términos relativos respecto de los resultados para el curado propuesto por el fabricante (laminado 1) se aprecia en la tabla 5.3 la importante merma

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

de propiedades al adelantar el post curado 10 horas, mientras que ese adelanto, con una etapa intermedia a 70 °C, e intensificación térmica final a 140 °C (laminado 3) apenas supone pérdidas en las propiedades estáticas (E y R). A tal punto que la resistencia a cizalladura y la tasa de relajación de energía ( $\tau$  y  $G_{IIc}$ ) no se ven afectadas. Así pues, el ciclo de curado del laminado 3 puede ser una alternativa interesante desde el punto de vista técnico-económico-productivo para composites en resina de viniléster-uretano (VU) reforzada con tejido 2D de alto gramaje en fibra de vidrio E, gracias a las buenas propiedades de esta novedosa resina respecto a las tradicionales bisfenol-A (BPA).

*Tabla 5.3. Pérdida relativa de propiedades %.*

| <b>Laminado</b>                        | <b><math>G_{IIc}</math></b> | <b>E</b> | <b>R</b> | <b><math>\tau</math></b> |
|--|-----------------------------|----------|----------|--------------------------|
| 2: Ambiente/14h + 70 °C/3h + 100 °C/3h | -42                         | -21      | -38      | -47                      |
| 3: Ambiente/14h + 70°C/3h + 140 °C/2h  | +3                          | -4       | -17      | -3                       |

La configuración de refuerzo del material compuesto objeto del estudio pertenece al grupo ortotrópico. La tabla 5.4 recoge características a flexión obtenidas de fuentes bibliográficas para contenido en fibra de vidrio alrededor de 35-40% (%VF) en resina viniléster de bisfenol A (BPA). Los laminados realizados alcanzan propiedades netamente superiores a compuestos referenciados en la tabla 5.4.

También señalar que el módulo alcanzado en este estudio, supera los 14 GPa de otros autores. El comportamiento a cizalladura interlaminar de

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**

compuestos VE-ortotrópicos, caracterizado por  $\tau$  y  $G_{II}$ , se presenta en la tabla 5.4.

*Tabla 5.4. Características de compuestos BPA-ortotrópicos.*

| <b>Ref</b>                           | <b>Curado</b>       | <b>Fibra</b>   | <b>%VF</b> | <b>E (GPa)</b>       | <b>R (MPa)</b> |
|--------------------------------------|---------------------|----------------|------------|----------------------|----------------|
| Sahuquillo N. O.<br>[98]             | 24h / RT            | mx2D 0-90±45   | 31         | 12,0                 | 440            |
|                                      | + 3h / 130 °C       | mat            | 38         | 10,0                 | 210            |
|                                      |                     | mat + tafetán  | 50         | 14,9                 | 420            |
| Boinard E. et al<br>[99]             | ¿Suministrado<br>r? | ¿tafetán 0-90? | 52         | 9-10                 | ¿?             |
| Kootsookos A. y<br>P. Burchill [100] | 2h/50 °C            | csm            | 20         | 4,2-4,8 <sup>#</sup> | 100            |
|                                      | 2h/100 °C           |                |            |                      | 140            |

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

Respecto de la cizalladura interlaminar ( $\tau$ ) los valores obtenidos en la presente tesis para el laminado 1 (fabricante) y el 3 (Ambiente/14h + 70/3h + 140/2h) superan ligeramente los 30 MPa, aunque están lejos de los resultados obtenidos por otros autores, tal como figura en la tabla 5.5. Hubiera sido interesante disponer de los espesores de probeta de dichos estudios para entender el alcance de las diferencias de resultados para poder compararse en la mismas características geométricas. También en ambos casos de curado  $G_{II}$  es superior a los 3 kJ/m<sup>2</sup>, superior a la mayoría de resultados que aparecen en la misma tabla. Todo ello indica que el material compuesto objeto del estudio, siendo del tipo ortotrópico (0-90), presenta unas propiedades mecánicas interesantes y que aun siendo un material



**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**

novedoso por su segmentación uretano, en comparación a la bibliografía estudiada (viniléster bisfenol A), presentan unas interesantes propiedades para su uso en el sector de la edificación.

*Tabla 5.5. Características de compuestos VE-ortotrópicos.*

| <b>Ref</b>                  | <b>Curado</b>   | <b>Fibra</b>     | <b>%VF</b> | <b><math>\tau</math><br/>(MPa)</b> | <b><math>G_{II}</math><br/>(kJ/m<sup>2</sup>)</b> |
|-----------------------------|-----------------|------------------|------------|------------------------------------|---|
| P. Antequera et al<br>[101] | ¿Suministrador? | Tafetán 0-90     | 20         | 50                                 | ¿?  |
|                             |                 | Tafetán 0-90     | 38         | 60                                 |   |
| L. Carlsson et al<br>[102]  | 8h / 60 °C      | ¿unidireccional? | 30         | ¿?                                 | 2,30  |
| A. Valea et al<br>[103]     | 4h / 90 °C      | Unidireccional   | 40         | ¿?                                 | 2,7-4,1 <sup>#</sup>                              |
|                             |                 | Unifil           | 36         | 30*                                |   |
| A. Miravete et al<br>[104]  | ¿Suministrador? | Mat E600B        | 38         | 30*                                | ¿?  |

(\*)Con módulos de tracción 13.5-14.5 GPa. (<sup>#</sup>)VE elastomerizado.

## **5.2. DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A TEMPERATURA AMBIENTE.**

El laminado compuesto de VU-fibra de vidrio experimenta un descenso de las propiedades mecánicas resistentes y tenaces por exposición prolongada a 23 °C en una solución alcalina, como indican los resultados de la tabla 5.6 y 5.7. Inicialmente, los valores de tenacidad, módulo a flexión y resistencia a cizalladura son 3,1 kJ/m<sup>2</sup>; 14,5 GPa y 34 MPa, respectivamente. La mayor reducción se produce a las 48 h, sobre todo en la rigidez a flexión del material: 67 % de descenso; lo que repercute en una menor tasa de relajación de energía: 71% de la inicial. La resistencia a cizalladura interlaminar no muestra afectación. Transcurrido este período, aumenta, debido a los efectos del aumento continuo en la densidad de enlaces cruzados siguiendo la tendencia anterior identificada en [105,106].

En este composite fabricado con la nueva resina (VU) tras estar inmersa a 23 °C, después de 28 días (672 h), la tasa de liberación de energía  $G_{IIc}$  es prácticamente la misma que la inicial (3,3 kJ/m<sup>2</sup>), 55% el módulo a flexión  $E$  (8,0 GPa), y presenta una retención de propiedades en la resistencia a la flexión del 81% (331 MPa) y 88% de la resistencia a cizalladura interlaminar  $\tau$  (30 MPa). El módulo elástico a flexión se muestra como la característica resistente más sensible a la exposición, pero no así  $G_{II}$  ni  $\tau$ , que

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**

se muestran en niveles altos. Estos resultados pueden consultarse en las tablas 5.6 y 5.7.

*Tabla 5.6. Efecto de la exposición a 23 °C en solución alcalina sobre las características resistentes y tenaces*

| <b>Tiempo<br/>(horas)</b> | <b>G<sub>IIC</sub><br/>(kJ/m<sup>2</sup>)</b> | <b>E<br/>(GPa)</b> | <b>R<br/>(MPa)</b> | <b>τ<br/>(MPa)</b> |
|---------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0                         | 3,1± 0,2                                      | 14,5± 0,3          | 410 ± 39           | 34± 5              |
| 8                         | 3,2± 0,2                                      | 10,7± 0,5          | 474± 31            | 31± 5              |
| 24                        | 2,4± 0,3                                      | 7,7± 1,7           | 491± 72            | 30± 2              |
| 48                        | 2,2± 0,3                                      | 4,8± 1.1           | 459± 106           | 34± 5              |
| 96                        | 4,4± 0,4                                      | 5,8± 0,9           | 476± 131           | 35± 2              |
| 168                       | 4,0± 0,3                                      | 9,7± 0,6           | 418± 44            | 41± 1              |
| 672                       | 3,3± 0,2                                      | 8,0± 0,8           | 331± 20            | 30± 6              |

*Tabla 5.7. Características remanentes por exposición en solución alcalina a 23 °C*

| <b>Tiempo<br/>(horas)</b> | <b>G<sub>IIC</sub><br/>(%)</b> | <b>E<br/>(%)</b> | <b>R<br/>(%)</b> | <b>τ<br/>(%)</b> |
|---------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 8                         | 103                            | 74               | 116              | 91               |
| 24                        | 77                             | 53               | 120              | 88               |
| 48                        | 71                             | 33               | 112              | 100              |
| 96                        | 141                            | 40               | 116              | 102              |
| 168                       | 129                            | 67               | 102              | 121              |
| 672                       | 106                            | 55               | 81               | 88               |

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

Según Joannie et al [107], a partir de las 50 horas de inmersión en agua, las resinas de viniléster BPA quedan saturadas, hecho que podría estar relacionado con esa recuperación de propiedades una vez se sobrepasan las primeras 48 horas. Además Joannie también comenta que las propiedades mecánicas decrecen, con un descenso del 80% en su resistencia a la tracción, hecho que, en términos relativos, concordaría con nuestra reducción en la resistencia a flexión.

### **5.3. DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A 50 °C.**

Durante el fraguado del cemento, la temperatura interior se eleva. Por otro lado, la obra civil expuesta al exterior en períodos estivales, así como en latitudes meridionales y tropicales también se ve expuesta a temperaturas cercanas a 50 °C. Los resultados obtenidos tras la inmersión de las probetas de VU-fibra de vidrio en solución alcalina a 50 °C son completamente diferente a las expuestas a 23 °C, tablas 5.8 y 5.9.

De nuevo, el módulo elástico a flexión es la característica con mayor detrimento, pasa de 14,20 a 6,9 GPa en 672 h (-52%). El valor inicial de  $G_{II}$  es superior a 3,1 kJ/m<sup>2</sup> (+52%), mientras que  $\tau$  es prácticamente igual 34 MPa (97% retenido) al igual que la resistencia a flexión (R), que mantiene el

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

90% del inicial; posiblemente debido al ablandamiento de la resina o procesos de reticulación secundaria que se han producido por el aporte de temperatura.

*Tabla 5.8. Efecto de la exposición a 50 °C en solución alcalina sobre las características resistentes y tenaces*

| <b>Tiempo<br/>(horas)</b> | <b>G<sub>IIc</sub><br/>(kJ/m<sup>2</sup>)</b> | <b>E<br/>(GPa)</b> | <b>R<br/>(MPa)</b> | <b>τ<br/>(MPa)</b> |
|---------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0                         | 3,1± 0,2                                      | 14,5± 0,3          | 410 ± 39           | 34± 5              |
| 8                         | 10,8± 0,5                                     | 9,7± 0,8           | 489 ± 123          | 42± 3              |
| 24                        | 7,1± 0,5                                      | 7,6± 0,6           | 441 ± 133          | 33± 5              |
| 48                        | 5,5± 0,4                                      | 8,8± 0,8           | 509 ± 100          | 35± 4              |
| 96                        | 5,2± 0,3                                      | 6,5± 0,7           | 455 ± 79           | 38± 3              |
| 168                       | 5,2± 0,3                                      | 8,9± 0,9           | 465 ± 69           | 41± 5              |
| 672                       | 4,7± 0,3                                      | 6,9± 0,9           | 368 ± 90           | 33± 3              |

Según Joannie et al [107], las propiedades mecánicas decrecen en diferentes ambientes como son el agua salada, y el ambiente del exudado del hormigón o "pore solution" (PS) a 22 °C, 60 °C y 90 °C, pero es en la PS donde se experimenta un descenso más acusado a 60 C y 90 °C, con un descenso de hasta el 60% en su resistencia a la tracción. Factor que en nuestro caso solamente se ha reducido en un 10% a flexión.

En su caso, Joannie utilizó una resina viniléster (BPA), por tanto, y a los resultados nos remitimos, esta nueva resina (VU) es capaz de mantener

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

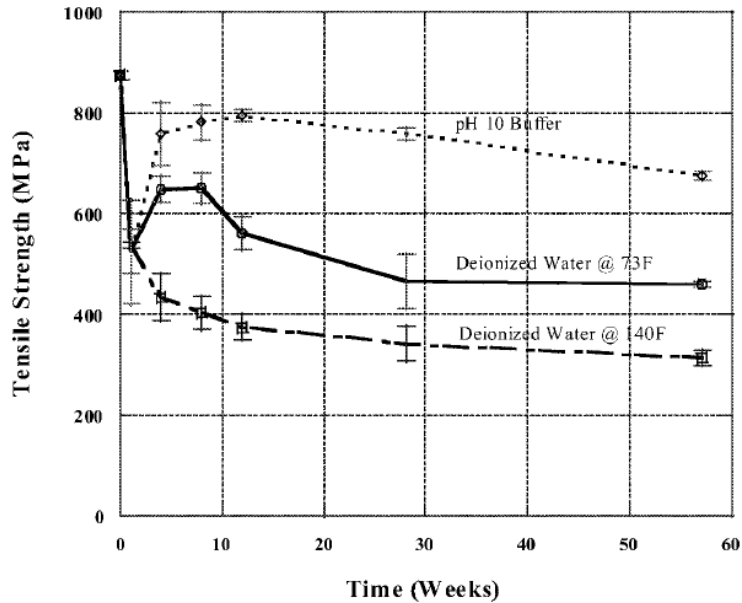
mejor las propiedades mecánicas que sus antecesoras tanto en parámetros de adhesión interfase fibra matriz (valores de  $\tau$  y  $G_{IIc}$ ).

*Tabla 5.9. Características remanentes por exposición en solución alcalina a 50 °C*

| <b>Tiempo<br/>(horas)</b> | <b><math>G_{IIc}</math><br/>(%)</b> | <b>E<br/>(%)</b> | <b>R<br/>(%)</b> | <b><math>\tau</math><br/>(%)</b> |
|---------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|
| 8                         | 348                                 | 67               | 119              | 124                              |
| 24                        | 229                                 | 52               | 108              | 97                               |
| 48                        | 177                                 | 61               | 124              | 103                              |
| 96                        | 168                                 | 45               | 111              | 112                              |
| 168                       | 168                                 | 61               | 113              | 121                              |
| 672                       | 152                                 | 48               | 90               | 97                               |

Los cambios en la tasa de liberación de energía en modo II y la resistencia a cizalla interlaminar son importantes, y ambas propiedades no parecen registrar minoraciones que hagan pensar en un deterioro del material. Por otro lado, se sigue constatando en el módulo elástico una fuerte tendencia a la disminución que hacen pensar en un deterioro del material compuesto en resina viniléster-uretano (VU). Estos resultados concuerdan con los informados por Dukes et al. [108], y Karbhari et al. [109], (Figura 5.1), donde se experimenta una bajada de propiedades mecánicas rápida y un posterior repunte de las mismas, gracias a que, a mayor tiempo de exposición, el curado residual que pudiera existir se va acortando y por tanto rigidizándose a edades más altas.

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**



*Figura 5.1. Efecto de la exposición de composites de VE a diferentes ambientes y temperaturas [109].*

Investigaciones publicadas por diversos autores (Tabla 5.10), indican que la temperatura genera una reducción más acusada de las propiedades mecánicas en resinas VE del tipo Bisfenol A (BPA). Solo Coomarasamy e Ip [20], reporta que los especímenes experimentan una reducción de propiedades mecánicas en una solución idéntica a la usada en el presente trabajo, y que posteriormente las recuperan levemente.

*Tabla 5.10. Reducción en la resistencia tracción en resinas de VE.*

| <b>Autor</b> | <b>Medio</b>                 | <b>Duración<br/>(días)</b> | <b>T°<br/>(°C)</b> | <b>Reducción<br/>(%)</b> |
|--------------|------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|
| Tannaous and | Ca(OH) <sub>2</sub> Saturada | 180                        | 25                 | 13                       |

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**

| <b>Autor</b>                 | <b>Medio</b>   | <b>Duración<br/>(días)</b> | <b>T°<br/>(°C)</b> | <b>Reducción<br/>(%)</b> |
|------------------------------|--|----------------------------|--------------------|--------------------------|
| Saadatmanesh<br>[110]        |  |                            | 60                 | 20                       |
|                              |  |                            | 20                 | 10                       |
| Valter Deijke<br>[13]        | NaOH (2g/l)+KOH (19,6<br>g/l)+Ca(OH) <sub>2</sub> (3,6g/l)+agua                        | 100                        | 40                 | 25                       |
|                              |  |                            | 60                 | 35                       |
|                              |  |                            | 80                 | 50                       |
| Uomoto y<br>Katsuki<br>[111] | 1,0 mol/l NaOH   | 120                        | 40                 | 60                       |
| Altizer et al.<br>[112]      | 97,4%agua+0,2%Ca(OH) <sub>2</sub> +1,4<br>%KOH+1,0%NaOH<br>(Resina viniléster uretano) | 203                        | 23                 | 8-17                     |
| Coomarasamy e<br>Ip [20]     | 0,6M KOH+0,2M<br>NaOH+Ca(OH) <sub>2</sub> saturación.                                  | 77<br>49<br>177            | 60                 | 8<br>46<br>32            |
|                              |  | 30                         |                    | 60                       |
| Sen et al.[22]               | Simulated concrete pore<br>solution  | 90<br>180<br>270           | No<br>indicada     | 72<br>69<br>70           |

Por tanto, podemos comprobar que esta nueva resina VU además que no está muy explorada en la bibliografía actual, en comparación con las resinas VE tradicionales y del tipo BPA, poseen una interesantes propiedades en lo referente a su tenacidad y buena adherencia fibra matriz, como denotan los resultados de  $G_{IIC}$  y  $\tau$



## **5.4. DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN EN AMBIENTE BÁSICO DEL HORMIGÓN.**

A continuación, se presentan datos obtenidos de probetas embebidas en hormigón, (Tablas 5.11 y Figura 5.2). Partiendo del laminado de referencia, se han introducido probetas en pasta de hormigón autocompactante (HAC), de las que se han vuelto a extraer para ensayar al cabo de 7 días (H7D), 28 días (H28D) y 1 año (H1A). La evolución de las propiedades es muy semejantes respecto a la patrón (T ambiente/24h + 100 °C/3h). La tasa de liberación de energía, inicialmente 3,1 kJ/m<sup>2</sup> se reduce un 16% al cabo de 28 días, para estabilizarse en 3.0 kJ/m<sup>2</sup> pasado 1 año.

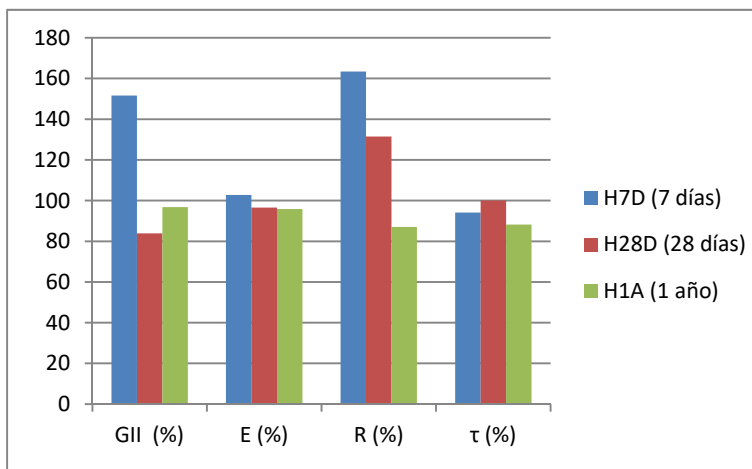
*Tabla 5.11. Resultado obtenidos tras el experimental. Probetas embebidas en hormigón.*

| <b>Espécimen</b>           | <b>G<sub>II</sub><br/>(kJ/m<sup>2</sup>)</b> | <b>E<br/>(GPa)</b> | <b>R<br/>(MPa)</b> | <b>τ<br/>(MPa)</b> |
|----------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| T ambiente/24h + 100 °C/3h | 3,1± 0,2                                     | 14,5± 0,3          | 410 ± 39           | 34± 5              |
| H7D (7 días)               | 4,7± 0,4                                     | 14,9± 0,8          | 670 ± 50           | 32± 11             |
| H28D (28 días)             | 2,6± 0,2                                     | 14,0± 1,1          | 539 ± 39           | 34± 6              |
| H1A (1 año)                | 3,0± 0,3                                     | 13,9± 0,9          | 357 ± 33           | 30± 5              |

La resistencia a cizalladura interlaminar, inicialmente 34 MPa, se mantiene por encima del 94% retenido en los 7 primeros días. Al cabo de 1 año (H1A) solo ha perdido 12% de su resistencia inicial. Mientras que los parámetros de tasa de liberación de energía por cizalla interlaminar y su

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

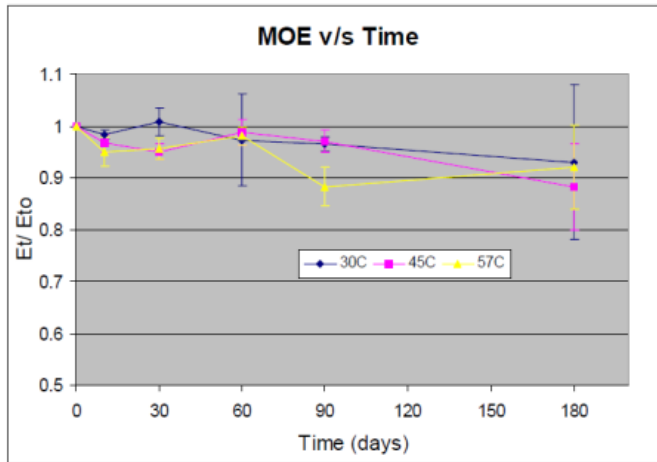
resistencia a flexión no decrecen tanto. La rigidez a flexión se mantiene también constante. Partiendo de un valor 14,9 GPa, a 7 días se ha producido un ligero aumento de la rigidez a flexión (H7D) del inicial. Transcurrido 1 año, el compuesto VU-fibra de vidrio retiene 96% del módulo (13,9 GPa). Estas reducciones no tan importantes a edades tempranas son debidas principalmente a que el hormigón es un fluido newtoniano. Su capacidad de difundirse en el interior de las probetas es inferior al de las soluciones alcalinas. Esto vuelve a denotarnos las buenas propiedades de la resina VU en cuanto a su adherencia a las fibras y generar una buena interfase de contacto fibra-matriz.



*Figura 5.2 Porcentajes de retención de las propiedades mecánicas tras estar embebidas en hormigón.*

Vikrant [113] obtuvo resultados semejantes en cuanto que las propiedades mecánicas decaen y se recuperan en función del tiempo para barras poliméricas de GFRP con una mezcla de resina de poliéster y viniléster embebidas en el mortero de cemento, Figura 5.3.

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-



*Figura 5.3 Módulo normalizado frente al tiempo y temperatura de exposición frente al cemento.*

Por su parte y en la misma línea de experimentación embebiendo composites en hormigón, Dejke (13) obtuvo resultados muy semejantes, (figuras 5.4 y 5.5), donde también experimentan descensos de resistencia tanto en la rigidez como en la cizalla interlaminar en el mismo orden de rango. Es decir, las propiedades a cizalladura casi no se ven afectadas, mientras que las propiedades en rigidez llegan a caer hasta un 40 %, o lo que es lo mismo, una retención de propiedades de hasta un 60%, muy parecido como sucede con nuestro experimental, si bien, la relación agua/cemento (a/c) en sus trabajos era de 0,5 (valor común), frente a los 0,45 del nuestro (mayor cantidad de cemento y por tanto mayor componente básico agresivo).

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

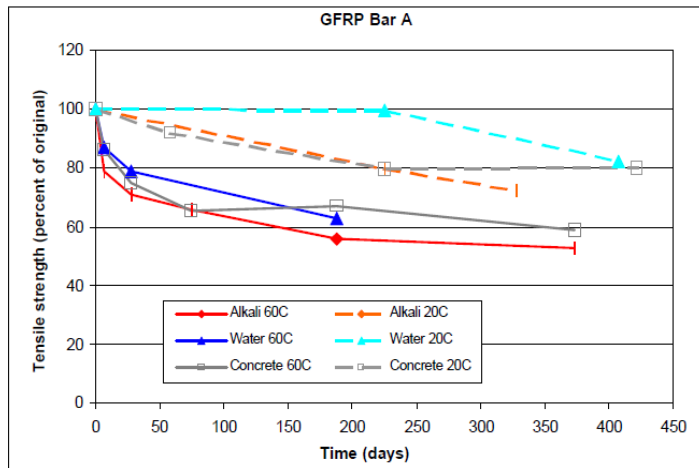


Figura 5.4. Retención de la resistencia a la tracción para una barra expuesta a solución alcalina, hormigón y agua a 20 y 60 °C (relación a/c = 0,5).

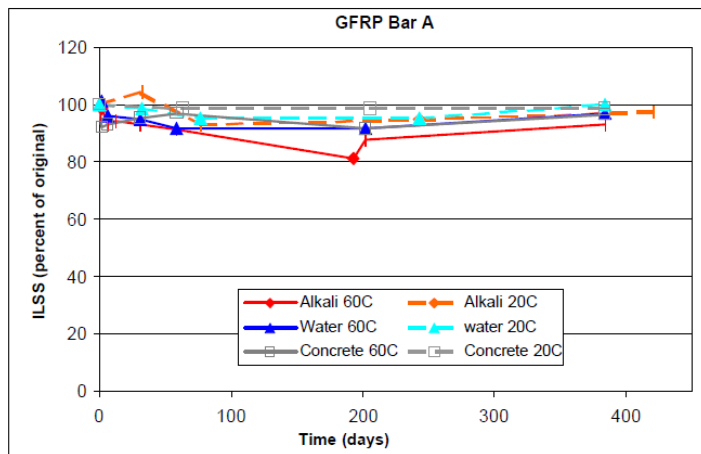


Figura 5.5. Resistencia de cizalla laminar ( $\tau$ ) para una barra expuesta a solución alcalina, hormigón y agua a 20 y 60 °C (relación a/c = 0,5).

Por tanto, vistas las excelentes propiedades mecánicas que se han obtenido con esta nueva resina VU, podemos decir que tiene unas potenciales aplicaciones para su uso en armaduras embebidas en hormigón,

puesto que sus propiedades mecánicas no decaen y se mantienen incluso en sus edades tempranas, mientras el hormigón permanece en estado newtoniano que es cuando mayor probabilidad de ataque puede tener.

## **5.5. ESTUDIO FRACTOGRÁFICO.**

Para correlacionar los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas resultantes, así como de los análisis térmicos que se comentarán en el próximo apartado. Se han estudiado las superficies de la fractografía de los laminados expuestos tanto a solución alcalina como a hormigón, como el efecto del curado.

Para ello nos hemos valido de la microscopía electrónica de barrido.

Comentar que al realizar una cizalla interlaminar todas las muestras presentan las típicas formaciones de crestas y valles o lengüetas (hackle marks) típicas del agrietamiento interlaminar bajo tensiones de cizalladura sobre la zona rica en resina entre las capas de fibras a 0°.

### **5.5.1 ESTUDIO FRACTOGRÁFICO EN LA INFLUENCIA DEL CURADO.**

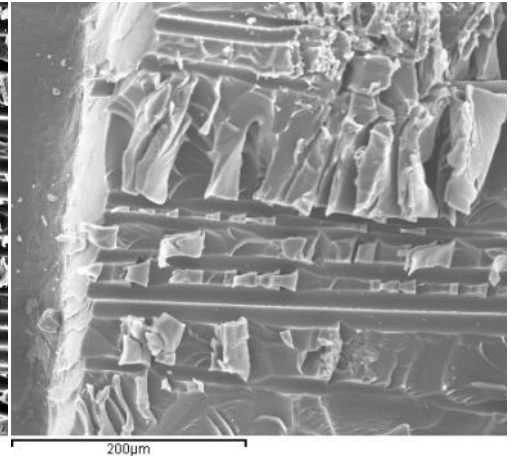
El laminado 1, curado como recomienda el fabricante, presenta mejor tenacidad a fractura interlaminar (Tabla 5.2). Las Figuras 5.6 y 5.7

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

muestran los rasgos de un buen comportamiento: alta densidad de crestas, tanto en zonas ricas en fibra como en las que están en menor cuantía.



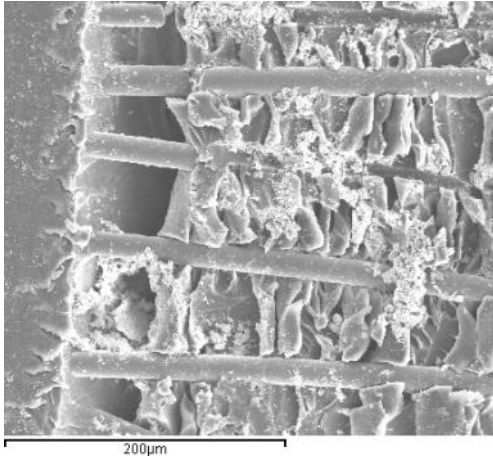
*Figura 5.6. Laminado 1 (curado recomendado). Zona rica en fibras.*



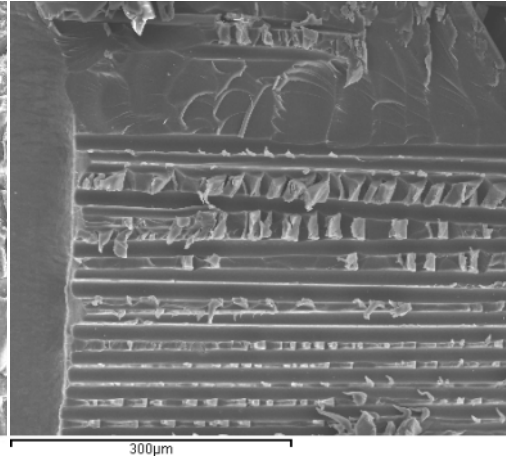
*Figura 5.7. Laminado 1 (curado recomendado). Zona inicio de fractura.*

En el laminado 3, con cédula de curado ambiente/14h + 70 °C/3h + 140 °C/2h, también se obtiene un valor de  $G_{II}$  destacado (3,2 kJ/m<sup>2</sup>). La figura 5.8 confirma la alta densidad de crestas formadas durante el proceso de deformación a cizalladura, coalescencia de microgrietas y rotura final. Se aprecia buena adherencia de la fibra. El laminado 2 (curado: ambiente/14h + 70 °C/3h + 100 °C/3h) exhibe menor tasa de liberación de energía (1,8 kJ/m<sup>2</sup>). En su inicio de fractura se aprecia menor densidad de crestas, si bien, la rugosidad de la superficie de fractura en zonas ricas en resina sin fibras denota que se trata de una resina termoestable de flexibilidad y tenacidad incrementada respecto de otras VE como las novolacas y las de bisfenol A, Figura 5.9.

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-



*Figura 5.8. Laminado 3.  
Zona inicio fractura*



*Figura 5.9. Laminado 2.  
Zona inicio fractura*

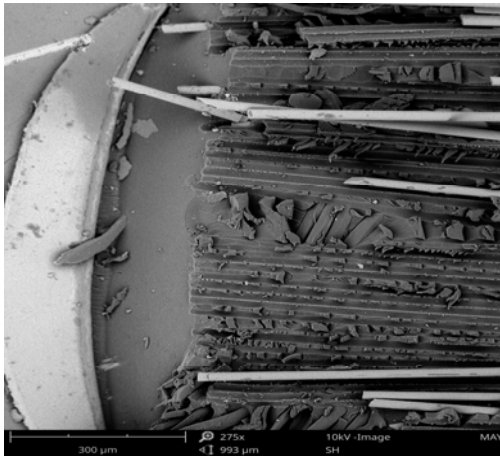
Por tanto el laminado 1 y 3 denotan un mejor comportamiento tenaz y frente a la deslaminación debido tanto a la cantidad de crestas, muy próximas y cercanas, como a la buena adhesión de las fibras con la resina. La capacidad de la resina a adherirse a la armadura bidireccional equilibrada promueve también la consecución de un comportamiento más tenaz [114-116].

### **5.5.2 ESTUDIO FRACTOGRÁFICO EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A TEMPERATURA AMBIENTE.**

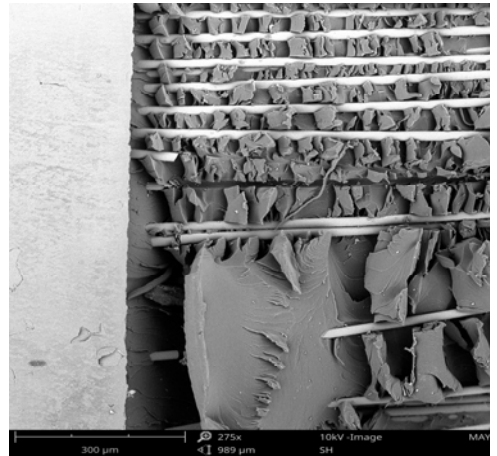
El material de curado recomendado por el fabricante expuesto a 23 °C en solución alcalina ve disminuido su valor de  $G_{II}$  en la mayoría de casos. En la

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

Figura 5.10 se aprecia como la resina de VU muestra menos densidad de crestas, con mayor cantidad de fibras sueltas despegadas de la matriz. En contraposición, (Figura 5.11); un material menos afectado expuesto durante 4 días ( $4,4 \text{ kJ/m}^2$ ), evidencia mayor cantidad de crestas y buena fijación de la fibra a la resina evitando la fractura de estas últimas.



*Figura.5.10 Zona inicio de fractura, exposición 48 h a 23 °C.*



*Figura. 5.11 Zona inicio fractura. 4 días en disolución alcalina (23 °C)*

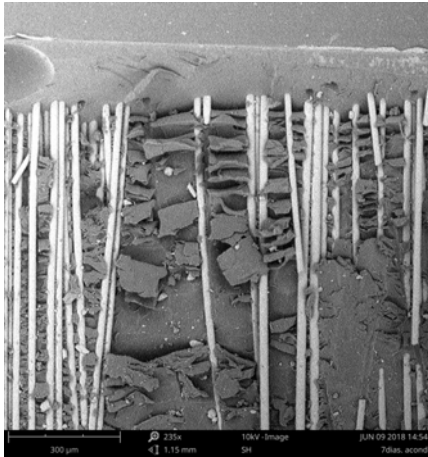
### **5.5.3 ESTUDIO FRACTOGRÁFICO EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A 50 °C.**

Al elevar la temperatura a 50 °C, todos los especímenes mostraron tasa de liberación de energía por encima de  $3,1 \text{ kJ/m}^2$ , tabla 5.8. En las Figuras 5.12 y 5.13 se muestran la fractura de un espécimen en la que coexisten

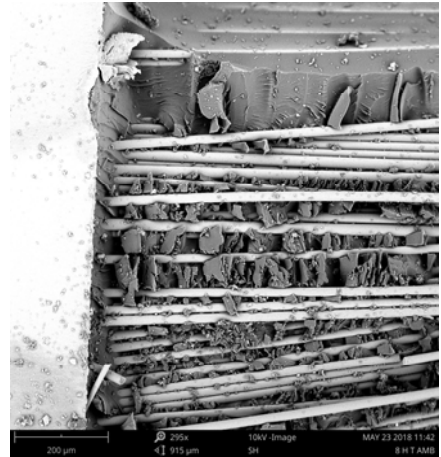


## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

zonas más tenaces con típicas crestas y zonas de resina aplanadas, aunque rugosa, y recubriendo las fibras.



*Figura 5.12. Zona inicio fractura.  
7 días en disolución alcalina a  
50 °C*



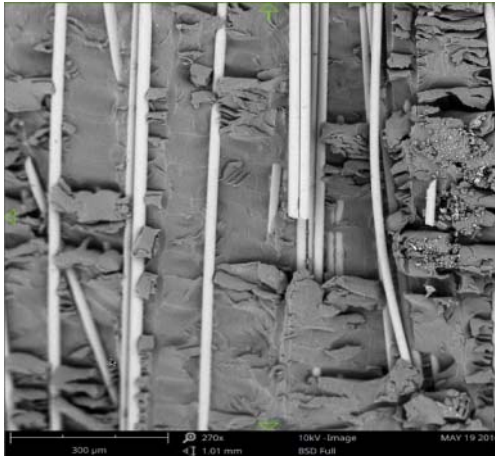
*Figura 5.13. Zona inicio fractura.  
8 horas en disolución alcalina a  
50 °C*

### **5.5.4 ESTUDIO FRACTOGRÁFICO EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN EN AMBIENTE BÁSICO DEL HORMIGÓN.**

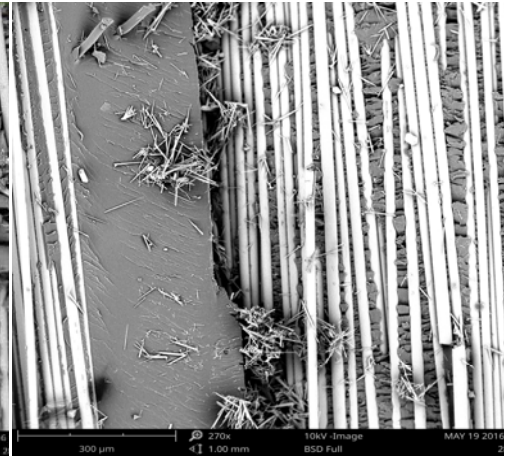
La superficie fracturada de un espécimen embebido 7 días en mortero de hormigón se muestra en la Figura 5.14. Se aprecia la respuesta tenaz de la resina por la presencia de crestas típicas. Si bien comienzan, la morfología de éstas comienza a ser aplanadas. Para ejemplares expuestos a 28 días se registra una disminución de  $G_{II}$  hasta valores  $2,6 \text{ kJ/m}^2$ . En la figura 5.15 se aprecia la pérdida de respuesta tenaz por la falta de crestas y la planitud de la superficie en algunas zonas. Los componentes difundidos del hormigón

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

hacia el interior del compuesto producen colonias de etringita, que introducen fragilidad y concentradores de tensiones (Figura 5.23).



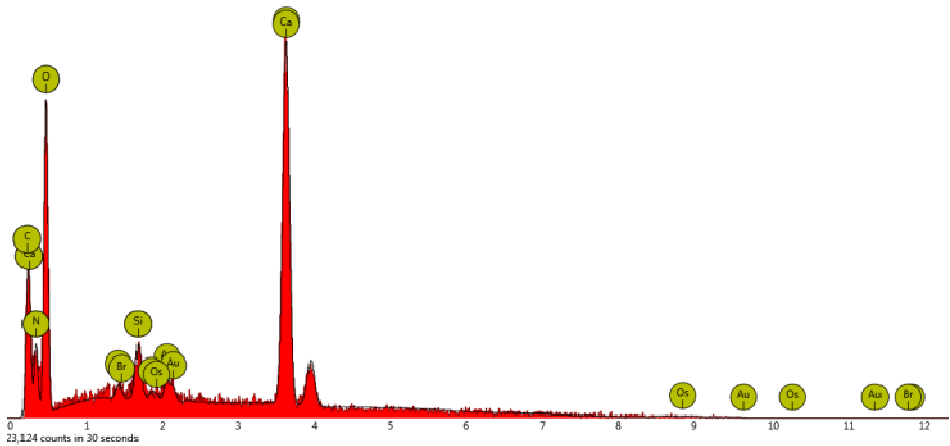
*Figura 5.14. Zona cercana al inicio fractura. 28 días en hormigón.*



*Figura 5.15. Presencia de etringita en muestras expuestas 7 días en hormigón.*

La presencia de cristales de etringita: hidrato de trisulfato de aluminato de hexacalcio ( $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ); depende de la proporción entre sulfato de calcio (C3S) y aluminato de tri-calcio (C3A). Cuando esta proporción es baja, se forma la etringita durante el inicio de la hidratación. Luego se convierte a monosulfato aluminato de calcio (fase AFm ó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono hidrato}$ ). Si la proporción es intermedia, solo una fracción de la etringita se convierte en AFm y ambas pueden coexistir, mientras que es improbable la conversión de etringita en AFm para proporciones elevadas. Los análisis, corroboran la presencia de este mineral en el interior del laminado, Figura 5.16.

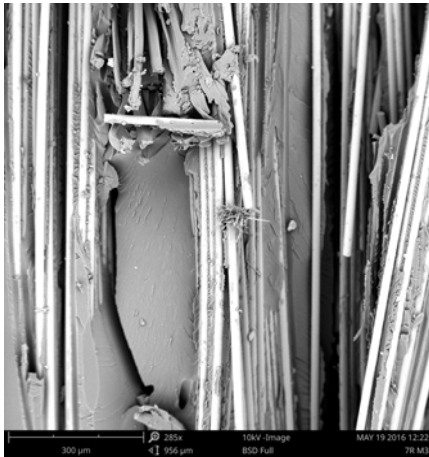
## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-



*Figura 5.16. Resultado del análisis por EDX de las agujas de etringita.*

Este hallazgo, junto a los datos de rigidez a flexión obtenido en el apartado 5.4, nos lleva a pensar que la formación de colonias de cristales de etringita generan una compresión interna en la probeta que, a modo de sistema natural de pretensado, genera un aumento de la rigidez a edades tempranas del hormigón (7 y 28 días), la figura 5.17 muestra una superficie de fractografía con crestas, planas en alguna zona, y moteada de partículas correspondientes a cristales de etringita. La formación de dicho mineral no solo se forma en zonas de resina, figura 5.18, sino también y muy preferentemente en zonas donde concentra gran cantidad de fibras del haz de refuerzo del tejido.

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

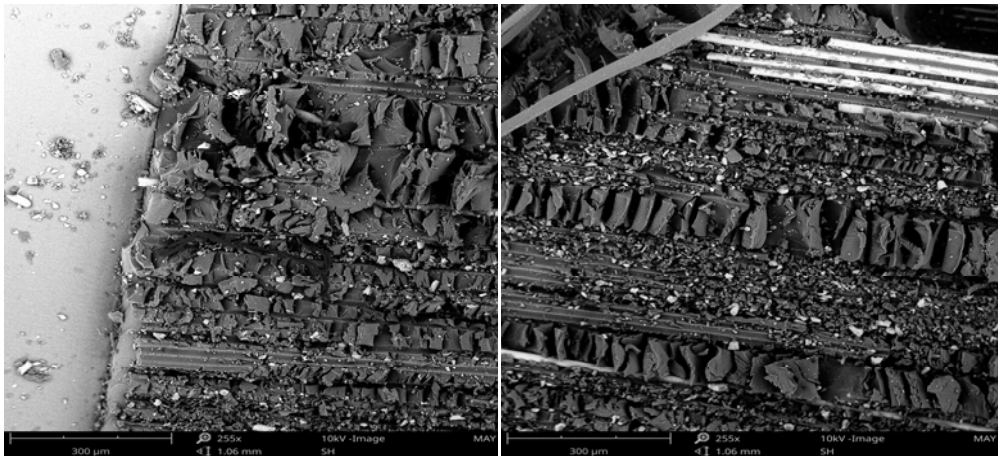


*Figura 5.17. Zona de aparición etringita tras 28 días en hormigón.*



*Figura 5.18. Zona de aparición etringita tras 7 días en hormigón.*

En las probetas expuestas durante un año, no se ha detectado presencia de etringita. La exposición más prolongada genera una apariencia más granulada y menos limpia que en anteriores micrografías (Figuras 5.19 y 5.20).



## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

*Figura 5.19. Zona de inicio  
fractura. Exposición 1 año en  
hormigón.*

*Figura 5.20. Zona cercana al  
inicio fractura. 1 Año en  
hormigón.*

### **5.6. ANÁLISIS TÉRMICO. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.**

Para poder obtener una mayor información de los procesos de degradación que han podido tener lugar, probetas en diferentes ambientes se han sometido a análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La  $T_G$  en el primer barrido ( $T_{G1}$ ) y la  $T_G$  en el segundo barrido ( $T_{G2}$ ), nos ayudarán a determinar la existencia de posibles curados residuales

#### **5.6.1. ANÁLISIS TÉRMICO: DSC. EN LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CURADO.**

La influencia del programa de curado empleado aparece en la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ), tabla 5.12.

*Tabla 5.12. Efecto del post curado en la  $T_G$ .*

| <b>Tipo Laminado</b>                | <b><math>T_{G1}</math> (°C)</b> | <b><math>T_{G2}</math> (°C)</b> |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1: Ambiente/24h + 100 °C/3h         | 123± 1                          | 124± 1                          |
| 2: Ambiente/14h + 70/3h + 100 °C/3h | 113± 3                          | 125± 3                          |

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

|                                     |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|
| 3: Ambiente/14h + 70/3h + 140 °C/2h | 120± 1 | 127± 1 |
|-------------------------------------|--------|--------|

---

Los laminados 1 y 3 manifiestan temperaturas de transición vítrea superiores (123 y 120 °C), obteniéndose las mejores condiciones de curado para el laminado 1 T° Ambiente/24h + 100 °C/3h y, por tanto, serán las que se apliquen a todos los compuestos que posteriormente se embeberán en solución alcalina y hormigón. Debido a la alta densidad de fibras del tejido 2D del compuesto existe un efecto inhibitor del nivel curado final que retrasa la cinética de polimerización y grado de conversión final [117] lo que hace que los valores de  $T_G$  sean inferiores a los suministrados por el fabricante (132 °C). Este factor es determinante en las características y comportamiento mecánico ya comentados. Un menor grado de reticulación y entrecruzamiento del laminado 2 produce un composite de inferior módulo elástico, resistencia a cizalladura interlaminar, y tasa de relajación de la energía en modo II.

Un segundo barrido calorimétrico, tabla 5.12, nos permite comprobar que la resina VU tiene la posibilidad de curado adicional debido a que el curado no lo ha hecho completamente por impedimentos estéricos según avanza la reacción de curado, con valores de  $T_G$  próximos, entre 124 y 127 °C. Si bien parece que una etapa intermedia a 70 °C no es del todo beneficiosa, el laminado 3 posee una capacidad de postcurado mayor (127 °C) al incluir en su programa de postcurado un período de 2 horas a 140 °C, temperatura mayor de la recomendada. Por tanto, frente a los programas de curado planteados, podemos corroborar que en todas las muestras ha

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

aparecido un curado residual, debido a un menor grado de entrecruzamiento. El laminado 1, realizado según especificaciones del fabricante (Ambiente/24h + 100 °C/3h), posee una  $T_{G1}$  y  $T_{G2}$  muy próximas, lo que podríamos determinar como el laminado de mejores propiedades térmicas en cuanto a la menor presencia de curado residual. Esto se correlaciona con las mejores propiedades mecánicas obtenidas para este laminado frente a los otros dos.

Respecto al laminado 2 (Ambiente/14h + 70/3h + 100 °C/3h) podríamos determinar que se escogieron unas malas condiciones como demuestran sus propiedades mecánicas, que son las más bajas de los 3. Mientras, el laminado 3 (Ambiente/14h + 70/3h + 140 °C/2h), donde se ha conseguido reducir en 8 horas, el ciclo de fabricación, su  $T_{G1}$  y  $T_{G2}$  presentan una menor diferencia frente al laminado 2, aunque sus propiedades mecánicas no son tan buenas como el laminado 1 y prueba de ello es su  $T_G$ , mayor a un 2 % de diferencia respecto al laminado 1 (Ambiente/24h + 100 °C/3h).

*Tabla 5.13. Valores de  $T_G$  en otros compuestos de BPA.*

| <i>Ref.</i>                      | <i>Curado</i> | <i>Fibra</i>      | <i>%VF</i> | <i><math>T_{G1}</math> (°C)</i> | <i><math>T_{G2}</math> (°C)</i> |
|----------------------------------|---------------|-------------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Sahuquillo.N.<br>O [98]          | 24h/RT +      | mx2D 0/90/±45     | 31         | 115                             | 122                             |
| Boinard E et<br>al [99]          | 3h/130 °C     | tafetán 0/90      | 37         | 111                             | 119                             |
| Chin, Joannie<br>W., et al [107] | 2h/150 °C     | Resina únicamente | -          | 121                             | -                               |

-RESULTADOS EXPERIMENTALES-

| <i>Ref.</i>                | <i>Curado</i> | <i>Fibra</i>      | <i>%VF</i> | <i>T<sub>G1</sub> (°C)</i> | <i>T<sub>G2</sub> (°C)</i> |
|----------------------------|---------------|-------------------|------------|----------------------------|----------------------------|
| Visco A.M.<br>et al. [118] | 14 días RT    | Mat 300+tejido600 | 32         | 121                        | -                          |
| Sánchez                    | 20 °C         |                   |            | 105                        | 118                        |
| Bolinches, A<br>[119]      | 50 °C         | TEJIDO 0-0/90/±45 | 36         | 122                        | 126                        |

Otros estudios realizados con resina BPA (tabla 5.13), arrojan temperaturas de transición vítrea dentro de los mismos rangos obtenidos en esta tesis. Si bien es cierto que comparando las propiedades mecánicas obtenidas frente a sus temperaturas de transición vítrea, esta nueva resina presenta mejores propiedades mecánicas y tenaces que sus parientes en base bisfenol-A

**5.6.2. ANÁLISIS TÉRMICO: DSC. EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A TEMPERATURA AMBIENTE.**

Los especímenes inmersos en solución alcalina a temperatura ambiente (Tabla 5.14), que han sido obtenidos con el mismo programa de curado de laminado 1 (Ambiente/24h + 100 °C/3h), presentan temperaturas de transición vítrea por debajo de 123 °C.

*Tabla 5.14. T<sub>G</sub> tras exposición en solución alcalina a 23 °C*

| <b>Muestra/exposición</b> | <b>T<sub>G1</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>G2</sub> (°C)</b> |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                           |                            |                            |



## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

| Ambiente/24h + 100 °C/3h | 123± 1 | 124± 1 |
|--------------------------|--------|--------|
| 8 horas                  | 109± 2 | 126± 2 |
| 24 horas                 | 112± 2 | 125± 2 |
| 48 horas                 | 112± 1 | 126± 1 |
| 96 horas                 | 109± 2 | 124± 2 |
| 168 horas                | 122± 1 | 126± 1 |
| 672 horas                | 111± 1 | 124± 1 |

El segundo barrido demuestra que el grado de polimerización por curado residual todavía podría aumentar, de forma que  $T_G$  alcanzaría entre 124 y 126 °C (exposición a 23 °C).

La exposición al medio alcalino produce una incidencia en la estructura molecular de la resina de VU, posiblemente a través de una plastificación (disminución de características resistentes), debido a una absorción de humedad que hace perder flexibilidad a la resina, y posterior ataque a la interfase fibra-matriz [120,121], como se corrobora con las propiedades mecánicas analizadas. Estos valores, con un descenso máximo del 10% en su  $T_G$ , son semejante a los obtenidos por Karbhari [109].

Los resultados presentados por Wellington Chu [23] corroboran la misma dinámica de descenso en la  $T_G$  si bien esta nueva resina no experimenta un descenso tan acusado en su  $T_G$  como las tradicionales VEA

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

Tabla 5.15. Cambios en la  $T_G$  de composites viniléster (VEA) y fibra de vidrio  
E tras inmersión en solución alcalina [23]

| Periodo exposición<br>(semanas) | Solución alcalina Saturada $T_G$<br>(°C) |
|---------------------------------|--|
| 0                               | 148,2±0,2                                |
| 5                               | 141,8±2,2                                |
| 10                              | 141,6±3.1                                |
| 15                              | 143,3±3,0                                |
| 20                              | 141,2±0,4                                |
| 30                              | 137,2±1,2                                |
| 50                              | 130,6±2,8                                |
| 75                              | 130,6±1,9                                |

### **5.6.3. ANÁLISIS TÉRMICO: DSC. EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A 50 °C.**

El fenómeno acontecido a las probetas embebidas a 23 °C vuelve a producirse en las muestras expuestas a 50 °C. Una vez procesadas en el primer barrido, elevan su  $T_G$  superior (126 – 130 °C) y nuevamente, estas probetas presentan temperaturas de transición vítrea por debajo de 123 °C (Tabla 5.16). También el hecho de que el sistema se encuentre a 50 °C puede llevar al efecto de una degradación por inmersión en estos medios de mayor intensidad a 50 °C como es lógico, donde la rotura de cadenas permitiría más movilidad y con ello más posibilidad de curado residual con el calentamiento.

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

Tabla 5.16.  $T_G$  tras exposición en solución alcalina a 50 °C

| Muestra/exposición       | $T_{G1}$ (°C) | $T_{G2}$ (°C) |
|--------------------------|---------------|---------------|
| Ambiente/24h + 100 °C/3h | 123± 1        | 124± 1        |
| 8 horas                  | 111± 1        | 127± 1        |
| 24 horas                 | 112± 1        | 130± 1        |
| 48 horas                 | 110± 1        | 126± 1        |
| 96 horas                 | 126± 2        | 128± 2        |
| 168 horas                | 113± 1        | 129± 1        |
| 672 horas                | 115± 1        | 128± 1        |

Por tanto, tras estudiar los resultados de  $T_G$  puede determinarse que existe una disminución de la misma con el tiempo de exposición. Y aunque el ataque químico de lixiviación está presente, como se comentará en el análisis de FTIR y TGA, el introducir un ambiente de alta temperatura hace que este fenómeno que suele darse principalmente con largos períodos de exposición pueda acontecer. Aunque también puede darse por un estado de curado incompleto del VU. Tanto la plastificación como la lixiviación inducen niveles más altos de movilidad molecular, tanto más en la resina VU de contrastada flexibilidad, que dan como resultado la caída consiguiente de la  $T_G$ .

Se sabe que los sistemas poliméricos que contienen estireno, tales como poliésteres insaturados (UP) y ésteres vinílicos (VE); experimentan una

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

homopolimerización rápida y local durante el curado, dando como resultado compuestos que no alcanzan un curado completo incluso después de cortos períodos de post-curado a elevada temperatura. Como señalan Ziaee et al. [122] y Karbhari et al.[109], la formación de una red genérica en ésteres vinílicos puede considerarse como una combinación de tres reacciones en curso, a saber: (a) homopolimerización del éster vinílico, (b) la del estireno, y (c) su copolimerización. Aunque la velocidad de conversión fraccionada de dobles enlaces de estireno es inicialmente menor que la del éster vinílico, el monómero de estireno continúa reaccionando después de que se ha detenido la conversión del enlace doble de éster vinílico. Esta diferencia de velocidades da como resultado la formación de estructuras de microgel con áreas de densidad de enlaces cruzados dispersas en grupos de monómeros sin reaccionar.

Los resultados de la caracterización mecánica ya nos indicaban que después de la inmersión en solución alcalina, la resistencia disminuía rápidamente en las primeras semanas, luego se notaba un repunte, siguiendo la tendencia anterior identificada por otros autores [118,123]. En algunos casos, este aumento es incluso superior a la intensidad inicial medida para las muestras no expuestas como también lo corroboran estudios realizados por Karbhari [109]. En uno de los estudios comentados [118] puede verse de forma gráfica a lo que nos referimos (Figura 5.21), donde una resina viniléster (VINYL) es inmersa en agua salada durante largo tiempo y se analiza si resistencia final frente la inicial.

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

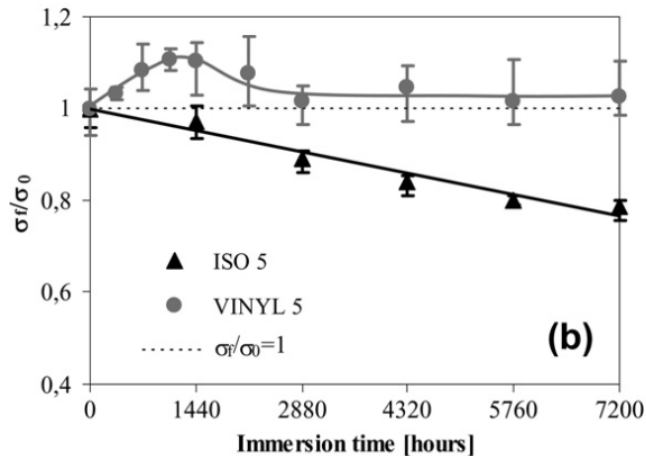


Figura 5.21. Inmersión de probetas en agua salada de naturaleza viniléster y poliéster durante 7200 horas, comparativa de resistencia a flexión.

Comentar también que las probetas han sufrido un proceso de lixiviación, hecho que podemos corroborar con los estudios de termogravimetría que expondremos más adelante. Donde se aprecian fracciones de polímeros de menor peso molecular a edades tempranas y con el tiempo desaparece el pico o es que el ataque degrada el polímero a edades tempranas y luego se estabiliza, de ahí la necesidad de realizar ensayos de infrarrojos (FTIR) además.

### **5.6.4. ANÁLISIS TÉRMICO: DSC. EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN EN AMBIENTE BÁSICO DEL HORMIGÓN.**

Las probetas embebidas en el ambiente alcalino del hormigón (Tabla 5.17) también presentan una reducción de la temperatura de transición vítrea, no mayor del 9% respecto al blanco, en analogía al comportamiento de los especímenes inmersos en solución alcalina. El exudado del cemento

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**

pastoso y luego sólido también ataca la resina VU, al igual que lo hace la solución alcalina.

*Tabla 5.17. T<sub>G</sub> de muestras embebidas en hormigón*

| <b>Muestra/exposición</b> | <b>T<sub>G</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>G</sub> (°C) (2° barrido)</b> |
|---------------------------|---------------------------|--|
| Ambiente/24h + 100 °C/3h  | 123± 1                    | 124± 1                                 |
| H7D (7 días)              | 112± 2                    | 123± 2                                 |
| H28D (28 días)            | 111± 1                    | 121± 1                                 |
| H1A (1 año)               | 112± 2                    | 122± 2                                 |

De la misma forma que ha pasado con los resultados de la solución alcalina, los resultados presentados por Wellington Chu et al [122] corroboran la misma dinámica de descenso en la T<sub>G</sub> si bien esta nueva resina no experimenta un acuse tan drástico en su T<sub>G</sub> como las tradicionales BPA

*Tabla 5.18. Cambios en la T<sub>G</sub> de composites viniléster (VEA) y fibra de vidrio E tras inmersión en solución alcalina [122]*

| <b>Periodo exposición<br/>(Semanas)</b> | <b>Lechada de hormigón T<sub>G</sub><br/>(°C)</b> |
|---|---|
| 0                                       | 148,2±0,2   |
| 5                                       | 140,8±2,6   |
| 10                                      | 141,0±2,2   |
| 15                                      | 133,5±0,4   |
| 20                                      | 132,4±4,9   |
| 30                                      | 130,7±3,0   |

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

| <b>Periodo exposición<br/>(Semanas)</b> | <b>Lechada de hormigón T<sub>G</sub><br/>(°C)</b> |
|---|---|
| 50                                      | 130,6±3,3   |
| 75                                      | 129,3±3,2   |

### **5.7. ANÁLISIS TÉRMICO. TERMOGRAVIMETRÍA.**

Muestras de distintas probetas también se han sometido a análisis termogravimétrico TGA.

#### **5.7.1 ANÁLISIS TÉRMICO: TGA. EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A TEMPERATURA AMBIENTE.**

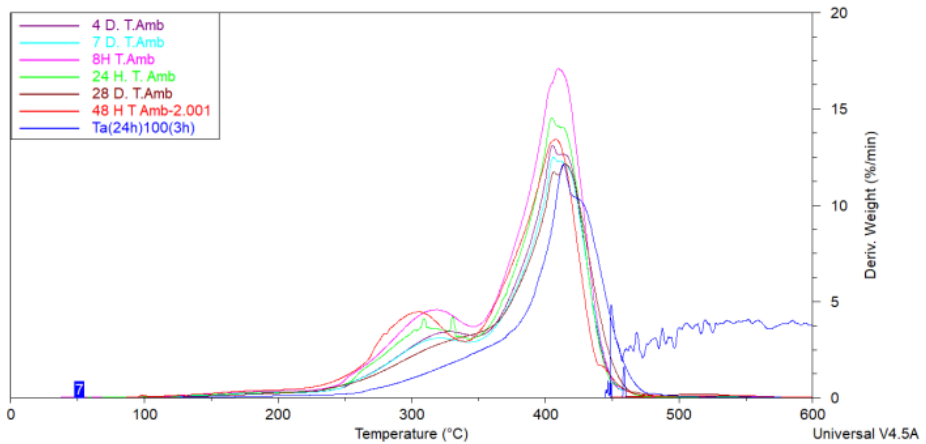
Los resultados del análisis de TGA, de acuerdo a lo especificado en el apartado 4.9 se muestra en la figura 5.22 y tabla 5.19. El análisis de la derivada del peso de polímero perdido, nos indica la existencia de dos zonas claramente diferenciadas en la inmensa mayoría de las muestras que se comentarán en este y en el siguiente apartado.

Dichas zonas, están ubicadas en los rangos de 350 °C (de menor intensidad) y otra de mayor envergadura sobre 410 °C. Esto está ligado al tiempo de exposición de los especímenes embebidos en las disoluciones

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**

alcalinas principalmente, donde se evidencia que, a edades tempranas, la zona con menor peso molecular es más grande.

A medida que el envejecimiento se acrecienta, el primer pico (350 °C) o de descomposición del polímero a baja temperatura, va desapareciendo llegando a integrarse en el de pico de mayor pérdida de peso (rango de los 410 °C), asemejándose más a la muestra patrón o blanco (Ambiente/24h + 100 °C/3h).



*Figura 5.22. TGA del conjunto de muestras objeto de estudio (23 °C).*

*Tabla 5.19. Resultados TGA probetas inmersas en solución alcalina a 23 °C*

| <b>Horas</b> | <b>On Set 1</b> | <b>On Set 1</b> | <b>On Set 2</b> | <b>On Set 2</b> | <b>On Set 3</b> | <b>On Set 3</b> |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>23 °C</b> | <b>(°C)</b>     | <b>(%)</b>      | <b>(°C)</b>     | <b>(%)</b>      | <b>(°C)</b>     | <b>(%)</b>      |
| 0            | -               | 0               | 443             | 98              | 541             | 2               |
| 8            | 276             | 27              | 432             | 72              | 522             | 1               |
| 24           | 269             | 27              | 432             | 72              | 512             | 0               |



## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

|     |     |    |     |    |     |   |
|-----|-----|----|-----|----|-----|---|
| 48  | 270 | 31 | 429 | 68 | 523 | 1 |
| 96  | 284 | 25 | 433 | 74 | 517 | 1 |
| 168 | 283 | 25 | 434 | 75 | 512 | 1 |
| 672 | -   | 0  | 438 | 98 | 502 | 2 |

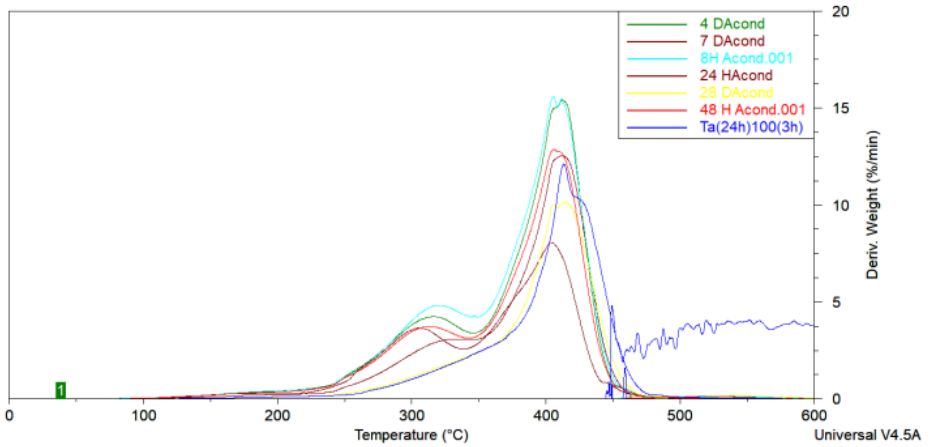
---

Como puede verse en la tabla 5.19, los porcentajes de los On Sets 2 experimentan un descenso paulatino en consonancia con un descenso de la temperatura, estabilizándose o recuperándose a las 672 h, esto, podría estar ligado a ese descenso de la  $T_G$  que se ha comentado en el apartado 5.6 donde, a edades más altas de inmersión, se pueden estar disolviendo cadenas de polímeros de menor peso molecular, asociado a esas bajas  $T_G$ 's donde existían curado residual. Al igual que el On set 1 a edades tempranas aumenta tanto la temperatura como su %, y desapareciendo a las 672 h.

### **5.7.2 ANÁLISIS TÉRMICO: TGA. EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A TEMPERATURA 50 °C.**

La figura 5.23 y la tabla 5.20, experimentan la misma tendencia que sus homónimas a temperatura ambiente en unos rangos semejantes.

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**



*Figura 5.23. TGA del conjunto de muestras objeto de estudio (50 °C).*

Vuelven a indicarnos la existencia de dos zonas claramente diferenciadas ubicadas en los rangos de 350 °C (de menor intensidad) y otra de mayor envergadura sobre 410 °C, correspondiendo al tiempo de exposición de los especímenes embebidos en las disoluciones alcalinas principalmente, donde se evidencia que, a edades tempranas, la zona con menor peso molecular es más grande. De la misma forma volvemos a comprobar que, a medida que el envejecimiento se acrecienta, el primer pico (350 °C) o de descomposición del polímero a baja temperatura, va desapareciendo llegando a integrarse en el de pico de mayor pérdida de peso (rango de los 410 °C), asemejándose más a la muestra patrón o blanco (Ambiente/24h + 100 °C/3h).

*Tabla 5.20. Resultados TGA probetas inmersas en solución alcalina a 50 °C*

| Horas | On Set 1 | On Set 1 | On Set 2 | On Set 2 | On Set 3 | On Set 3 |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 50 °C | (°C)     | (%)      | (°C)     | (%)      | (°C)     | (%)      |

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

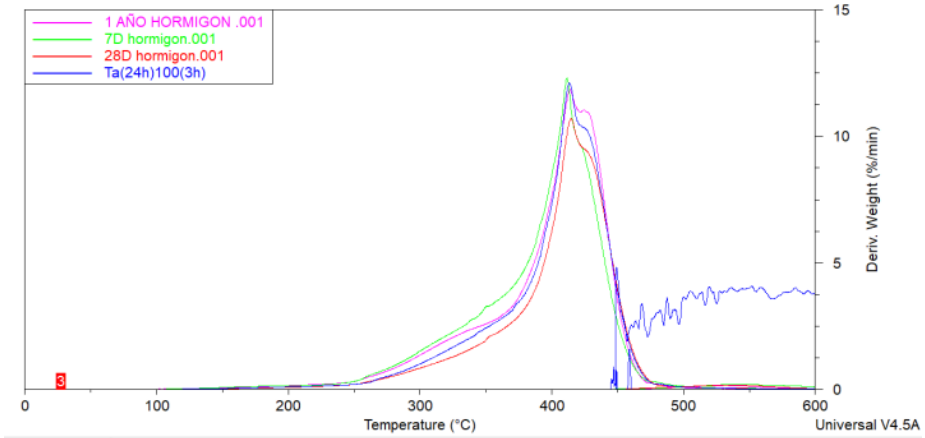
|     |     |    |     |    |     |   |
|-----|-----|----|-----|----|-----|---|
| 0   | -   | 0  | 443 | 98 | 541 | 2 |
| 8   | 278 | 30 | 433 | 69 | 528 | 1 |
| 24  | 269 | 34 | 428 | 65 | 521 | 1 |
| 48  | 278 | 29 | 431 | 71 | 523 | 1 |
| 96  | 275 | 29 | 432 | 70 | 515 | 1 |
| 168 | 284 | 26 | 435 | 73 | 519 | 1 |
| 672 | -   | 0  | 440 | 97 | 532 | 3 |

---

### **5.7.3 ANÁLISIS TÉRMICO: TGA. EN LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN PROLONGADA. EXPOSICIÓN POR INMERSIÓN EN AMBIENTE BÁSICO DEL HORMIGÓN.**

Por contra, las probetas embebidas en hormigón no presentan la misma termogravimetría, pues las zonas de 350 °C que aparecían en las atacadas por las disoluciones alcalinas quedan englobadas en el rango de los 410 °C (Figura 5.24), al igual que las temperaturas del On Set 2 se mantienen semejantes (Tabla 5.21). Luego, es de esperar que no se hayan producido esas cadenas poliméricas de menor peso, como pasaba en los apartados 5.7.1 y 5.7.2.

**-RESULTADOS EXPERIMENTALES-**



*Figura 5.24. TGA del conjunto de muestras objeto de estudio (hormigón).*

*Tabla 5.21. Resultados TGA probetas inmersas en hormigón*

| Horas hormigón | On Set 2 | On Set 2 | On Set 3 | On Set 3 |
|----------------|----------|----------|----------|----------|
|                | (°C)     | (%)      | (°C)     | (%)      |
| 0              | 443      | 98       | 541      | 2        |
| 168 (7 días)   | 440      | 97       | 545      | 3        |
| 672 (28 días)  | 447      | 99       | 531      | 1        |
| 8760 (1 año)   | 445      | 98       | 536      | 2        |

Es lógico pensar que, una vez estudiadas las propiedades mecánicas y como éstas están relacionadas con los resultados de TGA y DSC en órdenes de magnitud lógicas una con otras, nos pueden empezar a denotar que los procesos de exudado de hormigón a temperatura ambiente y a 50 °C generan unos procesos de degradación mayores que el del propio hormigón. Por tanto, todo lo expuesto en los apartados del capítulo 5.7 los primeros picos a

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

350 °C deben de estar relacionados con una fenomenología de hidrólisis y posterior disolución de segmentos de bajo peso molecular o lixiviación, en las muestras sujetas a un ambiente de disolución alcalina, así como formación de estructuras de microgel con áreas de densidad de enlaces cruzados dispersas en grupos de monómeros sin reaccionar y de ahí, el descenso en la  $T_G$  y sus propiedades mecánicas de la muestra inicial.

La pérdida de segmentos de cadena por lixiviación que se produce en la superficie en el compuesto en los estadios iniciales de la degradación, abre nuevos accesos que permiten la penetración de la disolución en el compuesto, accediendo a nuevas zonas del interior del material de forma que puede proseguir la degradación, además la entrada de la disolución puede inducir tensiones internas en el compuestos que hacen disminuir la resistencia de los mismos.

Este fenómeno se da porque las disoluciones alcalinas, al ser de menor densidad y viscosidad, son capaces de introducirse de forma más sencilla entre los poros, zonas pobres en resina y por efecto de la capilaridad y difusión, llegar a atacar en mayor categoría a los laminados expuestos. Mientras, el hormigón, que aun siendo un hormigón autocompactante, que dispone de una fluidez mayor que sus homónimos tradicionales, no es capaz de introducirse tan fácilmente como las disoluciones, además que su proceso de hidratación y endurecimiento evita que pueda ser capaz de difundirse tan

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

fácilmente como las disoluciones líquidas. Por ello, las muestras expuestas a hormigón no han sufrido procesos de hidrólisis o rotura de cadenas.

Hay que tener en cuenta que no se han realizado mediciones de ganancia o descenso del peso de las muestras antes y después de la inmersión, pero los análisis de infrarrojos nos darán una mayor perspectiva de lo que se está explicando ahora mismo.

### **5.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).**

El estudio realizado por FTIR, como hemos comentado en el anterior apartado podrá confirmar los mecanismos de degradación propuestos. Distintas probetas, principalmente las que obtuvieron menores propiedades mecánicas de todos los experimentales de degradación, han sido sometidas a un estudio por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con el fin de obtener mayor información sobre los procesos de degradación que hayan tenido lugar en la resina de VU en muestras con un mayor grado de merma en sus propiedades mecánicas.

#### **5.8.1 FTIR, EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A TEMPERATURA AMBIENTE.**

En la Figura 5.25 se muestra el resultado de infrarrojos para la probeta sin degradar y una de las más degradadas. Se evidencian los fenómenos de lixiviación debido al descenso de los tramos  $2917\text{ cm}^{-1}$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

correspondientes a los grupos alifáticos. así como un aumento en la intensidad de la banda a  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$  [91], asociado a un proceso de hidrólisis por rotura de los enlaces de ésteres aromáticos

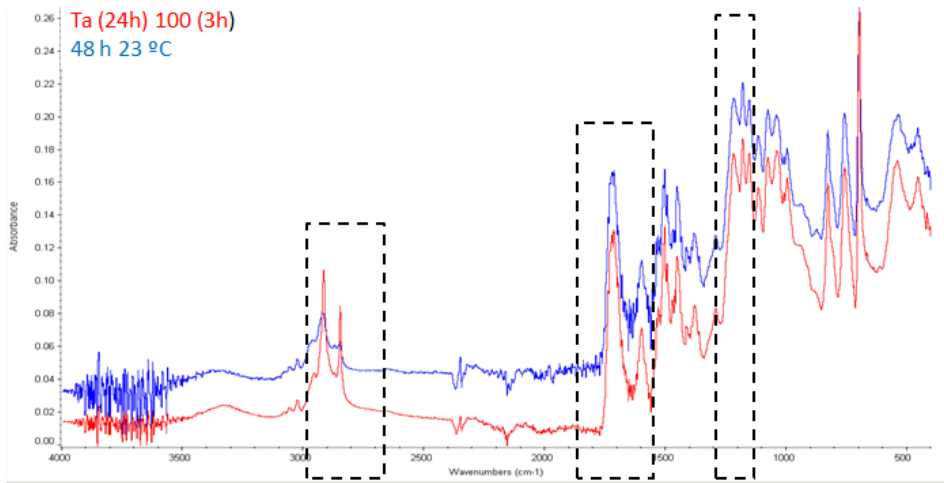


Figura 5.25. Espectro de infrarrojos de muestra sin degradar y la degrada tras 48 a 23 °C en solución alcalina.

La tabla 5.22 muestra las intensidades máximas de FTIR normalizadas, que se calcularon relacionando la altura del pico de interés con la altura del pico de la banda de C-H aromático a  $3027\text{ cm}^{-1}$  (suponiendo que este grupo funcional particular no se ve afectado por las condiciones de exposición en este estudio).

Tabla 5.22. Resultados en FTIR de las intensidades de banda normalizada.

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

| MUESTRA                | BANDA<br>1700 cm <sup>-1</sup> | BANDA<br>1250 cm <sup>-1</sup> | BANDA<br>2917 cm <sup>-1</sup> | BANDA<br>2848 cm <sup>-1</sup> |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ambiente/24h+100 °C/3h | 0,69                           | 0,76                           | 2,83                           | 2,27                           |
| 48 h (23 °C)           | 2,41                           | 2,77                           | 1,51                           | 1,18                           |
| 96 h (23 °C)           | 2,03                           | 2,18                           | 1,38                           | 0,98                           |
| 672 h (23 °C)          | 1,55                           | 2,23                           | 1,32                           | 1,10                           |

La muestra sumergida en solución alcalina a temperatura ambiente cuyas propiedades mecánicas han sido menores ha sido la muestra que ha estado sumergida 48 horas, hecho que se corrobora en valores relativos de magnitud con lo ocurrido a su espectro de FTIR.

### **5.8.2 FTIR, EXPOSICIÓN PROCEDENTE DEL EXUDADO DE HORMIGÓN A 50 °C.**

De la misma forma, las muestras expuestas a solución alcalina a 50 °C presentan la misma tendencia (Tabla 5.23). Estas tendencias están relacionadas con la resistencia a flexión de las probetas objeto de estudio así como su módulo de elasticidad en flexión. En este caso, las probetas sumergidas en disolución básica a 50 °C ha sido la de 96 h.

*Tabla 5.23. Resultados en FTIR de las intensidades de banda normalizada.*

| MUESTRA                | BANDA<br>1700 cm <sup>-1</sup> | BANDA<br>1250 cm <sup>-1</sup> | BANDA<br>2917 cm <sup>-1</sup> | BANDA<br>2848 cm <sup>-1</sup> |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ambiente/24h+100 °C/3h | 0,69                           | 0,76                           | 2,83                           | 2,27                           |



## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

|               |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|
| 48 h (50 °C)  | 1,39 | 2,02 | 2,33 | 1,07 |
| 96 h (50 °C)  | 1,71 | 2,02 | 1,28 | 1,02 |
| 672 h (50 °C) | 1,86 | 2,20 | 1,29 | 0,98 |

Tanto a temperatura ambiente, como a 50 °C, la entrada de disolución en el compuesto tiene un efecto plastificante sobre la resina produciendo reacciones de hidrólisis [121,124,125]. De ahí la reducción en la rigidez a flexión de las muestras ensayadas, aunque lo importante es que los valores de cizalla interlaminar y los de  $G_{II}$  se mantienen indemnes. Es decir, que esta nueva resina con la segmentación uretano atenúa el proceso de pérdida de tenacidad entre la fibra y la matriz, generando unas muy buenas expectativas para su uso en el sector de la construcción y todas aquellas aplicaciones que necesiten de una buena interfase fibra-matriz.

### **5.8.3 FTIR, EXPOSICIÓN POR INMERSIÓN EN AMBIENTE BÁSICO DEL HORMIGÓN.**

De la misma forma, las muestras embebidas en hormigón no presentan signos de hidrólisis de ahí que en los TGA no apareciesen los tramos de polímero a 310 °C como en el resto de ambientes ensayados. Si bien, el descenso en los tramos de banda correspondientes a los grupos alifáticos denotan a los 168 h una posible lixiviación. Esto debería de producir un descenso de las propiedades mecánicas; no obstante, de acuerdo a los visto en las fractografías, el efecto de la etringita como elemento compresor en el

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

interior de la probeta podría haber realizado un pretensado interior que favoreciera las propiedades mecánicas.

*Tabla 5.24. Resultados en FTIR de las intensidades de banda normalizada.*

| MUESTRA                  | BANDA                 | BANDA                 | BANDA                 | BANDA                 |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                          | 1700 cm <sup>-1</sup> | 1250 cm <sup>-1</sup> | 2917 cm <sup>-1</sup> | 2848 cm <sup>-1</sup> |
| Ambiente/24h+100 °C/3h   | 0,69                  | 0,76                  | 2,83                  | 2,27                  |
| 168 h hormigón (7 días)  | 0,01                  | 0,09                  | 1,45                  | 1,21                  |
| 672 h hormigón (28 días) | 0,56                  | 0,68                  | 4,33                  | 3,73                  |
| 8.760 h hormigón (1 año) | 0,10                  | 0,18                  | 1,96                  | 1,99                  |

En todos los análisis de infrarrojos presentados, se podría pensar que las cadenas de uretano (U) que presenta esta resina podría haberse visto afectada, pero se han analizado también las bandas características del uretano (1220 y 1060 cm<sup>-1</sup>) [126] y éstas no han descendido, sino que han aumentado en torno a 3 y 4 veces más que la muestra Ambiente/24h+100 °C/3h.

Esto es lógico pues los procesos de lixiviación e hidrólisis han provocado una pérdida de alifáticos y de rotura de cadenas que producen una mayor señal de las bandas asociadas al uretano. Además, de acuerdo a los ensayos mecánicos obtenidos, las probetas han ido experimentando un descenso en su rigidez, y por ende, su flexibilidad ha aumentado. Si hubieran habido fenómenos de rigidización sería un síntoma claro de pérdida de uretano. Y no solo eso, sino que la adherencia fibra matriz se ha

## -RESULTADOS EXPERIMENTALES-

mantenido sin mermas, factor asociado a la tenacidad de esta nueva resina que le confiere en parte esta segmentación uretano.

## -CONCLUSIONES-

## **6. CONCLUSIONES.**

A continuación resumiremos las conclusiones más relevantes de esta investigación, respecto a las variables estudiadas y las diferentes exposiciones en las que, estos laminados de resina viniléster-uretano con tejido 2D de alto gramaje en vidrio E han sido expuestos.

Tras desarrollar un plan de acortamiento del proceso de obtención del composite final de una jornada laboral (8 horas), intentando compensar el reposo a temperatura ambiente inicial de 24 horas por 14 e introducir un post curado más enérgico (2 horas extra de postcurado a 140 °C) se ha concluido que, aún teniendo unas propiedades mecánicas ligeramente inferiores en cuanto a propiedades a flexión se refiere, las propiedades relacionadas con la tenacidad del material en cuanto a interfase fibra matriz han sido de la misma índole. Todas estas propiedades mecánicas están en el mismo rango que las viniléster tradicionales del segmento bisfenol-A, pero mejores en cuanto a resistencia a la deslaminación en Modo II. Los estudios de las fractografías analizadas se correlacionan con la tenacidad y buena adhesión fibra-matriz de los laminados más tenaces: laminado 1, con especificaciones del fabricante y laminado 3 con los tiempos reducidos

Se ha estudiado el efecto de la degradación por inmersión prolongada en medios químicos de carácter alcalino, sobre materiales compuestos de resinas de viniléster-uretano reforzados con fibra de vidrio, simulando

## -CONCLUSIONES-

ambientes habituales de exposición procedentes del exudado de hormigón. Tanto a temperatura ambiente (23 °C) como a temperaturas elevadas de exposición para simular los meses más cálidos del sur de Europa (50 °C).

Respecto a la degradación a temperatura ambiente, este composite de resina viniléster-uretano (VU) tras estar inmerso a 23 °C, después de 28 días (672 h), ha experimentado una tasa de liberación de energía  $G_{II}$  que es ligeramente superior o igual de la inicial (3,3 kJ/m<sup>2</sup>), 55% el módulo a flexión  $E$  (8,0 GPa), así como una retención de propiedades en la resistencia a la flexión del 81% (331 MPa). Así como de un 88% la resistencia a cizalladura interlaminar  $\tau$  (30 MPa). El módulo elástico a flexión se muestra como la característica resistente más sensible a la exposición, pero no así  $G_{II}$  ni  $\tau$ , que se muestran en niveles altos. Ello nos da idea del carácter tenaz de la resina frente a otras más asentadas como las viniléster bisfenol-A (BPA).

Los resultados obtenidos tras la inmersión de las probetas de VU-fibra de vidrio en solución alcalina a 50 °C son completamente diferentes a los de las expuestas a 23 °C. De nuevo, el módulo elástico a flexión es la característica con mayor detrimento. Pasa de 14,5 a 6,9 GPa en 672 h (-52%). El valor inicial de  $G_{II}$  es superior a 3,1 kJ/m<sup>2</sup> (+52%), mientras que  $\tau$  es prácticamente igual 33 MPa (97% retenido) al igual que la resistencia a flexión ( $R$ ) mantiene el 90% del inicial; posiblemente debido al ablandamiento de la resina o procesos de reticulación secundaria que se han producido por el aporte de temperatura.

## -CONCLUSIONES-

En ambos casos, los ensayos térmicos corroboran un descenso en la  $T_G$  en la misma proporción que los resultados mecánicos, fruto de procesos de curados residuales y fenómenos de hidrólisis y lixiviación a edades tempranas (48 horas), como constatan los análisis TGA y FTIR realizados, si bien es cierto se produce una pequeña recuperación de las propiedades mecánicas una vez han pasado más de 3 semanas inmersas.

Tanto la plastificación como la lixiviación inducen niveles más altos de movilidad molecular, tanto más en la resina VU de contrastada flexibilidad, que dan como resultado la caída consiguiente de la  $T_G$ , pero no se produce descenso de sus propiedades tenaces de cizalla interlaminar, es decir, se mantiene una buena interfase fibra matriz gracias a la naturaleza de la resina y protege del ataque a las fibras mejor que otras resinas comunes, factor a tener en cuenta desde el punto de vista de durabilidad.

La pérdida de segmentos de cadena por lixiviación que se produce en la superficie en el compuesto en los estadios iniciales de la degradación, abre nuevos accesos que permiten la penetración de la disolución en el compuesto, accediendo a nuevas zonas del interior del material de forma que puede proseguir la degradación; además la entrada de la disolución puede inducir tensiones internas en el compuestos que hacen disminuir la resistencia de los mismos, pero aun de mejores propiedades que las resinas viniléster BPA, según otros autores comentados en el apartado de resultados.

## -CONCLUSIONES-

Este fenómeno se da porque las disoluciones alcalinas, al ser de menor densidad y viscosidad, son capaces de introducirse de forma más sencilla entre los poros, zonas pobres en resina y, por efecto de la capilaridad y difusión, llegar a atacar en mayor categoría a los laminados expuestos. Mientras el hormigón, que aun siendo un hormigón autocompactante y disponiendo de una mayor fluidez que sus homónimos tradicionales, no es capaz de introducirse tan fácilmente como las disoluciones, además que su proceso de hidratación y endurecimiento que evita que pueda ser capaz de difundirse tan fácilmente como las disoluciones líquidas.

Respecto a los resultados obtenidos tras la inmersión de las probetas de VU-fibra de vidrio en el propio hormigón, la evolución de las propiedades son muy semejantes respecto al patrón de comparación (T ambiente/24h + 100 °C/3h). La tasa de liberación de energía, inicialmente 3,1 kJ/m<sup>2</sup> se reduce un 16% al cabo de 28 días, para estabilizarse en 3,0 kJ/m<sup>2</sup> pasado 1 año. La resistencia a cizalladura interlaminar, inicialmente 34 MPa, se mantiene por encima del 99% retenido en los 28 primeros días. Al cabo de 1 año (H1A) sólo ha perdido 12% de su resistencia inicial. Mientras que los parámetros de tasa de liberación de energía por cizalla interlaminar y su resistencia a flexión no decrecen tanto. La rigidez a flexión se mantiene también constante, partiendo de un valor 14,2 GPa, a 7 días se ha producido un ligero aumento de la rigidez a flexión (H7D) del inicial. Transcurrido 1 año, el compuesto VU-fibra de vidrio retiene 96% del módulo (13,9 GPa).



## -CONCLUSIONES-

Estas reducciones no tan importantes a edades tempranas son debidas principalmente a que el hormigón es un fluido newtoniano. Su capacidad de difundirse en el interior de las probetas es inferior al de las soluciones alcalinas.

Los análisis de TGA y FTIR refuerzan la afirmación anterior pues no se producen fenómenos de hidrólisis como en las soluciones alcalinas anteriormente mencionadas y aunque se ha producido un ligero descenso de las propiedades mecánicas todavía siguen siendo mejores que las contrastadas en bibliografía.

Esto vuelve a denotarnos las buenas propiedades de la resina VU en cuanto a su buena adherencia a las fibras y generar una buena interfase de contacto fibra-matriz.

Por tanto, dentro del sector de la edificación, estas nuevas resinas serían unas candidatas muy prometedoras para su utilización en sistemas de refuerzo del hormigón como pueden ser barras pultruidas a modo de armaduras pasivas. Su buena capacidad de adhesión entre fibra y matriz en todos los ambientes estudiados así como unas buenas propiedades mecánicas han sido demostradas a lo largo de esta tesis. Teniendo en cuenta además que los laminados han sido fabricados por laminado manual, y una vez cortado en probetas, los bordes de las mismas no fueron recubiertos. Pues así se garantizaba un mayor frente de ataque de los medios de exposición, así

## -CONCLUSIONES-

como la existencia de las pre-grietas de los especímenes utilizados para el cálculo de  $G_{II}$ , hecho que debilita en mayor cuantía las propiedades estudiadas, si lo comparásemos con probetas recubiertas con resina en todos los bordes.

También podría usarse para la realización de prótesis en estructuras de madera, pues posee propiedades mecánicas semejantes, gracias a su buena resistencia a los agentes básicos estudiados como el hormigón, podría sustituirse en procesos de rehabilitación como puede ser la técnica beta, donde actualmente se utiliza resina epoxi, más cara y menos resistente que esta nueva resina a la humedad y agentes básicos.

## **7. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.**

Atendiendo a los resultados obtenidos y viendo las capacidades tan buenas en cuanto a tenacidad del comportamiento del composite, futuros trabajos podrían desarrollarse intentando analizar las bondades de esta resina frente a análisis cíclicos de fatiga tantos mecánicos como térmicos y de humedad, para poder determinar la influencia de pequeñas fisuras o micro grietas en la vida útil de un elemento estructural como puede ser una barra corrugada a modo de armadura pasiva para estructuras de hormigón, en las que se le requieren garantías de vida útil de más de 50 años.

También se debería analizar la influencia de los agentes ambientales básicos estudiados en un rango mayor de tiempo de exposición para poder constatar las bondades que hasta ahora parece disfrutar esta novedosa resina

De la misma manera, el haber trabajado con probetas cortadas y sin haber sellado los bordes, ha hecho que las exposiciones sean más agresivas que si hubiesen estado protegidos. Por ello otro punto a seguir analizando podría ser el comparar estos resultados otros en los que los bordes hayan sido protegidos. Hecho que sería más apropiado a una aplicación industrial, pero este trabajo ha querido colocar al material en la peor tesitura que podría estar, esto es sin proteger los bordes con resina y dejando la pregrieta accesible a los medios de ataque.

## -FUTURAS LÍNEA DE INVESTIGACIÓN-

## **8. BIBLIOGRAFÍA**

[1]. Flory, Paul J, "*Principles of Polymer Chemistry*," Connell University, First published 1953.

[2]. Bayer, O. y Müller, E, "*Angew. Chem*". 1960, Vols. 72, 934.

[3]. Lanson, H.J, "*AlMd Resins en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", . 644., New York: Wile-Interscienc, 1986, Vols. 1.

[4]. Rider, S.H. y Hardy, E.E, "*Adv. Chem. Ser*", 173, 1961, Vol. 34.

[5]. "*Engineering Materials Handbook.: Engineering plastics*" , Vol. 2.

[6]. Lowry, A.L. Smith y J.R, "*Long term durability of acrylic polyesters vs acrylic resins in glass reinforced constructions. 15th Annual conference of reinforced plastics*", The Society of the Plastics Industry , 1960.

[7]. Bascom W.D. and Drzal L.T., "*The Surface Properties of Carbon Fibre and their Adhesion to Organic Polymers*", NASA Contract Report No. 4084, NAS1-17918, NASA, Washington, DC, USA, 1987.

[8]. Toro L., Fulla J., Andrade C., Comino P., Miravete A.. "*Efecto Del Medio Agresivo Sobre La Resistencia A La Fractura De Armaduras De Polimeros Reforzados Con Fibra De Vidrio* , Anales de la Mecánica de Fractura", Vol 2, 2007.

[9]. Bhise S, Vikrant. Blacksborg, "*Strength Degradation Of Gfrp Bars*", Trabajo final de grado., Virginia, 2002.

[10]. Chin, J. W., Aouadi, K., Haight, M. R., Hughes, W. L., and Nguyen, T "*Effects of Water, Salt Solution and Simulated Concrete Pore*

## -BIBLIOGRAFÍA-

*Solution on the Properties of Composite Matrix Resins Used in Civil Engineering Applications", Polymer Composites 22(2), 282–297, 2001*

[11]. Micelli F., Nanni A., and La Tegola A., "*Effects of Conditioning Environment on GFRP Bars*", Paris: 22nd SAMPE Europe International Conference, 2001.

[12]. Sheard, P y Clarke, J J. "*Eurocrete-Using advanced composites to reinforce durable concrete structure*", Advanced composite materials in bridges and structures : 3rd International Conference, Ottawa, Ontario, Canada, 2000.

[13]. Dejke, M. Valter Sc., "*Durability And Service Life Prediction Of GFRP Bars*", Chalmers University of Technology, 2001.

[14]. Tannous, F. E. y Saadatmanesh H., , "*Environmental effects on the mechanical properties of E-glass FRP rebars*", ACI Materials Journal, 1998, Vol. 95.

[15]. Hamed Alsayed, Saleh, "*Flexural behaviour of concrete beams reinforced with GFRP bars*" s.l. : Cement and Concrete Composites, 1998, Vol. 20.

[16]. Pantuso A, Spadea G, Swamy RN, "*An Experimental Study on the Durability of GFRP Bars*" Tucson, Arizona, USA, Fiber composites in infrastructure: proceedings of the Second International Conference on Composites in Infrastructure ICCI '98, 5-7 January, 1998.

[17]. Altizer, S. D., et al, "*Proceedings from the Composite Institute's 51 st Annual Conference and Exposition*" , 1996.

## -BIBLIOGRAFÍA-

[18]. Katsuki F, Uomoto T, "*Prediction Of Deterioration Of Frp Rods Due To Alkali Attack: Non-Metallic (FRP) Reinforcement for Concrete Structures: Proceedings of the Second International RILEM Symposium*", 1995.

[19]. Uomoto, T. and Nishimura, T. "*Development of New Alkali Resistant Hybrid GFRP Rod: Non metallic (FRP) Reinforcement for Concrete Structures – Proceedings of the Third International Symposium*", Vol. 2, 1997

[20]. Coomarasamy, A. and Ip A.K.C., "*Evaluation of Fiber Reinforced Plastics (FRP) Materials for Long term Durability in Concrete Structures,*" *Proceedings of the First International Conference,*. Montreal: CDCC'98, 325-336, 1998.

[21]. Devalapura, R.K., Greenwood, M.E., Gauchel, J.V., Humphrey, T.J. "*Evaluation of GFRP Performance Using Accelerated Test Methods*", Montreal, Quebec : *Proceedings of the First International Conference, CDCC'98, Montreal, Quebec, 107-116, 1998.*

[22]. Sen, R., Mullins, G. and Salem, "*Durability of E-Glass/Vinylester Reinforcement in Alkaline Solution*", No.3, *ACI Structural Journal*, , Vol. 99, 2002.

[23]. Chu.W, Wu.L, Karbhari V.M."*Comparative Degradation of Pultruded E-Glass/Vinylester in Deionized Water, Alkaline Solution, and Concrete Leachate Solution*", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, 1405–1414, 2006

## -BIBLIOGRAFÍA-

[24]. 440, ACI Committee. "*ACI 440.1R-15-Guide for the Design and Construction of Structural Concrete Reinforced with Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Bars*", American Concrete Institute, 2015.

[25]. Chi-Hung Shen and Springer, G. "Effects of Moisture and Temperature on the Tensile Strength of Composite Materials", *Environmental Effects on Composites Materials*, Technomic Publishing Co, 79-93, 1981.

[26]. Litherland, K.L., Oakley, D.R., Procter, B.A, "*The Use of Accelerated Aging Procedure to Predict the Long Term Strength of GRC Composites*", Cement and Concrete Research, Vol. 11, 455-466, 1981

[27]. Procter, B. A., Oakley, D. R.and Litherland, K. L."Developments in the assessment and performance of GRC over 10 years", *Composites* 13(2), 73, 1982.

[28]. Phifer, S.P. and Lesko J.J, "*Moisture Absorption and Strength Characterization of Hygrothermally Aged Neat and Clay Filled Vinyl Ester and Pultruded Vinyl Ester E-Glass Laminates*", Proceedings of the First International Conference, CDCC 02, Montreal, Quebec, 485-497., 2001.

[29]. Chu W, y Karbhari V.M, "*Effect of Water Sorption on Performance of Pultruded E-Glass/Vinylester Composites*", 17(1): 63-71, *Journal of Materials In Civil Engineering*, 2005.

[30]. Williams, J. G."A *Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determining K<sub>c</sub> and G<sub>c</sub> for Plastics*", ESIS, March 1990.

[31]. Hale, G."A *Testing Protocol for Conducting J -Crack Growth Resistance Curves on Plastics*", ESIS, May, 1994.



## -BIBLIOGRAFÍA-

[32]. Moore, D. R. and Williams, J. G. "*A Protocol for Determination of the Interfacial Work of Fracture by Peel Testing of Flexible Laminates*", A Draft ESIS Protocol, July 1996.

[33]. Pavan, A "*A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determining  $K_{Ic}$  and  $G_{Ic}$  for Plastics at High Loading Rates*", ESIS Draft, 7 March 1996.

[34]. Blackman, B. and Kinloch, A. J. "*Determination of the Mode I Adhesive Fracture Energy  $G_{Ic}$  of Structural Adhesives Using the Double Cantilever Beam (DCB) Specimen and Tapered DCB Specimens*", version 97-04.

[35]. Davies, P., Blackman, B. R. K. Y Brunner, A. J. "*Standard Test Methods for Delamination Resistance of Composite Materials: Current Status.*" 345-364, , Applied Composite Materials 5, 1998.

[36]. JIS 7086, "*Testing Methods for Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fiber Reinforced Plastics*", 1993.

[37]. Carlsson, L. A. and Gillespie, J.W. "*Ch. 4 in Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*", ed. K. Friedrich, Elsevier, 1989.

[38]. Barrett, J. D. and Foschi, R. O. "*Eng. Fract. Mech. 9*". 371, 1977.

[39]. Russell, A. J. and Street, K. N. "*Proc. ICCM4*", Tokyo, 1982.

[40]. O'Brien, T. K. "*NASA Tech. Memo 110280*", Feb. 1997.

[41]. Davies, P, Ducept, F, Brunner, A. J, Blackman, B. R. K. and de Morais, A. B. "*Proc. ECCM7/ECCM CTS3*", London, p. 9, Vol. 2. 1996,

## -BIBLIOGRAFÍA-

[42]. Roulin Moloney, A. C. and Davies, P. "*Proc ECF7*", Budapest EMAS, p. 416, 1988.

[43]. Davies, P., Moulin, C., Kausch, H. H. and Fischer, M. "*Comp. Sci. & Tech. 39*", 193, 1990.

[44]. Davies, P. and Moore, D. R. "*Comp. Sci. & Tech. 38*", 211, 1990.

[45]. Davies, P. et al. "*Comp. Sci. & Tech. 43*", 129, 1992.

[46]. O'Brien, T. K. and Martin R. H. "*Comp. Tech. & Research 15(4)*", 269, 1993.

[47]. Tanaka, K., Kageyama, K. and Hojo, M. "*Composites 26(4)*". 257, 1995.

[48]. Davies, P J, "*Thermoplastic Composites 10*", 353, 1997.

[49]. Wang, Y. and Williams, J. G. "*Comp. Sci. & Tech. 43*", 251, 1992.

[50]. Martin RH, Elms T, Bowron S. "*Characterization of mode II delamination using the 4ENF. In: Proceedings of the 4th European conference on composites testing and standardization*", p. 161–70., 1998.

[51]. Schuecker C, Davidson BD. "*Evaluation of the accuracy of the four point bend end-notched flexure test for mode II delamination toughness determination*", 2137–46, Compos Sci Technol, Vol. 60(11), 2000.

[52]. Davies P, Casari P, Carlsson LA. "*Influence of fibre volume fraction on the mode II interlaminar fracture toughness of glass/epoxy using the 4ENF specimen*", Compos Sci Technol, 65(2):295–300, 2005.

[53]. BD., Davidson. "*Four point bend end-notched flexure (4ENF) test standardization update*", In: *Presentation at ASC/ASTM D30 Joint 19th tech conference*. October; 2004.

## -BIBLIOGRAFÍA-

[54]. Davidson BD, Sun XK. "*Effects of friction, geometry and fixture compliance on the perceived toughness from three- and four-point bend end-notched flexure tests*", 24(15):1611–28, J Reinf Plast Compos, 2005.

[55]. Carlsson LA, Gillespie Jr JW, Pipes RB. "*On the analysis and design of the end-notched flexure (ENF) specimen for mode II testing*", 20(6):594–604, J Compos Mater , 1986.

[56]. Brunner AJ, Blackman BRK, Williams JG. "*Calculating a damage parameter and bridging stress from  $G_{IC}$  delamination tests on fibre composites*", 66(6):785–95, Compos Sci Technol, 2006.

[57]. Blackman BRK, Brunner AJ, Williams JG. "*Mode II fracture testing of composites: a new look at an old problem*", Engng Fract Mech 73(16):2443–55, 2006.

[58]. AB., de Morais. "*Analysis of mode II interlaminar fracture of multidirectional laminates*", Compos Part A: Appl Sci, Vols. A35(1):51–7, 2004.

[59]. Pereira AB, de Morais AB. "*Mode II interlaminar fracture of glass/epoxy multidirectional laminates*", Compos Part A: Appl Sci A35(2):265–72, 2004.

[60]. Pereira AB, de Morais AB, Marquez AT, de Castro PT. "*Mode II interlaminar fracture of carbon/epoxy multidirectional laminates*", Compos Sci Technol 64(10–11):1653–9, 2004.

[61]. J. Vicens, I. Baraibar, Viña J.A., Carrión J.G., Corbella B., Fernández Canteli A., "*Ensayo De Flexión Con Entalla Final Para La Propagación De Grietas Interlaminares En Modo Ii En Materiales*

## -BIBLIOGRAFÍA-

*Composites. Estudio Experimental En Tres Laboratorios*", Anales De Mecánica De La Fractura ,Vol. 22, 2005.

[62]. American Society for Testing and Materials, "*ASTM D5528-01, Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*", 2001.

[63]. American Society for Testing and Materials, "*ASTM D6671M-04E1, Standard Test Method for Mixed Mode I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites*", 2004.

[64]. American Society for Testing and Materials, "*ASTM D7905/D7905M-14, Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*", 2014.

[65]. Davies, P. "*Protocol for Interlaminar Fracture Testing no. 2 – Mode II (ENF)*", *Protocols for Interlaminar Fracture testing of Composites*, European Structural Integrity Society, 1992.

[66]. Navarro Muedra. A, Segovia .L., E.F. "*Comparativa de análisis entre el método clásico ESIS y la Norma ASTM D-7905, para la obtención de la tenacidad a la fractura por cortante*", 86-90, *Materiales compuestos*, 2017.

[67]. *UNE EN 13554. Ensayos no destructivos. Emisión acústica. Principios generales.* . 2011.

[68]. Martínez E., Gallego A., Infantes C., Benavent Climent A., L. Morillas, J.M. Jequier, J. Juanes, A. Valea. "*Application Of Acoustic*

## -BIBLIOGRAFÍA-

*Emission Technique (Ea) For Diagnostics Of Different Types Of Materials And Structures"*, 2011.

[69]. Cauich-Cupul J., Rodríguez-Laviada J.A. y Ríos-Soberanis C.R. "*Damage detection on polymeric matrix composite materials by using acoustic emission technique n.2*", Ingeniería, investigación y tecnología, Vol. v.9 , 2008.

[70]. Hill, E v. K., II, Walker J. L. y Rowell H. G. "*Burst pressure prediction in graphite/epoxy pressure vessels using neural networks and acoustic emission amplitude data*", Materials Evaluation , June 1996.

[71]. Takahashi, K. y Choi, N.S. "*Characterization of fracture process in short-fiber-reinforced plastics by acoustic emission*", Progress in Acoustic Emission IX, AEWG & AE Group.

[72]. Valea Pérez, A., y et al. "*Aplicación De La Emisión Acústica Al Estudio De La Fractura De Un Material Composite De Matriz Viniléster*", Anales De Mecánica De La Fractura, Vol. 19, 2002,.

[73]. Fowler T, Blessing J, James A. y Strauser E., F. "*Intensity Analysis*", ASNT , 1992.

[74]. Fowler T.J., et al. "*The Monpac system*", N° 3, Journal of acousticemission, Vol. 8, 1989.

[75]. Jawed, I., Skalny, J. y Young J.F. "*Hydration of Portland Cement*", Essex, en P. Barnes (editor), Structure and Performance of Cements, Applied Science Publishers LTD., Cap. 6, 2002.

[76]. Newman, J y Choo, B S "*Advanced Concrete Technology 3" 1st Edition.* Elsevier, 2003.

## -BIBLIOGRAFÍA-

[77]. Secretaria General Técnica, "*Instrucción de hormigón estructural (EHE-08)*",. Ministerio de Fomento, 2008.

[78]. AENOR. "*UNE-EN 12390-3: Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas*", AENOR, 2009.

[79]. Ozawa K., Maekawa K., Kunishima M., Okamura H. "*High Performance Concrete Based on the Durability Design of Concrete Structures.*" *The Second East Asia- Pacific Conference on Structural Engineering & Construction*, pp.445 – 450, 1989.

[80]. Ozawa K., Maekawa K., Okamura H., "*High Performance Concrete With High Filling Capacity.*" *Proceedings of the International RILEM Symposium – Admixtures for Concrete Improvement of Properties*, pp.51 – 62, Barcelona – 1990.

[81]. Okamura H., Ouchi M. "*Self-Compacting Concrete Development, Present and Future*". *Proceedings of the First International RILEM Symposium pp.3 – 14 Sweden – 1999.*

[82]. Petersson O., Bilberg P. "*Investigation on Blocking of Self-Compacting Concrete with Different Maximum Agrégate Size and use of Viscosity Agent Intead of Filler*", *Proceedings of the First International RILEM Symposium*, 333 – 344, Sweden – 1999.

[83]. Bonhomme González, Jorge. "*Delaminación estática y a fatiga en modos I y II de un maerial compuesto de matriz epoxídica y refuerzo unidireccional de fibra de carbon*", Oviedo: Tesis Doctoral, 2007.

[84]. Gray, A.P y Elmer, Perkin. *TAAS 2*. 1972.

## -BIBLIOGRAFÍA-

[85]. Widman, G. y Riesen, R, "*Thermal Analysis*", *Hutching Verlag*, Heidelberg, 1987.

[86]. Galy, J, Sabrá A. y Pascault J.P. "*Polym. Eng. Sci*", 26, 1514, 1986.

[87]. Yang Y.S y Lee L.J. "*Polymer*", 29, 1973.

[88]. Lucas J.C., Borrajo J y Williams R.J.J. "*Polymer*", 34, 3216, 1993.

[89]. Fava, R.A. "*Polymer*", 9,137, 1968.

[90]. Hesse M., Meier H., Zeeh B. "*Métodos espectroscópicos en química*", 2005.

[91]. Gu X., Raghavan D., et al. "*Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: exposure to alkaline solution at room temperature*", *Polymer Degradation and Stability* 74 (1), pp.139-149, 2001.

[92]. Mujika F, Arrese A, Adarraga I, Usue Osés. "*New correction terms concerning three-point and four-point bending*", pp.25-37, *Polymer Testing* 55 , 2016.

[93]. Arrese A., Carbajal N., Vargas G., Mujika F. "*A new method for determining mode II R-curve*", *Engineering Fracture Mechanics* 77; 51–70, 2010.

[94]. Bolomey J, "*Granulation et prevision de la resistance probable des betons*", *Travaux* 19(30), 228–232, 1935.

[95]. EFNARC. "*Specifiction And Guidelines for Self-Compacting Concrete*" *Febrero 2002*. \_ *HYPERLINK "http://www.enfrac.org"*

[96]. Gomes P.C.C., Getty R., Roncero J., Agulló L. "*Estudo dos Fatores que Divergem a Dosagem de Saturação do Superplastificante da*

## -BIBLIOGRAFÍA-

*Argamassa e do Concreto a do Sistema Pasta.*”, Engenharia, Ciencia e Tecnología, nº16, 4 – 16, 2000.

[97]. Zerbino R., Agulló L., Barragán B., Garcia T., Gettu R. "*Workability tests and rheological parameters in self-compacting concrete-Materials and Structures*", Issue 7, pp 947–960 , Vol. 42, August 2009.

[98]. Sahuquillo Navarro O. "*Estudio de la degradación de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio en medios neutros y alcalinos*", Valencia (Spain), Universitat Politècnica de València, 2012.

[99]. Boinard E., Pethrick R. A., Dalzel-Job J., and Macfarlane C. J.. "*Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fibre reinforced composites-polyester and vinyl ester laminates*", no. 8, Journal of Materials Science, Vol. 35.

[100]. A. Kootsookos and P. . Burchill. "*The effect of the degree of cure on the corrosion resistance of vinyl ester/glass fibre composites*", no. 4, Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf., , Vol. 35, 501–508, Apr. 2004.

[101]. Antequera P., Miravete A., and Jiménez L. "*Los materiales compuestos de fibra de vidrio*", SPUZ, Zaragoza, 150–170, 1991.

[102]. Carlsson L., Davies P., Rannou F., Cantwell W., and Pomiès F. "*Durability of composites materials in a marine environment*," ICCM/9: Composites properties and applications. 308–315, Vol. 6, 1993.

[103]. Valea A., Martinez I., Gonzalez M. L., Eceiza A., and Mondragon I. "*Influence of cure schedule and solvent exposure on the dynamic*



## -BIBLIOGRAFÍA-

*mechanical behavior of a vinyl ester resin containing glass fibers*", no. 13, 2595–2602, J. Appl. Polym. Sci, Vol. 70, Dic.1998.

[104]. Miravete de Marco A., Larrodé Pellicer E., and Castejón Herrer L.. "*Materiales compuestos II*", Zaragoza: SPUZ, 175–177, 2000.

[105]. Marshall J. M., Marshall G. P., and Pinzelli R. F. "*The Diffusion of Liquids into Resins and Composites*", 3, Polymer Composites, 131–137, Vol. 13, 1982.

[106]. Ghorbel I. and Valentin D. "*Hydrothermal Effects on the Physico-Chemical Properties of Pure and Glass-Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Resins*", 4, Polymer Composites, pp.324–334, Vol. 14, 1993.

[107]. Chin, Joannie W., et al. "*Effects of water, salt solution and simulated concrete pore solution on the properties of composite matrix resins used in civil engineering applications*", Polymer Composites, Vol. 22(2), pp.282-297, April 2001.

[108]. Dukes R. and Griffiths D. L. "*Marine Aspects of Carbon-Fibre and Glass-Fibre/Carbon-Fibre Composites*", *Proceedings of the International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications*, Dorset, England, 1971.

[109]. Karbhari V. M., Rivera J., and Zhang J. "*Low-Temperature Hygrothermal Degradation of Ambient Cured E-Glass/Vinylester Composites*", *Journal of Applied Polymer Science*, 2001.

[110]. Fares E. Tannous, Hamid Saadatmanesh. "*Environmental effects on the mechanical properties of E-glass FRP rebars*", 2 ACI Materials Journal, Vol. 95, Mar 1998.

## -BIBLIOGRAFÍA-

[111]. Uomoto T., Katsuki F.. "*Prediction of deterioration of FRP roods due to alcali attack*", *Proceedings Of The Of The Second International Rilem Symposium*. L.TAERWE, 1995.

[112]. Altizier S.D., Vijay P.V., GangaRao H.V.S, Douglass N. and Pauer R. "*Thermoset Polymer Performance under Harsh Environments to Evaluate Glass Composite Rebars for Infraestructure Applications*", *Proceedings from the Composite Institute's. 51 st Annual Conference and Exposition*, 1996.

[113]. Bhise, Vikrant S. "*Strength Degradation Of Gfrp Bars, Trabajo final de grado*. Blacksburg, Virginia, 2002.

[114]. Isha, N. Sela and O. "*Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review*" . no. 5, 423–435, *Composites*, Vol. 20, Sep. 1989.

[115]. Laksimi A., Benzeggagh M. L., Jing G., Hecini M., and Roelandt J. M.. "*Mode I interlaminar fracture of symmetrical cross-ply composites*", no. 2, 147–164, *J, Compos. Sci. Technol*, Vol. 411991.

[116]. Charalambides M., KinlocA. J. h, Wang Y., and Williams J. G.. "*On the analysis of mixed-mode failure*", no. 3, 269–291, *Int. J. Fract*, Vols. 54, 1992.

[117]. Lee, V. M. and Karbhari R. "*On the Effect of E-Glass Fiber on the Cure Behavior of Vinylester Composites*," no. 10, 901–918, *J. Reinforced Plastic Composites*, Vol. 21, 2002.

## -BIBLIOGRAFÍA-

[118]. A.M. Visco, N. Campo, P.Cianciafara. "*Comparison of sea water absorption properties of thermoset resins based composites*", 42, Composites: Part A, 2011.

[119]. Sánchez Bolinches, A. "*Influencia de la etapa de curado a baja temperatura en el comportamiento a fractura en modo II de composites viniléster-BPA y su durabilidad en condiciones extremas de temperatura*", Tesis Doctoral, Valencia, UPV, 2016.

[120]. Marais, S., M. Metayer, et al. "*Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins - influence of resin curing*", European Polymer Journal 36(3), . 453-462, 2000.

[121]. Kajorncheappunngam, S., R. K. Gupta, et al. "*Effect of aging environment on degradation of glass-reinforced epoxy*", Journal of Composites for Construction 6(1), 61-69, 2002.

[122]. Ziaee, S. and Palmese, G. R. "*Effects of Temperature on Cure Kinetics and Mechanical Properties of Vinyl-Ester Resins*", Journal of Polymer Science: Part B 37,725–744, 1999

[123]. Ghorbel, I. and Valentin, D. "*Hydrothermal Effects on the Physico-Chemical Properties of Pure and Glass-Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Resins*", Polymer Composites 14(4), 324–334 , 1993.

[124]. Sonawala, S. P. and Spontak R. J.. "*Degradation kinetics of glass-reinforced polyesters in chemical environments. 1. Aqueous solutions*", Journal of Materials Science 31(18), 4745-4756, 1996.

## -BIBLIOGRAFÍA-

[125]. Van de Velde, K. and Kiekens P.. "*Effects of chemical environments on pultruded E-glass reinforced polyesters*", Journal of Composites Technology & Research 23(2), 92-101, 2001.

[126]. Badri K., Sien Binti Haji, Chee W. y Shahrom B., M.. "*FTIR Spectroscopy Analysis Of The Prepolymerization Of Palm-Based Polyurethane*", Malaysia: Solid State Science and Technology, Vol. 18, No 2, 1-8 , 2010.

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y  
PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

