

I. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

Los materiales poliméricos han ido adquiriendo, desde mediados del pasado siglo, un protagonismo cada vez mayor como consecuencia de sus atractivas propiedades, entre las que destacan ligereza, facilidad de transformación, libertad de diseño de piezas y economía. Las desventajas iniciales, como sus limitaciones frente a materiales tradicionales en cuanto a resistencia mecánica, han dado lugar al estudio combinaciones de polímeros, principalmente termoestables, con otros materiales que actuarán como refuerzos, abriendo de este modo nuevas perspectivas en aplicaciones de materiales compuestos hasta entonces restringidas casi exclusivamente a los materiales metálicos. De este modo se convierten en una alternativa firme para el diseño de equipamiento y estructuras cada día más importantes, sustituyendo a materiales tradicionales como el acero o la madera.

La evaluación del comportamiento mecánico de los materiales compuestos es una de las prioridades en prácticamente cualquiera de sus aplicaciones, teniendo que considerar otra serie de factores en el caso de aplicaciones específicas. La resistencia química del compuesto, por ejemplo, se convierte en una característica crítica en el caso de aquellas aplicaciones que requieran un contacto prolongado con líquidos de diferente naturaleza química, que puedan propiciar degradación, produciendo transformaciones tanto a nivel morfológico como microestructural, y consecuentemente, derivando en variaciones significativas de las propiedades del compuesto, que son importantes tener en consideración.

Actualmente, estos materiales se encuentran presentes en aplicaciones estructurales en sectores tan exigentes como el aerospacial; militar; el

transporte aéreo, terrestre y naval; la industria química; construcción; ocio y deporte, entre los sectores más destacados. Cubriendo un amplio rango de aplicaciones con diferentes niveles de especificaciones en cuanto a solicitaciones así como a necesidades condicionadas por los ambientes que pueden provocar el deterioro de los compuestos.

En el sector de la ingeniería civil se ha observado un reciente interés en este tipo de materiales, empleándolo en estructuras primarias, en rehabilitación y restauración de estructuras existentes, así como material de refuerzo del hormigón; donde fundamentalmente van a estar en contacto prolongado con medios con carácter fuertemente alcalino. De otro lado, la industria química apuesta por este tipo de materiales por las ventajas implícitas derivadas de sus interesantes propiedades: ligereza, comportamiento mecánico, y con mención especial para la resistencia a corrosión, así como, y no menos importante, la reducción en costes tanto de fabricación como de mantenimiento durante su vida útil que se derivan de las propiedades del material.

En sus aplicaciones en el sector industrial nos podemos encontrar estos materiales en contacto prolongado con medios químicos de diferente naturaleza, por ejemplo en: tuberías, canalizaciones, depósitos de almacenamiento, tolvas, contenedores etc.

De igual manera, en el sector naval, hay que tener en consideración el ambiente salino, y los materiales compuestos se emplean en la fabricación de embarcaciones tanto pesqueras como de recreo.

Teniendo en consideración las necesidades de los sectores industriales que demandan este tipo de materiales compuestos en infraestructuras y otras aplicaciones, y donde cuestiones relativas al comportamiento en servicio de los compuestos y su durabilidad juegan un papel primordial, permite establecer que el estudio de la resistencia de los materiales compuestos expuestos a ambientes agresivos y su efecto sobre sus propiedades constituyan un objetivo básico de investigación.

Tal es la importancia de la degradación del material compuesto debida al contacto con diferentes soluciones, especialmente relacionado con el medio salino fundamentalmente en aplicaciones navales, así como con medios de elevada agresividad en aplicaciones dentro de la industria química o en el sector de la ingeniería civil, que ha dado lugar a un interés creciente en el estudio de la evaluación del comportamiento de materias primas, semielaborados o productos acabados, en los distintos medios de degradación involucrados.

De este tipo de materiales compuestos de matriz termoestable, destacan los obtenidos a partir de matrices de resinas de poliéster insaturado y de viniléster, por su importante consumo en los sectores industriales fundamentalmente justificado por su relación calidad-precio.

Por tanto, el análisis de la pérdida de resistencia en los materiales compuestos frente a la acción prolongada de medios acuosos, salinos y alcalinos, constituye el objetivo global de la investigación propuesta, junto con el conocimiento de los mecanismos que gobiernan la degradación y que nos suministran información de lo que le va sucediendo al material a lo largo de su vida en servicio. De esta forma se pueden establecer modelos predictivos que permitan establecer la vida útil del material, a la vez que

modelizar a priori el comportamiento del mismo, para prever labores de reparación o sustitución del mismo.

La línea de investigación en la que se encuadra la presente investigación, nace a partir de un trabajo solicitado por una conocida empresa multinacional de construcción de material ferroviario, sobre la fabricación de materiales compuestos de poliéster con fibra de vidrio. A raíz de esta línea surgen varias investigaciones sobre la incidencia de las condiciones ambientales en las propiedades mecánicas del compuesto, proceso de moldeo, efecto de la degradación lumínica, etc.. Así como la influencia del curado en el comportamiento de estas resinas frente a la degradación en medio salino.

Continuando en esta línea, la presente investigación se encuadra en el estudio del comportamiento de materiales compuestos cuando se encuentran expuestos por inmersión a medios químicos de diferente naturaleza durante periodos largos de exposición. La línea de investigación se centra en el análisis de la degradación, de compuestos de poliéster insaturado y viniléster reforzados con fibra de vidrio, expuestos a diez soluciones químicas por inmersión, que abarcan desde las soluciones acuosas con carácter neutro a soluciones fuertemente alcalinas y ácidas; sin olvidar, los medios de naturaleza orgánica como son las gasolinas comerciales. De esta forma se cubre un amplio espectro de medios de exposición en los que estos materiales compuestos pueden encontrarse y verse afectados durante su vida en servicio. De esta forma se mantiene una línea de continuidad, que complementa perfectamente las investigaciones realizadas previamente.

De este modo, se llevará a cabo la simulación en el laboratorio de la exposición de los materiales compuestos durante su vida en servicio a las soluciones acuosas con carácter neutro y alcalino, que son las

seleccionadas en la presente investigación entre el total de medios que conforman la línea de investigación descrita, para llevar a cabo la caracterización de los compuestos sometidos a exposición en dichas soluciones.

1.2. OBJETIVOS

Los materiales compuestos de matriz termoestable se presentan como una alternativa real a materiales utilizados de forma tradicional, donde sus conocidas ventajas juegan un papel fundamental. En su puesta en servicio, y debido a las aplicaciones en las que se incorporan, se van a encontrar en contacto directo con ambientes que pueden afectar a sus propiedades tanto físicas, químicas como microestructurales, en perjuicio de sus propiedades finales. Teniendo especial interés el efecto producido por la degradación en los compuestos con tiempos reales de puesta en servicio. Para de esta forma conocer el comportamiento de los mismos y poder establecer el tiempo de vida útil una vez puestos en servicio. Por todo ello, el objetivo general de la investigación reflejada en la presente tesis está focalizado en:

- Estudiar el efecto de la degradación por inmersión prolongada en medios químicos, con carácter neutro y básico, de materiales compuestos, de resinas de poliéster ortoftálico y de viniléster reforzados con fibra de vidrio con diferentes disposiciones, simulando ambientes habituales de exposición.
- Evaluar el efecto de la inmersión así como su cuantificación, estableciendo los mecanismos de degradación responsables del deterioro.

Para alcanzar el objetivo global se plantean los siguientes objetivos parciales.

- Analizar la respuesta mecánica de los compuestos, en los diferentes medios químicos, para evaluar el deterioro en propiedades mecánicas en función del tiempo de inmersión.
- Investigar la influencia de las disposiciones de refuerzo utilizadas y de la matriz termoestable empleada en la evolución de los indicadores resistentes.
- Establecer un modelo predictivo de degradación de las características resistentes en función del tiempo de exposición.
- Estudiar los mecanismos que afectan a la durabilidad del material y gobiernan la degradación de los mismos, permitiéndonos conocer el comportamiento del material ante el efecto del medio de degradación.

1.3. APORTACIONES DE LA INVESTIGACIÓN

El haber considerado periodos largos de inmersión sin recurrir a ensayos acelerados, permite disponer de información real del efecto de la degradación sobre estos compuestos. Estas condiciones simulan la exposición a temperatura ambiente durante la puesta en servicio de los compuestos en los medios químicos seleccionados, concretamente ambientes con carácter neutro y solución salina así como medios alcalinos.

El análisis de los indicadores mecánicos de los compuestos que han permanecido en inmersión en los medios químicos investigados, permite distinguir para los primeros tiempos de exposición una caída más significativa en las propiedades de los materiales, seguida de un comportamiento con una tendencia asintótica en la respuesta mecánica obtenida. De esta forma se formula un modelo predictivo de las propiedades mecánicas con el tiempo de exposición, que permita predecir sus

propiedades así como planificar posibles reparaciones o sustituciones de los mismos.

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

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, denotándose no sólo en una pérdida más significativa de indicadores resistentes, sino también en la pérdida de integridad registrada a partir de las propiedades superficiales de los materiales compuestos.

II. PANORAMA CIENTÍFICO

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la degradación de materiales que tantas pérdidas económicas produce en el mundo industrial y en la vida cotidiana, obliga, la mayor parte de las veces, a su sustitución para preservar la seguridad. Uno de los campos, donde se ha trabajado más intensamente los últimos años, es en la búsqueda de nuevos materiales, que puedan sustituir a los clásicos, por su comportamiento mejorado contra este fenómeno [Otero 1997].

Dentro de este área de investigación, polímeros y cerámicos han jugado un papel muy importante. Los primeros, bien sean termoestables, termoplásticos o elastómeros han contribuido de forma eficaz en esta lucha, puesto que unen a sus propiedades mecánicas específicas, una alta resistencia a los agentes agresivos [Gnauck 1992]. Las aplicaciones de estos materiales se extienden buscando un mejor comportamiento en la lucha contra la degradación, desde la fabricación de maquinaria y elementos para todo tipo de aplicación industrial, hasta los más recientes avances en campos como medicina, electrónica e industrial aeroespacial, sin menoscabo, de su aplicación en múltiples útiles de uso diario.

Además de los materiales anteriores, metales, cerámicos y polímeros, existe un importante conjunto de materiales obtenidos por combinación de materiales individuales pertenecientes a las categorías anteriores, estos son los materiales compuestos. Dentro de este grupo, los materiales compuestos reforzados con fibras se presentan como materiales alternativos ingeniería por su buena resistencia química [Miracle 2001] por la posibilidad de ajustar sus propiedades finales a través de la selección sus componentes individuales, fibra y matriz, y de la técnica de procesado [Miravete 2000].

Una correcta selección de fibra, matriz y las condiciones de interfase permiten obtener un material compuesto con una combinación de resistencia y módulo comparable o incluso superior a los conseguidos con alguno de los materiales convencionales [Michaeli 1989]. Los materiales compuestos presentan mejores propiedades específicas que los metales Figura II.1, debido por su menor densidad. Además de una destacable resistencia y tolerancia al daño en fatiga. Otro factor clave en muchas industrias, especialmente en sector del automóvil y aeroespacial, es la reducción del peso final, que mejora en la eficiencia, cualidad con la que también cuentan estos materiales.

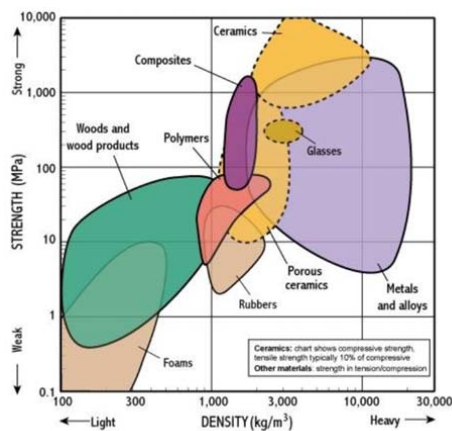


Figura II.1. Resistencia de los materiales en función de su densidad.

Los materiales compuestos de matriz polimérica, en general presentan una mejor resistencia química que los metales [ASM Internacional 2003]. Sin embargo, algunos de estos compuestos tienen tendencia a absorber humedad, provocando cambios dimensionales y tensiones internas en el material [Abey 1982, Collings 1991, Akay 1997, Gellert 1999], que pueden reducir su vida útil y hacen disminuir sus propiedades.

Además en el caso de reforzar con fibras, las mejores propiedades se consiguen en la dirección axial de las mismas [Suherman 2007], obteniendo por tanto materiales anisotrópos, lo que añade un considerable grado de complejidad en el diseño del componente. Lo que a priori puede ser un inconveniente, sin embargo, proporciona una oportunidad única de ajustar las propiedades, reforzando la estructura en las direcciones con solicitaciones mecánicas, evitando de esta forma el material redundante [Tarfaoui 2008]. También tiene interés el hecho que los coeficientes de expansión térmica de muchos de los compuestos reforzados con fibras son menores que los de los metales, por lo que los compuestos exhibirán mejor estabilidad dimensional en el caso de que durante su vida en servicio se produzcan variaciones en la temperatura.

Además de sus buenas propiedades específicas (resistencia y módulo) y la reducción en el peso final, la versatilidad y facilidad de fabricación de formas complejas, junto a la buena resistencia química, va a permitir reducir los costos de mantenimiento o prolongar considerablemente los periodos de sustitución [Salvador 2003]. A efectos de comparación, un material compuesto constituido por fibra de carbono de alta resistencia y matriz epoxi, con volumen de fibra del 60 % y con configuración cuasiisótropa, tiene unas características y rigidez equivalentes a una aleación de aluminio de uso aeronáutico con un ahorro en peso del 30 %.

2. MATERIALES COMPUESTOS

2.1. DEFINICIÓN

El desarrollo de los materiales compuestos surge ante la necesidad de aplicaciones con unas especificaciones de servicio muy concretas. Un material compuesto se define como un material formado por una fase discontinua, también llamada refuerzo, de la que dependen principalmente las propiedades mecánicas, y por una fase continua o matriz que engloba al refuerzo, responsable de la resistencia térmica y ambiental del material [Miracle 2001]. El compuesto resultante presenta propiedades mejoradas respecto a los materiales constituyentes por separado.

La filosofía de los materiales compuestos puede encontrarse en la misma naturaleza, el tronco de los árboles por ejemplo, está constituido por fibras de celulosa embebidas en una matriz de lignina, conformando auténticas estructuras resistentes sometidas a esfuerzos considerables (viento, peso propio,...), donde el refuerzo es el encargado de soportar los esfuerzos mecánicos y la matriz configura la estructura final. El hombre, por imitación de la naturaleza, fabrica materiales compuestos artificiales, que ampliarán el rango de aplicaciones potenciales al obtener un material con propiedades mejoradas [Miravete 2000], un buen ejemplo lo constituye el plástico reforzado con fibra de vidrio. Es un material formado por fibras de vidrio embebidas en una matriz polimérica, que reúne lo mejor de sus componentes, dando lugar a un producto superior a cualquiera de sus componentes por separado [Jang 1994].

2.2. CLASIFICACIÓN

Los materiales compuestos se pueden clasificar atendiendo a la naturaleza de la matriz constituyente: metálica, cerámica o polimérica [Miravete 2000, Miracle 2001, ASM Internacional 2003].

- **Materiales compuestos de matriz metálica (MMC):** se mejora el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base, pudiendo obtenerse una direccionalidad de las propiedades. El incremento de resistencia va unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Como matrices se utilizan aluminio, titanio, plata, cobre,... y en refuerzos se emplean fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas, como por ejemplo: boro, carburo de silicio, óxido de aluminio, tungsteno,... La obtención de estos materiales conlleva unos costes de fabricación elevados.
- **Materiales compuestos de matriz cerámica (CMC):** estos compuestos presentan una gran complejidad, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material con la inherente resistencia térmica de esta familia de materiales, pero con valores de tenacidad que permita su utilización en aplicaciones estructurales. Las matrices más empleadas son el carburo de silicio, alúmina y zirconas. Como refuerzo se usan fibras de carbono, óxido de aluminio, carburo de silicio, tungsteno, etc.
- **Materiales compuestos de matriz polimérica (PMC):** son los materiales compuestos de mayor utilización a nivel industrial. Se requiere todavía mejorar su tolerancia al daño, o su capacidad estructural para soportar daños habituales durante su vida servicio (impactos, etc.), sin una degradación significativa de sus propiedades. En cuanto a matrices de naturaleza orgánica se distinguen entre: termoestables (epoxi, poliéster, viniléster, fenólicas,...) y termoplásticos (polipropileno, poliamida,...). Las

fibras de refuerzo más habituales son las de vidrio (E, R, C, ...), carbono y aramida. Estos compuestos, respecto a los otros, cuentan con una tecnología de fabricación mucho más sencilla y desarrollada, con menores costos tanto de materias primas como de fabricación.

La elección del tipo de matriz está condicionada fundamentalmente por la temperatura de servicio. Los materiales compuestos de matriz polimérica son apropiados hasta 200°C, los de matriz metálica hasta casi la temperatura de fusión de la aleación correspondiente, y las matrices cerámicas para temperaturas extremas [98-Jang 1994].

En cuanto a la morfología del refuerzo utilizado, podemos diferenciar los refuerzos en forma de partículas y de fibras (cortas o continuas) y estructurales [Miravete 2000]. En el caso de las fibras podrán estar orientadas en una única dirección o conformando tejidos con diferentes disposiciones según la orientación de los mazos de fibras. Desde el punto de vista de propiedades mecánicas, el uso de fibras continuas en la dirección del esfuerzo aplicado permite obtener una gran mejora; mientras que con fibras cortas y partículas, el incremento en resistencia es menos significativo [Suherman 2007], obteniendo en cambio una gran isotropía en el material. Para obtener un incremento sustancial en las propiedades de los compuestos, de forma general, se consigue con una fracción en volumen mínimo de fibra del 10% [Miracle 2001].

3. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

3.1. MATRIZ

En los compuestos de matriz polimérica (PMCs) se puede distinguir entre matrices termoplásticas y termoestables. En la Tabla II.1 se muestran ejemplos de estos dos tipos de matrices.

Tabla II.1. Matrices orgánicas.

Matrices Orgánicas	Matrices
Termoestables	Poliéster, Viniléster, Epoxi, Fenólica, Esteres Cianato, Bismaleimidas, Poliimididas, Polieteramida
Termoplásticos	Polietileno, Poliestireno, Nylon, Polipropileno, Acetato, Policarbonato, Polimetacrilato de Metilo, PET, Polioximetileno, Polieterimida

3.1.1. Matrices termoplásticas

Las matrices termoplásticas de altas prestaciones se han desarrollado con el objetivo de obtener materiales aptos para altas temperaturas y conseguir elevada resistencia al impacto. Estas matrices son muy diferentes de los termoplásticos convencionales (polipropileno, polietileno, nylon, etc.), que se caracterizan por unas propiedades muy bajas a altas temperaturas comparados con las matrices de altas prestaciones, de mayor dureza y mejor comportamiento con la temperatura. En los compuestos con matrices termoplásticas convencionales se emplea fibra corta como refuerzo por su facilidad para la producción de grandes series, aunque presentan desventajas como bajo módulo y poca resistencia a disolventes.

Las matrices termoplásticas en general se consideran semicristalinas o amorfas. Destacan las resinas poliariléter cetona (PEEK), polisulfuro de fenileno (PPS) y polieterimida (PEI) que mantienen el carácter termoplástico

en el compuesto. Las matrices termoplásticas no absorben cantidades significativas de agua, pero su mejorable resistencia a disolventes orgánicos es un área de interés en termoplásticos amorfos.

Es importante tener en cuenta que las matrices más empleadas en materiales compuestos son las termoestables, entre las que destacan el poliéster, viniléster y epoxi.

3.1.2. Matrices termoestables

Los polímeros termoestables, son líquidos a temperatura ambiente y necesitan de un curado para alcanzar el estado sólido [Michaeli 1989]. La reacción irreversible de curado, se puede llevar a cabo mediante calentamiento, siendo esta la forma más habitual, aunque para ciertos sistemas también es posible mediante diferentes tipos de radiación como la ultravioleta, haz de electrones, rayos gamma o microondas [Shull 2000]. Como resultado se obtiene un sólido formado por una red molecular tridimensional de cadenas poliméricas unidas entre sí. Las unidades moleculares que forman la red, la longitud y la densidad de entrecruzamiento, influirán en las propiedades mecánicas del material.

En general, el sistema utilizado consiste en un líquido viscoso que cuando se combina con un catalizador apropiado puede entrecruzarse mediante reacción química controlada, que aumentará la viscosidad hasta que pierda su fluidez (punto de gelificación), dando lugar a un sólido duro infusible. El material compuesto (laminado o pieza final) quedará constituido al impregnarse el material de refuerzo con la resina catalizada, que posteriormente endurecerá conteniendo al refuerzo.

El curado de las resinas termoestables supone crecimiento de la cadena, ramificaciones y entrecruzamiento. La reticulación de las cadenas aumenta

la rigidez de las resinas, eleva su resistencia mecánica y a los medios químicos a la vez que mejora la estabilidad térmica [Miravete 2000]. Las propiedades están relacionadas con el grado de entrecruzamiento y el peso molecular de las cadenas entre entrecruzamientos. De un mayor grado de entrecruzamiento resulta una matriz de mayor rigidez o con mayor módulo elástico. Aunque un alto grado de entrecruzamiento con cadenas de alto peso molecular entre los entrecruzamientos, van a presentar movilidad molecular limitada, bajo alargamiento en fractura, baja resistencia a impacto y menor tenacidad a fractura. La reducción en el peso molecular de las cadenas aumenta la tenacidad, aunque ve comprometida su estabilidad a los medios químicos [Jang 1994].

La matriz en el material compuesto reforzado con fibras cumple las siguientes funciones:

- Fijar las fibras en el ordenamiento geométrico deseado.
- Transmitir los esfuerzos a las fibras.
- Mantener separadas las fibras evitando la abrasión entre ellas.
- Proteger al refuerzo de los agentes externos antes, durante y después de su procesado, como por ejemplo de la humedad o del ataque químico.

La matriz es el componente más débil del material compuesto desde el punto de vista estructural, debido a que los refuerzos empleados son más resistentes y de mayor rigidez, Figura II.2. Sin embargo, la matriz proporciona una transferencia efectiva de los esfuerzos al refuerzo, para hacer efectivo todo su potencial resistente. De este modo la fase continua (matriz), controla las propiedades transversales, la resistencia interlaminar y la resistencia a temperatura del compuesto.

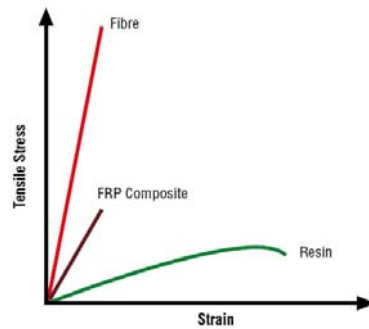


Figura II.2. Esquema del comportamiento de fibra, compuesto y matriz.

Además, la matriz proporciona una respuesta inelástica fundamental, lo que permite reducir de forma importante la concentración de tensiones y distribuir las tensiones internas de los refuerzos fracturados. En matrices orgánicas esta respuesta se obtiene habitualmente por medio de microfracturas. Así mismo, la desunión considerada como un fenómeno interfacial, es un mecanismo que contribuye a la redistribución y reducción de la concentración de tensiones.

En las resinas termoestables podemos diferenciar las que endurecen por copolimerización de radicales, como por ejemplo, las resinas de poliéster insaturado (UP), viniléster (VE) u otros sistemas con dobles enlaces en su estructura [Hsu 1993a, Hsu 1993b]. La velocidad de la polimerización por radicales es elevada lo que hace posible, en general, tiempos cortos de endurecimiento. Por otro lado, están las resinas que polimerizan por reacciones de condensación y adición entre sus grupos funcionales, como las resinas epoxídicas, fenólicas, bismaleimida, poliimididas etc. Estas últimas van a presentar mejores características térmicas y mecánicas que las endurecidas por radicales [Michaeli 1989]. La Tabla II.2 se clasifican las matrices termoestables en función de la temperatura de servicio [Miravete 2000].

Tabla II.2. Resinas termoestables en función de la temperatura de utilización.

Bajas Temperaturas	Medias Temperaturas	Medias-Altas Temperaturas	Altas Temperaturas
Poliéster	Viniléster Epoxi	Fenólica	Bismaleimida Poliimida Esteres cianato Polieteramida

Las matrices orgánicas termoestables para aplicaciones comerciales emplean, de forma general, el poliéster y viniléster en aplicaciones de bajo coste y tipo epoxi para aplicaciones de alta calidad y con elevadas prestaciones. La Tabla II.3 resume las propiedades a tracción típicas de estas resinas poliméricas usadas en ingeniería civil [Hollaway 2010].

Tabla II.3. Propiedades mecánicas típicas de tracción de resinas usadas en ingeniería civil.

Material	Resistencia específica	Resistencia tracción (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Coef. expansión ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Poliéster	1.28	45-90	2.5-4.0	100-110
Viniléster	1.07	90	4.0	80
Epoxi	1.03	90-110	3.5	45-65

Las matrices más utilizadas en materiales compuestos de matriz termoestable son las de **poliéster** y **viniléster**. Se utilizan en aplicaciones industriales, de transporte y en productos comerciales [McConell 2010]. Entre ellas destacan los sistemas de conducción con resistencia química en plantas químicas de procesamiento, tanques de almacenamiento y reactores [Selley 1991]; aplicaciones en infraestructuras en ingeniería civil [Hollay 2010], cabinas de camiones y sistemas para el transporte de mercancías; bañeras y duchas; embellecedores y puertas de automóvil. El gran número de formulaciones de las resinas, agentes de curado, aditivos y cargas

permiten una gran versatilidad con un amplio rango de propiedades finales en función de la aplicación final.

El desarrollo de silanos como agente de acoplamiento, con una alta efectividad en la unión con las fibras de vidrio, permite la fabricación de compuestos de poliéster y viniléster reforzados con fibra de vidrio que presentan unas excelentes propiedades mecánicas y una aceptable durabilidad a los agentes ambientales [Swain 1990, Chua 1992a]. Esta mejora en las propiedades mecánicas es un factor fundamental para el uso generalizado de estos compuestos en la actualidad.

Los problemas encontrados para conseguir una adecuada adhesión con las fibras de carbono y la aramida en las matrices de poliéster y viniléster han hecho desistir en el desarrollo de aplicaciones de compuestos con esta combinación matriz-refuerzos [Miracle 2001].

Aunque hay aplicaciones de compuestos reforzados con fibra de vidrio de altas prestaciones en estructuras militares y aeroespaciales, las bajas propiedades relativas de los compuestos de poliéster y viniléster cuando se utilizan otros tipos de fibra de refuerzo han restringido, de forma general, este tipo de compuestos a aplicaciones con una menor exigencia desde el punto de vistas de sus propiedades.

Las matrices orgánicas para aplicaciones aeroespaciales, incluyen a las resinas epoxi, bismaleimida y poliiimida, donde los requerimientos necesarios justifican los costes adicionales, derivados tanto materias primas como del procesado. Sus propiedades justifican también su uso tanto en aplicaciones comerciales, como equipamiento deportivo de competición, así como aplicaciones industriales dentro de la industria química.

Las matrices más utilizadas en materiales compuestos avanzados para aplicaciones aeroespaciales es la **epoxi**. Aunque esta resina es susceptible a la humedad, tanto en su estado de curado como sin curar, su resistencia a la humedad y a los agentes ambientales son superiores a los del poliéster [Siddaramaiah 1999], ofreciendo una menor contracción y mejor comportamiento mecánico. Incluso a pesar de que el alargamiento a rotura de los materiales curados es relativamente bajo, en muchas aplicaciones proporcionan una buena combinación entre flexibilidad de procesado, propiedades finales del compuesto y precio aceptable.

De forma general, la absorción de humedad provoca una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) [Zhou 1999, Ivanova 2001]. Debido a que se produce una pérdida significativa de propiedades para valores de temperatura cercanos o superiores a la T_g , de este modo, la T_g en la mayoría de los casos marca el límite superior de temperatura de uso de estos compuestos. Para evitar los problemas derivados del empleo a temperaturas iguales o superiores a una temperatura que puede mermar las propiedades del compuesto, se emplea el valor de la T_g medido en la matriz de un compuesto expuesto a la humedad de un determinado ambiente, permitiendo absorber humedad hasta que se alcance el equilibrio. Las resinas epoxi tienen un límite máximo de temperatura de servicio de 120°C con tensiones altas y aplicaciones con tiempos largos de exposición.

Las resinas de **bismaleimida** poseen muchas de las características de las resinas epoxi, como la facilidad de procesado y excelentes propiedades de sus compuestos. Su temperatura de servicio es superior, entre $177\text{-}230^\circ\text{C}$. Aunque cuenta con algunos inconvenientes respecto a éstas, como un menor alargamiento a rotura y que son bastante frágiles.

Las resinas de **poliimida** cuentan con temperaturas de servicio de 230°C y hasta 370°C en aplicaciones de un solo uso durante periodos cortos. El

curado de estas resinas se produce por reacción de condensación proceso durante el cual se liberan volátiles. Este hecho supone un problema debido a que los volátiles liberados dejan poros en el compuesto resultante. Por tanto, el desarrollo de estas resinas ha ido encaminado en reducir este problema, actualmente existen resinas en las que el curado ocurre por adición, evitando de este modo la liberación de volátiles. Estas resinas permiten la obtención de compuestos de buena calidad y con un bajo contenido en poros y como desventaja fundamental está su fragilidad.

Se está realizando un esfuerzo continuado en la obtención de resinas termoestables con propiedades mejoradas, de epoxi, bismaleimida, y poliimidadas, fundamentalmente desde el punto de vista temperaturas de servicio y de mejora de resistencia a impacto.

Las resinas **fenólicas**, por ejemplo, se han utilizado durante años en aplicaciones con una alta resistencia al calor. Estas resinas poseen buenas propiedades dieléctricas, combinado con estabilidad dimensional y térmica [Bottcher 1997]. El curado de la resina se produce por reacción de condensación dando como resultado un laminado poroso. Sin embargo durante su combustión producen menos humos y los productos que se forman son menos tóxicos, y por tanto se utilizan en paneles interiores de los aviones donde los requerimientos de combustión justifican estas propiedades.

Las resinas basadas en **esteres cianato** se caracterizan por una baja absorción de humedad y propiedades eléctricas mejores, de este modo nos lo podemos encontrar en aplicaciones como estructuras de satélites, antenas y componentes eléctricos.

3.2. REFUERZO

3.2.1. Fibras

Las fibras son el elemento reforzante por excelencia. Las propiedades mecánicas de cualquier material son superiores cuando el refuerzo se presenta en forma de fibras tal y como muestra la Figura II.2. Son los componentes resistentes en un material compuesto y definen la mayor parte de las características mecánicas del material, como resistencia y rigidez, que junto con su baja densidad permite obtener altas propiedades específicas. Por tanto, las propiedades vienen determinadas por la contribución de la fibra al compuesto que dependerán de:

1. Las propiedades de la propia fibra, mecánicas y geométricas como diámetro y longitud.
2. La fracción en volumen de fibra.
3. La orientación y disposición del refuerzo.
4. La interacción de la superficie de la fibra y la resina (interfase).

En general, las fibras cortas se emplean en compuestos donde las sollicitaciones no son exigentes o en elementos estructurales secundarios, mientras que los refuerzos de fibra continua se utilizan en elementos estructurales primarios y se consideran materiales estructurales de altas prestaciones. Las cuatro categorías principales de orientación de fibra son: unidireccional, tejido, multiaxial, y aleatorio. Las mejores propiedades se consiguen cuando todas las fibras están alineadas en la dirección del eje longitudinal de las fibras (unidireccional). Los tejidos se obtienen al entrelazar fibras de urdimbre (0°) y tramas (90°) en un modelo regular. Uno de los tejidos más utilizados es el tafetán, donde cada fibra de la urdimbre pasa alternadamente por debajo y por encima de cada fibra de la trama, conformando un tejido simétrico lo que permite obtener propiedades

ortotrópicas. En cambio en el tejido multiaxial las fibras no están entrelazadas, consiste en una o más capas de fibras largas que son mantenidas en su lugar por un sistema de tejido secundario sin funciones estructurales.

Otro factor importante es el diámetro de las fibras, menores diámetros, van a permitir una mejor distribución de las cargas en la interfase, al presentar una mayor área superficial. La resistencia de un laminado mejora con la proporción de fibras, aunque para proporciones elevadas, iguales o superiores al 60%, se puede producir una disminución del indicador por la falta de resina para conseguir una unión apropiada.

3.2.2. Tipos de fibras

Las fibras pueden fabricarse a partir de diferentes materiales. En los plásticos reforzados se utilizan fibras inorgánicas, como las de carbono y vidrio, o sintéticas como las de aramida o de polietileno de alta resistencia y rigidez, mientras que en aplicaciones militares o aeroespaciales se emplean las de boro.

Fibras de vidrio: Se fabrican a partir del vidrio fundido pasando por hileras de gravedad a una determinada temperatura y estiradas en caliente por bobinado a alta velocidad. En el proceso de hilado no cambia la estructura amorfa. Simultáneamente con el estiramiento se realiza el “ensimaje” de las fibras, que consiste en un tratamiento químico superficial de la fibra de vidrio que les proporciona mayor resistencia a la tracción, en ausencia de defectos superficiales [Swain 1990]. Su carácter amorfo justifica su bajo módulo elástico, sin que sean previsible mejoras sustanciales. A diferencia de las fibras de carbono y aramida, las fibras de vidrio son isótropas, consecuencia directa de la estructura tridimensional de la red de vidrio. La resistencia disminuye cuando las fibras se ensayan en ambiente húmedo, debido a la

absorción de agua por parte de la superficie del vidrio [Chua 1992b]. Cuando se necesita gran resistencia a la humedad se prefiere un vidrio de boro-silicato; este tiene un contenido de álcalis menor del 0,8 %, al que se le conoce con el nombre de vidrio de graduación “E” o “Eléctrico”. Las fibras de vidrio son de bajo costo y se utilizan con resinas epoxi, poliésteres, vinilésteres y poliamidas.

Fibras de carbono: También llamadas de grafito, corresponden a una estructura cristalina fuertemente orientada. En su fabricación se parte de una fibra orgánica, poliacrilonitrilo (PAN), que se somete a tres etapas (oxidación, carbonización (grafitación) y tratamiento de superficie) [Miravete 2000]. Cuando más elevada es la temperatura, las fibras obtenidas son de mayor módulo elástico y menor resistencia. En el grafito los átomos de las capas o planos base, se mantienen unidos por enlaces covalentes muy fuertes existiendo fuerzas débiles de Van der Waals entre las capas. Esto significa que las unidades de cristal básico son altamente anisótropas. Se caracterizan por una elevada resistencia mecánica, baja densidad, y buena resistencia a los agentes externos. El bajo alargamiento a rotura de estas fibras puede considerarse una desventaja pero da como contrapartida un excelente comportamiento a fatiga.

Fibras de aramida: Las aramidias o poliamidas aromáticas de las que el Kevlar® (nombre comercial registrado por Dupont), el Kevlar 29 es la más conocida y Kevlar 49 (para composites). Estas son fibras orgánicas sintéticas que debido a la gran orientación tienen un módulo y resistencia muy superior a las restantes fibras orgánicas. Estas fibras son tenaces, tienen una buena estabilidad térmica y química, así como la máxima resistencia específica de entre todas las fibras actuales, lo que hace que sea la fibra de elección en aplicaciones tales como depósitos presurizados en aeronáutica. Los aspectos negativos del Kevlar podrían resumirse en

una mala resistencia a compresión y gran absorción de humedad (hasta un 5 %) [Akay 1997] causando problemas de durabilidad en la interfase fibra/matriz.

Fibras de boro: Se obtienen por depósito del boro en fase vapor, sobre un filamento de wolframio a 1300 °C con diámetros de unas centésimas de milímetro en atmósfera de hidrógeno para eliminar contaminantes superficiales. En el reactor se obtiene el boro por descomposición del tricloruro, depositándose el boro sobre el alambre. Así se obtienen filamentos de 0,1 a 0,2 mm de diámetro, en los que el boro queda bien adherido al wolframio a través de boruros de wolframio (WB, W₂B₅). La calidad de las fibras de boro depende del diámetro, forma y composición del hilo, de las condiciones del reactor y de la uniformidad de la fibra obtenida. Las propiedades más relevantes de la fibra de boro son una excelente rigidez (4-5 veces superior a la fibra de vidrio) y una buena conductividad térmica. Actualmente su uso está limitado a aplicaciones de alta tecnología, y se puede encontrar en cinta de preimpregnados boro-epoxi así como también en materiales compuestos de matriz metálica.

En la Figura II.3 se muestra la comparativa de la curva tensión-deformación en tracción para las fibras de carbono HS, vidrio (E y S), aramida y de la resina epoxi.

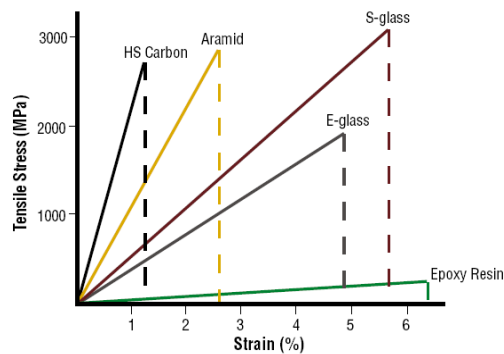


Figura II.3. Comparativa curvas tensión-deformación en tracción de diferentes fibras.

Las fibras presentan valores de módulo elevado, entre las fibras de uso más habitual, la aramida tiene un valor intermedio de módulo entre la fibra de carbono y la de vidrio; además se caracterizan por su fragilidad, lo que les permite una baja capacidad de elongación. Las fibras de carbono son más frágiles que las de aramida y vidrio, como muestran los valores de deformación de la figura anterior.

En la Tabla II.4 se muestran los valores de las propiedades mecánicas de distintas fibras y materiales convencionales [Jang 1994].

Tabla II.4. Propiedades de las fibras y materiales convencionales.

Material	E_T GPa	σ_T GPa	ρ g/cm ³	E_T/ρ (10 ⁹ -N-m)/kg	σ_T/ρ (10 ⁹ -N-m)/kg
Fibras					
E-glass	72	3.5	2.54	29	1.38
S-glass	86	4.6	2.48	35	1.85
Carbono de alto módulo	390	2.1	1.90	205	1.10
Carbono de alta resistencia	240	2.9	1.77	136	1.64
Kevlar-49	130	2.8	1.45	87	1.87
Kevlar-29	60	2.8	1.44	42	1.80
Boro	385	2.8	2.63	146	1.1
Spectra-1000	117	2.6	0.97	120	2.8
Materiales convencionales					
Acero	210	0.34-2.1	7.8	27	0.043-0.27
Aleaciones de aluminio	70	0.14-0.62	2.7	26	0.052-0.23
Vidrio	70	0.7-2.1	2.5	28	0.28-0.84
Tungsteno	350	1.1-4.1	19.3	18	0.057-0.21
Berilio	300	0.7	1.4	164	0.38

E_T : módulo de tracción; σ_T : tensión de tracción; ρ : densidad;

E_T/ρ : módulo específico; σ_T/ρ : tensión específica

Las propiedades mecánicas resumidas en la tabla anterior, muestran como las fibras presentan mejores propiedades específicas que los materiales convencionales debido a su baja densidad. Incluso la fibra de vidrio, que a priori es una de las fibras de refuerzo con menos prestaciones, tiene mejores propiedades específicas.

4. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ THERMOESTABLE

4.1. INTRODUCCIÓN

La primera resina de poliéster obtenida por esterificación entre alcoholes y ácidos polivalentes se atribuye al químico sueco J.J. Berzelius en 1847. El primer poliéster lineal fue descrito en 1894 por D. Vorländer. En 1916 un nuevo procedimiento de síntesis del anhídrido ftálico, realizado por Gibbs y Conover permitió bajar notablemente el precio de coste de este producto y dio un importante impulso al desarrollo de resinas [Liesa 1990].

En 1907, el químico belga Leo Baekeland sintetizó la primera resina termoestable, la de matriz fenólica, bakelita. A lo largo de las tres primeras décadas de este siglo se fueron desarrollando el resto de matrices: las fenólicas en 1907, las poliéster en 1936 y las epoxis en 1938.

El gran desarrollo de las resinas de poliéster tuvo lugar entre 1920 y 1940. En 1920 se empezaron a preparar poliésteres lineales de ácidos bicarboxílicos y alcoholes bivalentes. La reticulación de poliésteres insaturados lineales fue estudiada en primer lugar por H. Staudinger en 1934 (Premio Nobel en 1953). Ellis es considerado como el padre de los poliésteres insaturados, al descubrir que la fabricación de resinas de poliéster insaturado se puede obtener por la reacción de glicoles y anhídrido

maleico al curar por adición de un catalizador tipo peróxido. En 1936, Carleton Ellis y Forster descubrieron que la velocidad de conversión de las resinas en termoestables podía aumentarse de forma considerable con la adición de monómeros insaturados, como el estireno y el acetato de vinilo, llamados reticulantes [142-Miracle 2001]. Así se sentaron las bases para la fabricación industrial de las resinas de poliéster.

Al principio estas resinas se utilizaban en impregnaciones y como resinas de moldeo, en 1942 United Status Rubber Co. vieron que las propiedades mecánicas de las resinas de poliéster aumentaban significativamente al ser reforzadas con fibras de vidrio, ampliándose enormemente el campo de aplicación con los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio [Gnauk 1992]. La primera referencia a la fibra de vidrio data de 1713, cuando en el transcurso de una conferencia realizada por Reamur en la Academia de las Ciencias de París, presentó varias muestras de tejido de fibra de vidrio. La producción industrial de las primeras fibras de vidrio aptas para ser tejidas comienza en 1931, aunque su utilización como aislamiento de conductores eléctricos sometidos a altas temperaturas ofreció a la fibra de vidrio tipo E, sola o asociada a barnices y resinas sintéticas, su primera gran aplicación industrial.

El uso a escala industrial de los poliésteres insaturados se desarrolló, para satisfacer la demanda militar de materiales de bajo coste, rígidos y de alta resistencia. Durante la segunda guerra mundial se hizo bastante extensivo la utilización de estructuras y piezas de poliéster reforzado, como por ejemplo para el alojamiento de antenas de radares.

La utilización de las resinas termoestables para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio proporcionó un impulso para el crecimiento de la industria moderna. Al final de los años cuarenta, se

empezaron a utilizar comercialmente productos basados en resinas de poliéster insaturado para fabricar depósitos, tuberías y cisternas. Las tuberías se pueden fabricar en diámetros que son prohibitivos en otro tipo de materiales, y debido a su gran resistencia pueden soportar grandes presiones. Las cisternas se emplean en la industria petrolera para transporte de petróleo bruto y derivados, así como depósitos para almacenaje de productos químicos.

Las resinas de poliéster insaturado y viniléster son muy versátiles y tienen un coste relativamente bajo de fabricación. Su manipulación es sencilla, pueden utilizarse solos o combinados con otros polímeros, aceptando la incorporación de un gran número de cargas de relleno, ya que poseen un extraordinario poder de humectación. La sencillez en su manejo y fabricación, buena mojabilidad y adecuada disponibilidad en el mercado las sitúan como unos de los polímeros más utilizados a escala industrial [McConnell 2010], en sectores industriales tan importantes como el aeronáutico, el del automóvil, el químico o el naval; de hecho los poliésteres insaturados constituyen la familia más importante de las resinas termoestables utilizadas en los materiales compuestos. Se utilizan en más del 90% de los laminados comerciales [Miravete 2000].

4.2. RESINAS

4.2.1. Poliéster insaturado

Las resinas termoestables están formadas por monómeros o oligómeros polifuncionales, que tras un curado posterior dan una red tridimensional de cadenas unidas por enlaces covalentes, que se caracteriza por ser insolubles e infusibles. En su estado inicial previo al curado, tienen baja viscosidad, que permite que la resina fluya con facilidad con una buena impregnación de las fibras y mazos de fibras de refuerzo.

El poliéster insaturado es un polímero muy versátil, que permite obtener compuestos con buenas propiedades a precios relativamente bajos. Habitualmente se utilizan cuando se necesita un equilibrio entre las propiedades mecánicas y la resistencia química a temperaturas similares a la ambiente [Schutte 1994]. Algunos puntos débiles de estas resinas son: la contracción en el curado, susceptibilidad a los medios químicos especialmente a los medios alcalinos y la absorción de agua por parte de la resina [Al-Assafi 2005]. Esta es una de las resinas termoestables de mayor consumo en la fabricación de compuestos reforzados con fibras de vidrio.

La formulación de los poliésteres es muy variada lo que permite obtener poliésteres con propiedades diferentes de forma que se ajusten a las necesidades específicas, por ejemplo, se puede obtener una resina con una mayor flexibilidad sustituyendo el ácido aromático por un ácido de cadena lineal, la tenacidad se mejora empleando el ácido isoftálico en lugar del ftálico [Visco 2008]. De otro lado la resistencia al fuego mejora considerablemente empleando compuestos halogenados como el ácido tetracloroftálico. La Tabla II.5 resume los principales tipos de resinas de poliéster [Miravete 2000].

Tabla II.5. Tipos de resinas de poliéster, componentes base y aplicaciones.

Tipos	Ác. o	Ác. o	Glicol	Monómero	Aplicaciones
	Anhídrido insaturado	Anhídrido saturado			
Ortoftálica	Anh. Maléico	Anh. Ftálico	Propilenglicol Etilenglicol	Estireno	Barcos, estratificados industriales, placas onduladas y planas
Isoftálica	Anh. Maléico	Anh. Isoftálico	Propilenglicol Dietilenglicol	Estireno	Gel coats, depósitos, Ing. Química
Tereftálica	Anh. Maléico	Anh. Tereftálico	Propilenglicol	Estireno	Resistencia química mejorada
Resina del Ác. Tetracloroftálico	Anh. Maléico	Anh. Tetracloroftálico	Etilenglicol	Estireno	Comportamiento al fuego mejorado
Bisfenólica	Anh. Fumárico	Anh. Ftálico	Bisfenol A	Estireno	Aplicaciones anticorrosión

Una resina de poliéster típica esta basada en anhídrido ftálico y anhídrido maleico esterificado con propilenglicol con una relación ftálico/maleico entre 2:1 a 1:2 [Jang 1994, Miracle 2001]. En la Figura II.4 se muestran los componentes típicos de una resina de poliéster insaturado ortóftálico.

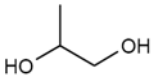
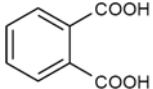
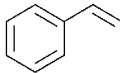
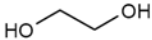
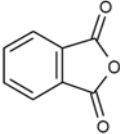
Alcoholes polihídricos	Ácidos policarboxílicos	Monómero vinílico
 Propilenglicol	 o-ftálico	 Estireno
 Etilenglicol	 Anhídrido ftálico	

Figura II.4. Precursores típicos de las resinas de poliéster insaturado ortóftálico.

El poliéster insaturado se obtiene de la reacción de los glicoles con ácidos policarboxílicos adoptando la forma de una cadena lineal. Entre estas cadenas se produce entrecruzamiento con un monómero insaturado, generalmente estireno. La primera reacción de tipo condensación, supone la formación de subproductos de reacción como el agua, que deberá ser eliminada continuamente para desplazar la reacción en este sentido, Figura II.5. Para evitar la formación de subproductos de reacción, como el agua, normalmente se emplean anhídridos, reduciendo de este modo la dificultad de procesado.

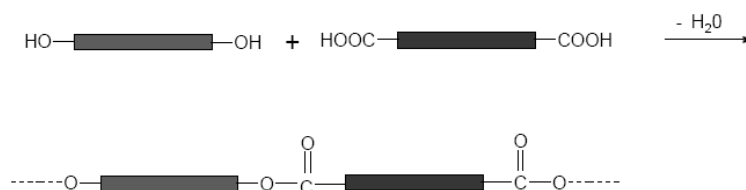


Figura II.5. Esquema de la reacción de condensación de un poliéster.

Inmediatamente después de finalizada la reacción, el producto de policondensación todavía caliente se trasvasa a un diluidor provisto de agitador en el que se ha depositado previamente estireno, con el objetivo de obtener resinas líquidas. Por el carácter insaturado de las resinas de poliéster y por la elevada temperatura de condensación, la producción se realiza en atmósfera de gas inerte, para evitar el oscurecimiento del color de la resina y que ella misma podría gelatinizarse. Para estabilizar la resina al término de la producción se le añaden inhibidores que actúan como capturadores de radicales evitando el curado de la resina hasta su utilización.

Posteriormente tendrá lugar la reacción de entrecruzamiento por reacción de adición. Comparado con otros monómeros vinílicos, el estireno es especialmente indicado para la copolimerización por radicales con las cadenas poliéster insaturado [Funke 1983, Hsu 1993a, Hsu 1993b], de modo que la mayoría de resinas poliéster insaturado se comercializan en forma de soluciones en estireno. Para la copolimerización, cada doble enlace de los segmentos de poliéster reacciona en promedio con dos moléculas de estireno monómero para enlazar con la cadena contigua de poliéster [Marais 1999, Marais 2000, Waigaonkar 2011], el resultado es un polímero termoestable muy reticulado, el esquema de la reacción que da lugar al entrecruzamiento se muestra en la Figura II.6 [Miracle 2001].

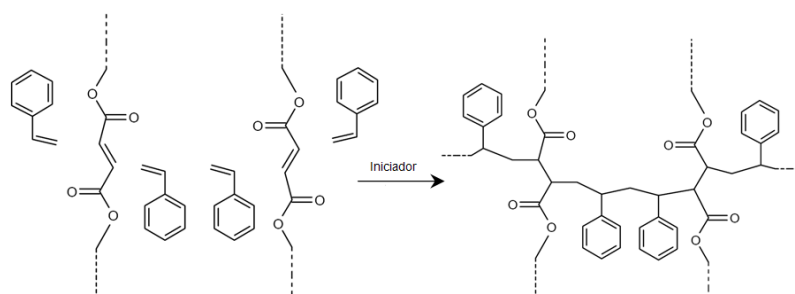


Figura II.6. Esquema del entrecruzamiento por radicales de un poliéster insaturado.

El estireno o los demás monómeros empleados actúan como diluyentes que permiten reducir y ajustar la viscosidad a un valor adecuado para la transformación, no deben considerarse como disolventes propiamente dichos, ya que por la reacción química de reticulación se convierten en parte integrante del polímero reticulado, siendo más correcto considerarlos como diluyentes activos.

Para llevar a cabo el curado del poliéster insaturado se añaden además iniciadores y catalizadores para la iniciación de la formación de radicales libres como el peróxido de metil-etil-cetona (MEKP), y acelerantes como el octoato de cobalto. La acción catalítica de los iones cobalto se basa en la formación de radicales a partir de peróxidos orgánicos por un proceso redox [Cook 1991, Yang 2001, Cardona 2007a], Figura II.7.

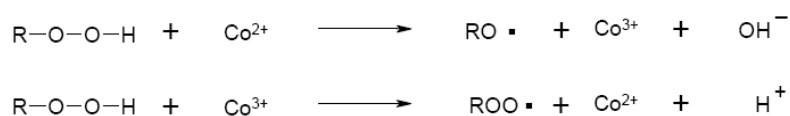


Figura II.7. Formación de radicales a partir de peróxidos orgánicos por la acción del acelerante.

Cuanto más largos y lineales sean los segmentos que median entre los grupos funcionales más elástico y flexible será el producto final resultante. En cambio, si como monómeros de partida se emplean alcoholes

polihídricos de cadena corta o con ramificaciones o el ácido ftálico, entonces el resultado son resinas rígidas, ya que la movilidad de los segmentos de la cadena queda restringida por la ramificación de los monómeros o por la estructura rígida de los anillos aromáticos. El anhídrido ftálico, de la resina de poliéster insaturada ortoftálica, es un segmento aromático que aumenta la rigidez de la resina, e incrementa la compatibilidad entre la molécula del poliéster y el estireno.

Las resinas de poliéster insaturado son una de las resinas termoestables de mayor consumo, derivado de la gran variedad de posibilidades en su síntesis, que hace que tengan un gran abanico de posibilidades al poder ajustar las propiedades en función de la aplicación final.

4.2.2. Viniléster

Las resinas de viniléster se obtienen por reacción de adición de resinas epoxi, bisfenol diepoxídico normalmente bisfenol A, y ácidos insaturados monocarboxílicos, los más comunes son el acrílico o metacrílico [Ganem 1994]. En la Figura II.8 se muestra la reacción con los componentes más habituales en la obtención de resinas de viniléster.

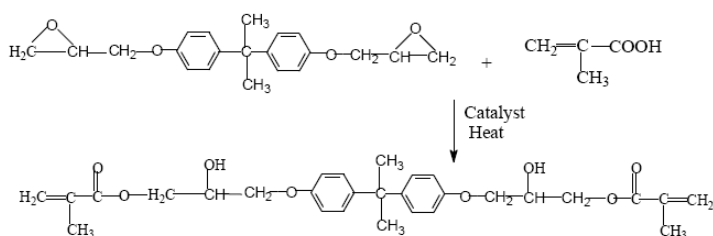


Figura II.8. Esquema de la reacción de obtención de una resina de viniléster de bisfenol A.

Las propiedades finales de la resina de viniléster, varían según la combinación de resinas epóxicas y ácidos insaturados utilizados en la formulación, la Figura II.9 muestra ejemplos de los más habituales [Jang 1994].

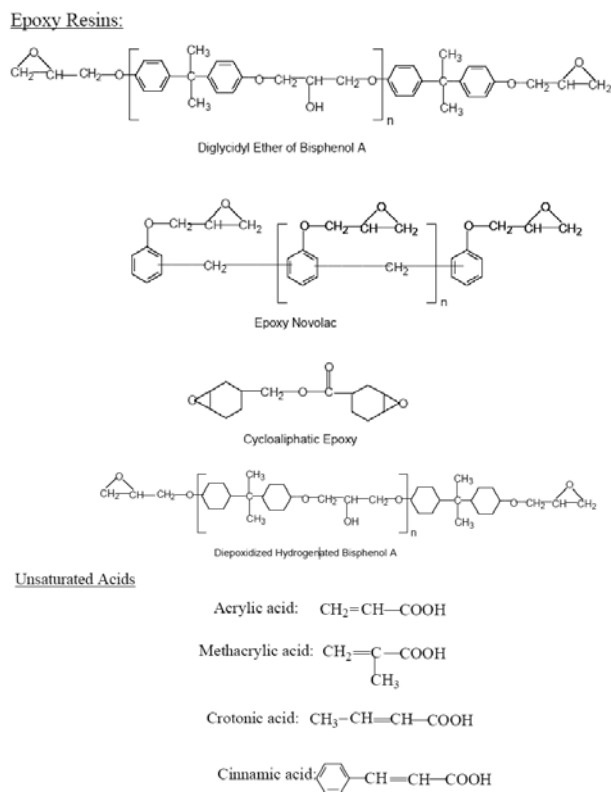


Figura II.9. Ejemplos de componentes de viniléster.

Es conocido que las resinas epoxi de bisfenol A exhiben buenas propiedades mecánicas y las resinas cicloalifáticas buena resistencia a la radiación UV. Por otro lado, las obtenidas de novolacas presentan mejores propiedades a altas temperaturas, aunque con el inconveniente de alta fragilidad. Las resinas con ácido metacrílico son más resistentes al ataque químico que las que emplean el acrilato, debido a que el grupo metilo confiere estabilidad al grupo éster frente a la hidrólisis.

Las resinas de viniléster presentan instauraciones, con dobles enlaces C=C reactivos derivados del ácido carboxílico empleado, que se localizan en posiciones terminales de la cadena, tal como muestra la Figura II.8. La reticulación de las cadenas en el curado, tendrá lugar en estas posiciones terminales [Regnier 1995]. Lo habitual es diluir el viniléster con monómeros de bajo peso molecular como el estireno, con contenido comprendido entre el 30-50%. De esta forma se reducirá la viscosidad de la resina y se favorecerá su manipulación, además de permitir el entrecruzamiento de las cadenas de resina durante el curado.

De forma similar a la reacción de curado de las resinas de poliéster insaturado, en las resinas de viniléster la reacción de entrecruzamiento se produce por reacción de adición por radicales libres debido a que ambas resinas proporcionan instauraciones donde se producirán los entrecruzamientos entre las cadenas [Ganem 1994, Karbhari 2004a], uno de los iniciadores más utilizados es el peróxido de metil-etil-cetona [Valea 1998]. La descomposición de los iniciadores puede verse afectado por el calor o por el uso de aceleradores, que permiten una descomposición más rápida del mismo, un acelerador comúnmente utilizado es el octoato de cobalto.

Con curados a temperatura ambiente se consigue una polimerización del 85% y una temperatura de transición vítrea entre 60 y 100°C, dependiendo de la condiciones de curado, espesor y la reacción exotérmica. Para conseguir mejores propiedades, generalmente es necesario un post-curado con temperaturas elevadas. Con temperaturas en el entorno de los 130°C se consiguen las propiedades de la resina prácticamente curada en su totalidad.

Debido al menor nivel de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas de viniléster, las resinas curadas serán más flexibles y con mayor tenacidad que las de poliéster insaturado. Además existen grupos hidroxilo (-OH) a lo largo de la cadena de viniléster, permiten la formación de enlaces de hidrógeno con grupos similares en la superficie de las fibras de vidrio. De esta forma se mejora la mojabilidad y por tanto la adhesión con las fibras de vidrio de refuerzo si se compara con las resinas de poliéster.

Las resinas de viniléster combinan las mejores propiedades de las resinas epoxi y de los poliésteres, con mejores propiedades que estos últimos. La contracción en volumen de las resina de viniléster, del 5 al 10%, inferior al producido en las resinas de poliéster, aunque superior al de las epoxi. Por tanto, esta familia de resinas está a medio camino entre los poliésteres y las resinas epoxi.

Al contrario que los poliésteres, las resinas de viniléster poseen un bajo número de enlaces éster y una baja cantidad de grupos vinilo, que además se encuentran en posiciones terminales de cadena [Mortaigne 1997, Chin 2001]. Los grupos éster son susceptibles de sufrir degradación con el agua por hidrólisis, esto significa que el viniléster muestra una mejor resistencia química que el poliéster, al efecto del agua y disoluciones químicas acuosas, ya que el ataque ocurre en estas posiciones terminales, dejando la mayoría de la estructura de la cadena inalterada [Chin 2001, Mouritz 2004, Rodriguez 2006]. En cambio, en el poliéster insaturado los dobles enlaces están distribuidos a lo largo de toda la cadena, quedando más vulnerable al ataque químico de la resina.

Su precio es superior a las resinas de poliéster, aunque sus propiedades y su mejor resistencia química la hacen muy atractiva para aplicaciones y equipos expuestos a ambientes que puedan alterar las propiedades del

compuesto [Jang 1994, ASM International 2003], como en sistemas de tuberías, conductos y tanques de almacenamiento, sin olvidar otros sectores como el del transporte, el del automóvil y el de las infraestructuras en ambientes como el salino.

4.3. FIBRA DE VIDRIO

La fibra de vidrio es el refuerzo más utilizado en los materiales compuestos de matriz polimérica. Entre sus principales ventajas destacan su bajo costo, alta resistencia a tracción y a impacto, resistencia específica superior al acero (ver Tabla II.4), y también buena resistencia química. Entre algunas de sus desventajas se incluye un módulo relativamente bajo, es abrasivo, baja resistencia a fatiga y una pobre adhesión con las resinas, mejorando extraordinariamente este aspecto con recubrimientos apropiados (ensimaje) [Swain 1990, Ismail 2007].

La fibra está formada fundamentalmente por sílice, que se asocia a diversos óxidos (alúmina, alcalinos y alcalinotérreos), y se obtiene por fusión de la mezcla de estas materias, pasando por la hilera y sometándose a una operación de estirado. En la práctica, los vidrios más utilizados son aquellos a base de sílice que contiene en solución por los menos dos óxidos: uno alcalino (p.e. de sodio) y uno alcalinotérreo (p.e. de calcio). El óxido de sodio actúa como fundente, reduciendo la temperatura de fusión de la sílice y su viscosidad, aunque como contrapartida afecta a la resistencia química del vidrio y por tanto es necesario introducir un alcalinotérreo.

Los principales tipos de fibra de vidrio son:

- Vidrio E (eléctrico): representa casi la totalidad del vidrio textil utilizado en materiales compuestos de uso general, más del 90% de los refuerzos, y tiene buenas propiedades eléctricas. La primera gran aplicación industrial de la fibra de vidrio E fue el aislamiento de conductores eléctricos sometidos a altas temperaturas.

- Vidrio A (alto contenido en álcali): es el menos resistente y tiene un módulo más bajo que el vidrio E. Aunque tiene una gran resistencia química.
- Vidrio C (químico): se sitúa entre el vidrio A y el E y se utiliza en las capas superficiales de estructuras anticorrosión, también tiene una alta resistencia química.
- Vidrio R ó S (resistencia): empleado en estructuras de elevadas características mecánicas (sobre todo en aeronáutica), tiene una resistencia a la tracción y un módulo de elasticidad muy superiores a los otros tipos de vidrio. Surgió por la demanda de sectores como la aviación, espacial y armamento, y responde a sus exigencias en el campo de los materiales resistentes a fatiga, temperatura y humedad.
- Vidrio D (dieléctrico): con sus altas propiedades dieléctricas se utilizan sobre todo en la construcción de materiales electrónicos de telecomunicación, fabricación de radares y ventanas electromagnéticas. Estos materiales presentan pérdidas eléctricas muy débiles y de aquí su empleo como material permeable a las ondas electromagnéticas.

La Tabla II.6 muestra valores de propiedades de los principales tipos de fibra de vidrio [Michaeli 1989, Miravete 2000].

Tabla II.6. Propiedades de los distintos tipos de fibras de vidrio.

Tipo	Vidrio A	Vidrio E	Vidrio S	Vidrio R
Diámetro de hilo (μm)	5-13	10-20	10	10
Densidad (Kg/m^3)	2500	2540	2480	2590
Módulo de elasticidad (GPa)	69	72	86	85
Resistencia a tracción (GPa)	3.1	3.5	4.6	3.4-4.4
Módulo específico	28	28	34	33
Coef. expansión térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{K}$)	8.6	5.0	5.1	5.0

A excepción del sector aeronáutico donde la aplicación justifica los costes, el mayor consumo mundial se produce en fibra de vidrio tipo E, debido a que es la que presenta una mejor relación propiedades/precio. La Tabla II.7 resume la composición típica de la fibra de vidrio tipo E [Quiu 1997, Miracle 2001, Mukherjee 2007].

Tabla II.7. Composición de la fibra de vidrio E.

Componente	Cantidad (%)
SiO ₂	53-55
Al ₂ O ₃	14-15
CaO	17-22
MgO	1
Na ₂ /K ₂ O	0.8
Fe ₂ O ₃	0.3
B ₂ O ₃	6-8

Las fibras de vidrio están formadas por una red poliédrica tridimensional, a partir de la combinación de átomos de oxígeno rodeados de átomos de silicio, mediante enlaces covalentes. Los iones sodio forman enlaces iónicos con los átomos cargados de oxígeno [Miracle 2001], tal y como muestra la Figura II.10. Su estructura tridimensional le proporciona un comportamiento isotrópico, comparado con las fibras de carbono y aramida que son anisótropas.

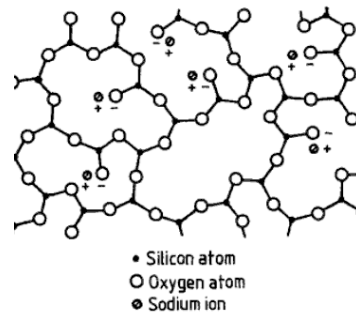


Figura II.10. Esquema de la estructura del vidrio de silicato de sodio.

4.4. INTERFASE

Los filamentos de fibra de vidrio desnudos, no pueden ser utilizados directamente como salen de la hilera, ya que no hay cohesión entre ellos, no resisten la abrasión, son muy frágiles y pueden ser atacados por el agua. Para corregir esto y dar nuevas propiedades a la fibra, es necesario revestir los filamentos con una fina película (ensimaje), que en general está constituida por una dispersión acuosa de diversos compuestos químicos con una función bien definida. La capacidad de la fibra de vidrio para recibir diferentes tratamientos ensimajes con agentes de acoplamiento, encargados de establecer la unión entre el vidrio y la matriz, le confieren la posibilidad de asociarse a numerosas resinas [Swain 1990]. La cantidad de ensimaje (extracto seco) que se deposita sobre el vidrio es relativamente baja, entre el 0.3 y el 3%.

Los principales tipos de ensimajes se clasifican en tres categorías:

- Los ensimajes textiles, que aportan las características necesarias para soportar las operaciones textiles (la cohesión interfilamentar, resistencia a la abrasión, el deslizamiento, y la posibilidad de ser eliminados rápida y completamente por métodos térmicos).

- Los ensimajes plásticos, que aportan las características necesarias para su transformación mediante los procedimientos utilizados en la industria de los materiales compuestos y les hacen además compatibles con las resinas en las que actuarán como refuerzo.
- Los ensimajes textil-plásticos, que aportan soluciones de compromiso entre los dos anteriores.

Las principales funciones del ensimaje se citan a continuación [DiBenedetto 2001]:

- Generar un puente de unión entre vidrio-resina.
- Dar cohesión entre los filamentos.
- Aumentar o disminuir la rigidez.
- Proteger contra la abrasión propia y con otras superficies.
- Prevenir la penetración de humedad en la interfase.
- Eliminar la electricidad estática.
- Facilitar la transferencia de esfuerzos mecánicos entre resina-fibra.

Existen diferentes tipos de unión en la interfase [Michaeli 1989]:

- Unión mecánica: las rugosidades entre ambas superficies dan lugar a la unión. A mayor rugosidad más efectiva es la unión en la interfase. Este tipo de unión es poco efectiva para esfuerzos de tracción pero da buenos resultados para esfuerzos cortantes.
- Unión electrostática: este se da cuando las superficies tienen carga eléctrica opuesta.
- Unión química: se produce cuando la superficie del refuerzo tiene grupos químicos compatibles con grupos químicos de la matriz. La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de superficie.

- Unión mediante interdifusión: en este tipo de unión la superficie del refuerzo y de la matriz tienen cadenas poliméricas que se difunden entre ellas, dando como resultado cadenas enmarañadas. La resistencia de esta unión depende del número de entrelazamientos entre las cadenas y aumenta con la adición de disolventes o plastificantes.

En la Figura II.11 se resumen estos tipos de unión.

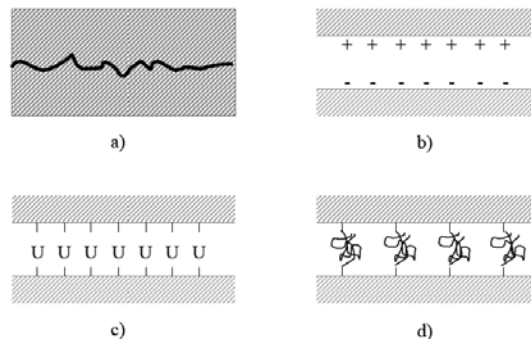


Figura II.11. Tipos de unión en la interfase.

- (a) Unión mecánica.
- (b) Unión electrostática.
- (c) Unión química.
- (d) Unión por interdifusión.

Los principales componentes del ensimaje se muestran en la Tabla II.8 [Miravete 2000].

Tabla II.8. Principales componentes del ensimaje.

Constituyente	%	Naturaleza química	Función
Líquido vector	85-95	Agua	Soporte
Agentes filmógenos colantes	3-15	Acetatos	Integridad
		Poliésteres	Rigidez
		Epoxi	Protección
		Copolímeros	Impregnación
Agentes lubricantes	0.05-2	Aminas alifáticas con radicales grasos	Protección
		Oxialcoholamidas	Lubricación
		Sales de amonio cuaternario	
Agentes puente	0.1-0.5	Silanos	Unión a la resina Resistencia envejecimiento
Agentes antiestáticos	0.2-1	Sulfonatos de alquilarilo Sales de amonio cuaternario	Eliminar o reducir la electricidad estática

La función primaria de los agentes puente consiste en proporcionar una fuerte unión química entre los grupos óxidos de la superficie de la fibra y las moléculas de polímero de la resina, como esquematiza la Figura II.12 [DiBenedetto 2001].

Los agentes de acoplamiento, de forma general, son organosilanos cuya fórmula química es $R-SiX_3$. Se trata de una molécula multifuncional que reacciona por un lado con la superficie de la fibra de vidrio y por otro con la matriz polimérica. Las unidades X representan los grupos hidrolizables unidos al silicio. Sólo se hallan presentes como intermediarios ya que en disolución, se hidrolizan en presencia de agua para formar el correspondiente silanol Figura II.12 (a). Los trihidroxisilanoles pueden competir con el agua de la superficie del vidrio formando enlaces de hidrógeno con los grupos silanol de la superficie de la fibra Figura II.12 (b). De esta forma se evita que se reduzca la impregnabilidad de la resina al impedir que la superficie de la fibra de vidrio se una a moléculas de agua.

Se produce una reacción de condensación entre el silanol y la superficie de la fibra, y entre las moléculas de silanol contiguas en la superficie. El resultado es una capa de polisiloxano unida a la superficie del vidrio Figura II.12 (c).

La fibra recubierta de silano presenta una superficie de grupos R reactivos hacia la resina no curada. Durante el proceso de curado los grupos reactivos de la resina reaccionan con los grupos orgánico-funcionales R de forma que se unen fuertemente a la resina curada Figura II.12 (d). Es fundamental que el grupo R sea escogido de forma que sea compatible con la estructura química de la resina.

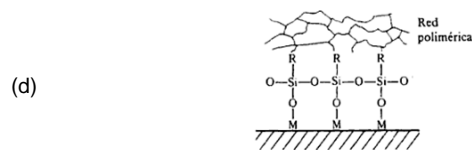
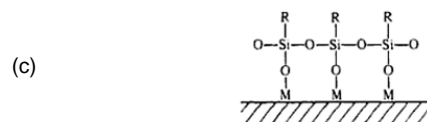
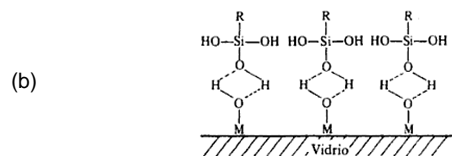
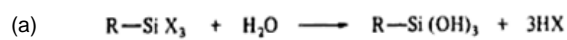


Figura II.12. Función de los agentes puente.

- (a) Hidrólisis del silano orgánico al silanol.
- (b) Enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y el vidrio.
- (c) Polisiloxano unido a la superficie del vidrio.
- (d) Grupo organo-funcional R combinado con la matriz polimérica.

El recubrimiento de silanos mejora extraordinariamente la unión entre la fibra y la matriz en el material compuesto y consigue una unión con gran resistencia al agua [Jang 1994, Miravete 2000]. En ausencia de silanos la

interfase vidrio-resina se deteriora rápidamente en presencia de agua, que puede difundir a través de la resina y atacar la fibra por procesos de hidratación, lo que provoca una importante disminución en las propiedades resistentes de las fibras.

4.5. LAMINADOS

Las fibras y las matrices se procesan generando láminas, esta es la unidad básica del material compuesto y su espesor oscila entre 0.1 y 1 mm. Los elementos estructurales deben poseer un espesor de al menos varios milímetros, por lo que una única lámina es insuficiente para la concepción de una pieza en materiales compuestos. Por lo tanto, aparece el concepto de laminado como una configuración compuesta por varias láminas, donde los esfuerzos se transmiten de unas láminas a otras, siendo esta la forma de presentación más usual de los compuestos para aplicaciones estructurales [Jang 1994].

Mientras la resistencia y el módulo son función principal de las fibras de refuerzo, la capacidad de soportarlo por parte de la matriz, es un punto a tener en cuenta. Muchas propiedades, incluyendo la resistencia a impacto y tolerancia al daño, dependen de la interfase fibra-matriz. La interfase se refiere a la región donde la fibra y la matriz se combinan química y/o mecánicamente y son indistinguibles [Swain 1990].

La interacción entre las fibras y la matriz viene controlada por el grado de unión que existe entre ellas y depende del tratamiento de ensimaje que presente la fibra de refuerzo, como se vio en el punto anterior.

5. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ THERMOESTABLE

La característica común a todos los procesos de fabricación es el de combinar una resina, un agente de curado y cierto tipo de fibra de refuerzo. La elección de un proceso de fabricación u otro viene determinada por los siguientes criterios:

- Tamaño del elemento a fabricar.
- Geometría y forma del conjunto.
- Naturaleza de los materiales: tipo de resina, tipo y forma del refuerzo.
- Características mecánicas requeridas.
- Terminación superficial.
- Programación de fabricación: número de piezas a fabricar.
- Costes.

Los sistemas de fabricación se diferencian en procesos de molde abierto o cerrado, según el sistema esté o no en contacto con el exterior. Las principales características se resumen en la Tabla II.9.

Tabla II.9. Procesos de fabricación de compuestos termoestables.

Procedimientos	
Procesos molde abierto	Resumen
Método de contacto a mano (Hand lay-up)	Se colocan sobre el molde piezas de tejidos de fibra y se impregnan con la resina pasando un rodillo. Se van colocando capas hasta que se consiga el espesor de diseño. La pieza moldeada cura sin aporte de calor ni presión.
Proyección simultánea (Spray-up)	Se proyectan simultáneamente los hilos cortados y la resina en un molde donde curará la pieza.
Bolsa de vacío	Se preimpregnan capas de fibras con resina y se curan parcialmente, para formar un preimpregnado. Las capas de preimpregnado se colocan en la superficie del molde con las orientaciones requeridas, se cubren con un bolsa flexible y se consolidan usando vacío y/o presión en autoclave, a la temperatura de curado requerida.
Enrollamiento en húmedo de filamentos (Filament winding)	Las mechas o hilos continuos de fibra se pasan por unos rodillos o guías, pasando a continuación por un baño de resina. Después se enrollan sobre un mandril según unos ángulos preestablecidos. La resina cura parcial o totalmente antes de sacar el componente del mandril.
Moldeo por centrifugación.	Se introducen mezclas de fibras y resina en un molde rotatorio y se dejan curar in situ.
Procesos molde cerrado	
Moldeo por prensado en frío/caliente	Es un proceso a baja presión y sin calentamiento en el que las fibras se impregnan con resina y se comprimen para dar la forma entre las dos partes del molde. El proceso en caliente se trabaja calentando el molde.
Pultrusión	Alimentación continua de fibras en una orientación preseleccionada, se impregna con resina y se comprime a través de un útil calentado para darle la forma de sección final (ej. tubos o perfiles). Durante el paso por la matriz, se produce el curado total o parcial.
Inyección	Se utiliza en resinas de curado rápido, los reactivos se mezclan antes de inyectar en el molde, donde se produce la polimerización y el curado.
Moldeo por transferencia de resina (RTM)	Se colocan fibras de tejido en el molde, el cual se cierra después. Después se inyecta la resina en la cavidad y fluye entre las fibras hasta llenar el espacio del molde.
Moldeo por infusión	El proceso de infusión consiste en la impregnación de una o varias capas de refuerzo colocadas en un molde y cubiertas herméticamente por un film, que hace las veces de molde superior. La resina se introduce con ayuda del vacío hacia el refuerzo entre el molde y el film. A partir de aquí el proceso es igual que el moldeo por laminado bolsa de vacío pero para piezas de mayor tamaño. Una vez curado el film puede retirarse.
Preimpregnados	Sistemas formados por las resinas precatalizadas y fibras según una orientación específica. Se van colocando capas de estas cintas de preimpregnados, y se realiza el curado aplicando calor y presión.

En la siguiente tabla se muestran valores típicos de propiedades a tracción de compuestos de viniléster con fibra de vidrio empleando diferentes métodos de fabricación [Hollaway 2010].

Tabla II.10. Propiedades de tracción de compuestos viniléster-fibra de vidrio por diferentes métodos de fabricación.

Método de fabricación	Resistencia tracción (MPa)	Módulo tracción (GPa)	Resistencia flexión (MPa)	Módulo flexión (GPa)
Manual	62-344	4-31	110-550	6-28
Spray-up	35-124	6-12	83-190	5-9
RTM	138-193	3-10	207-310	8-15
Filament winding	550-1380	30-50	690-1725	34-48
Pultrusion	275-1240	21-41	517-14448	21-41

5.1. PROCESOS DE MOLDE ABIERTO

5.1.1. Moldeo por contacto a mano (Hand lay-up)

Los tejidos de fibras se impregnan a mano con las resinas mediante rodillos o brochas, para forzar a la resina a entrar en los tejidos de refuerzo, Figura II.13. Los laminados curan en condiciones atmosféricas estándar.

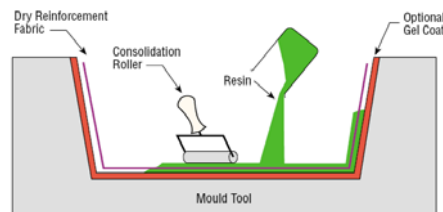


Figura II.13. Moldeo por contacto a mano.

Materiales:

- Resinas: cualquiera, por ejemplo: poliéster, viniléster, epoxi, fenólicas...
- Fibras: cualquiera, aunque tejidos de alto gramaje de aramida pueden presentar dificultades en la impregnación.

- Núcleos: cualquiera.

Algunas de las principales ventajas del método por contacto a mano, deriva del bajo coste en equipamiento y herramientas si se emplean resinas de curado a temperatura ambiente, además de que es un proceso sencillo y que permite la fabricación in situ. Otros procesos de fabricación más avanzados tecnológicamente, como RTM, pultrusión, preimpregnados, etc., dan como resultados compuestos de mejor calidad, más ajustados y con mejores propiedades, aunque suponen un mayor coste económico en equipamiento así como en mano de obra especializada.

Las propiedades del compuesto, además del proceso de fabricación dependerán de la cantidad de refuerzo. A mayor fracción en volumen de fibras, mayores serán las propiedades mecánicas del compuesto resultante. En la práctica existen unos límites, que garanticen que las fibras son cubiertas totalmente por la resina para que el refuerzo sea eficaz. Generalmente, en un proceso manual, ampliamente usado en la industria de construcción naval, el límite para la fracción de volumen de fibra es aproximadamente del 30 - 40%. La industria aeroespacial emplea procesos de fabricación más sofisticados, que permiten obtener materiales con fracciones en volumen de fibra alrededor del 70%.

Frente a un estudio de comportamiento frente a la degradación por medios químicos con tiempos largos de exposición, los materiales compuestos obtenidos por contacto a mano se van a mostrar más vulnerables a los efectos que puede provocar la degradación de los medios químicos que constituyen lo ambientes agresivos. De esta forma, los tiempos reales de exposición a pesar de ser prolongados, serán inferiores a los necesarios para el mismo nivel de deterioro en materiales compuestos obtenidos por

procesos de fabricación mejorados, sirviendo este de umbral inferior de tiempo de utilización.

Por otro lado las propiedades finales de los compuestos obtenidos en procesos manuales dependen en parte de la habilidad del operario, para minimizar este efecto se ha realizan laminados y se aleatoriza la elección de las muestras para cada una de las caracterizaciones o ensayos previstos. Estableciendo inicialmente una caracterización inicial de los materiales de partida con el objetivo de registrar las diferentes propiedades a considerar posteriormente en el estudio del efecto de la degradación.

5.1.2. Proyección simultánea (Spray lay-up)

La fibra y la resina alimentan una pistola de mano, en el que la fibra se corta y es pulverizada hacia el molde junto con la resina catalizada, Figura II.14. Los materiales depositados en el molde se curan en condiciones atmosféricas.

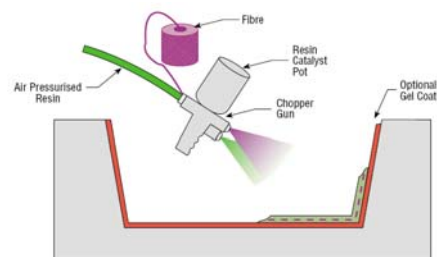


Figura II.14. Proceso de proyección simultánea.

Materiales:

- Resinas: principalmente poliéster.
- Fibras: sólo filamentos de vidrio.
- Núcleos: ninguno; se deben incorporar por separado.

5.1.3. Bolsa de vacío

Se trata básicamente de una extensión del método de laminación manual, donde para mejorar su consolidación del laminado se aplica vacío, Figura II.15. Esto se consigue recubriendo la preforma en húmedo con un film de plástico. El aire que queda atrapado bajo la bolsa se extrae mediante una bomba de vacío, además del exceso de resina, que permite obtener un material más ajustado. El curado se realiza mediante combinación de calor, presión y vacío.

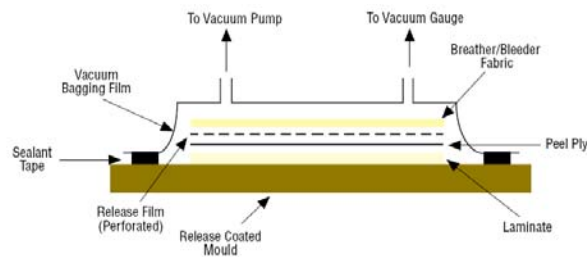


Figura II.15. Proceso de fabricación con bolsa de vacío.

La autoclave puede proporcionar una presión adicional al molde, que permite un mejor conformado final de la pieza.

Materiales:

- Resinas: principalmente epoxi y fenólicas. Los poliésteres y vinilésteres pueden dar problemas debido a la excesiva extracción de estireno por la bomba de vacío.
- Fibras: las presiones de consolidación permiten usar tejidos de refuerzo de alto gramaje sin problemas de humectación.
- Núcleos: cualquiera, aunque son necesarias espumas especiales por las elevadas temperaturas involucradas en el proceso.

5.1.4. Enrollamiento en húmedo de filamentos (Wet filament winding)

Es el proceso empleado básicamente para componentes huecos, generalmente de sección circular u oval, como tuberías o tanques. Se pasan las fibras a través de un baño de la resina antes de enrollarse sobre un mandril que rota para alcanzar la forma deseada y en el que las fibras impregnadas se van disponiendo según unos determinados ángulos, Figura II.16. El sistema viene controlado por el mecanismo de alimentación de la fibra y la velocidad de giro del mandril. Después de enrollarse, la pieza se cura en un horno.

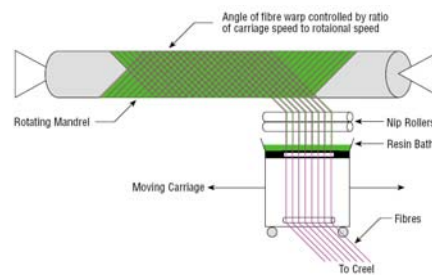


Figura II.16. Bobinado en húmedo de filamentos.

Materiales:

- Resinas: cualquiera, por ejemplo: poliéster, viniléster, epoxi, fenólicas...
- Fibras: cualquiera. Las fibras se usan tal como vienen del proveedor y no se tejen o hilvanan en forma de telas
- Núcleos: cualquiera, habitualmente los componentes están formados únicamente por la piel.

5.1.5. Moldeo por centrifugación

Se trata de un proceso similar al *filament winding* en cuanto a que permite obtener cuerpos huecos cilíndricos o eventualmente troncocónicos, en este caso en particular con la ayuda de la fuerza centrífuga.

5.2. PROCESOS DE MOLDE CERRADO

5.2.1. Prensado en frío/caliente

El tejido de refuerzo se coloca sobre el molde adaptándolo a la forma del mismo, a continuación las fibras se impregnan con resina. Finalmente se aplica presión con la otra parte del cuerpo del molde para conformar la pieza final, Figura II.17. En el caso del prensado en caliente, se trabaja de forma similar, con la diferencia de que se trabaja con temperatura debido a que se calienta el molde.

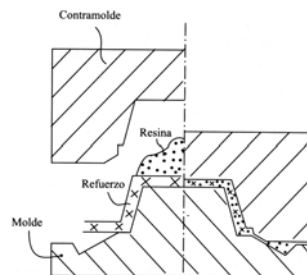


Figura II.17. Moldeo por prensado.

Materiales:

- Resinas: poliéster y fenólicas.
- Fibras: generalmente fibra de vidrio.

5.2.2. Pultrusión

La pultrusión es un proceso continuo en el que los filamentos continuos se hacen pasar tirando de ellos por un baño de resina y después a través de un troquel calentado. El troquel completa la impregnación de la fibra, controla el contenido en resina y cura el material hasta su forma final, Figura II.18. El perfil curado se corta automáticamente a la longitud deseada.

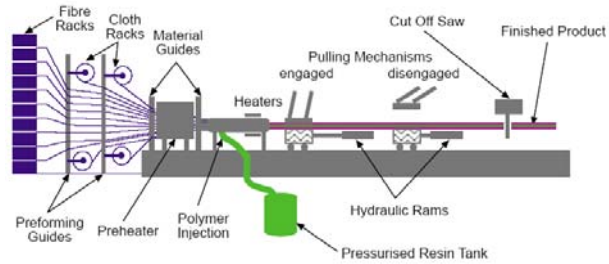


Figura II.18. Proceso de pultrusión

Materiales:

- Resina: generalmente epoxi, poliéster, viniléster y fenólicas.
- Fibras: cualquiera.
- Núcleos: normalmente no se emplean.

5.2.3. Moldeo por inyección

Pertencen a este tipo de procesos de fabricación *Resin Injection Molding* (RIM), *Reinforced Resin Injection Molding* (RRIM) y *Structural Resin Injection Molding* (SRIM). Consiste en un sistema de resina de curado rápido, que consta de dos reactivos de baja densidad que se mezclan antes de ser inyectados en un molde previamente cerrado. Dentro del molde, se produce la reacción de polimerización y el curado final de la pieza. En el caso RRIM las fibras, o se colocan en el molde cerrado o se añaden cortadas a trozos a uno de los componentes de la resina, para formar una mezcla antes de la inyección. En el SRIM el material de refuerzo es una estructura preformada.

5.2.4. Moldeo por transferencia de resina

Se utiliza el *Resin Transfer Molding* (RTM) cuando se requiere que las dos caras de la pieza sean dos superficies lisas. Se colocan los tejidos de refuerzo secos que a menudo son una preforma hecha con los tejidos

adaptados a la forma del molde, para simplificar su colocación en el molde. Después se pone la segunda pieza del molde sobre la primera y se inyecta resina a presión en la cavidad, Figura II.19. Una vez que todo el tejido impregnado, las entradas de resina se cierran, y puede comenzar el curado de la pieza. Tanto la inyección como el curado pueden tener lugar a temperaturas elevadas o ambiente.

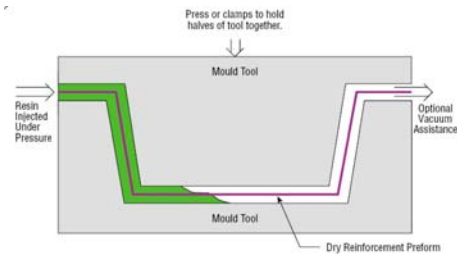


Figura II.19. Moldeo por transferencia de resina.

Materiales:

- Resinas: generalmente epoxi, poliéster, vinílicas y fenólicas, aunque resinas de altas temperaturas como las bismaleimidadas pueden usarse a elevadas temperaturas de proceso.
- Fibras: Algunas tramas de fibras trabajan bien en este proceso ya que permiten el transporte de la resina fluida.
- Núcleos: No sirven los nidos de abeja, ya que las celdas se llenarían de resina, y la presión puede romper algunas espumas.

5.2.5. Procesos de infusión

Existen procesos de infusión como *Seemann Composites Resin Infusión Holding Process (SCRIMP)*, *Resin Infusión under Flexible Tooling (RIFT)* o *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)*, en los que se depositan los tejidos secos de refuerzo al igual que en RTM. El conjunto se introduce en una bolsa de vacío donde la resina fluirá hacia el laminado ayudado mediante un sistema de vacío, Figura II.20. La distribución de la resina

sobre el laminado se facilita gracias un tejido no estructural, que permite que la resina fluya fácilmente.

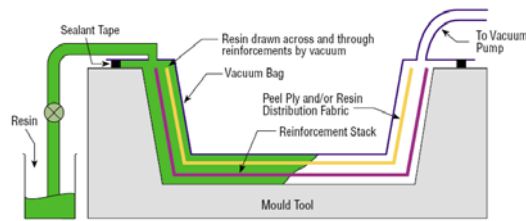


Figura II.20. Proceso de infusión.

Materiales:

- Resinas: generalmente epoxi, poliéster y viniléster
- Fibras: tejidos convencionales.
- Núcleos: la mayoría, excepto nidos de abeja.

5.2.6. Infusión con films de resina

En el proceso *Resin Film Infusion* (RFI) los tejidos secos de refuerzo se colocan alternados con películas de resina semisólida suministradas en un papel soporte. La preforma se envasa a vacío para eliminar el aire que hay entre los tejidos secos y se calienta para que la resina se funda y fluya entre los tejidos, Figura II.21, produciéndose el curado tras un cierto tiempo.

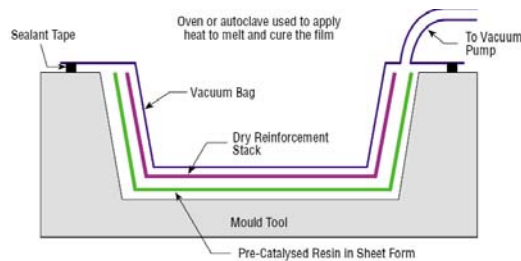


Figura II.21. Procesado por infusión con films de resina.

Materiales:

- Resinas: normalmente sólo epoxi

- Fibras: cualquiera
- Núcleos: la mayoría, aunque la espuma de PVC necesita procedimientos especiales debido a las elevadas temperaturas que involucra el proceso

5.2.7. Preimpregnados

Los tejidos y fibras están preimpregnados con una resina precatalizada, usando calor y presión o con disolvente, con. El catalizador permanece latente a temperatura ambiente durante varias semanas, o en ocasiones meses. Sin embargo, para prolongar la vida de almacenamiento, los materiales se almacenan congelados.

La resina suele estar cerca del estado sólido a temperatura ambiente, de este modo los materiales preimpregnados son ligeramente pegajosos. Los sistemas unidireccionales se mantienen unidos y orientados gracias a la resina. Los preimpregnados se colocan sobre la superficie de moldeo de forma manual o automática, se les somete a vacío y entonces se calienta hasta 120-180°C. Esto permite que la resina refluya y empiece a curarse. Además se puede usar una presión adicional en el moldeo, proporcionada por una autoclave, Figura II.22.

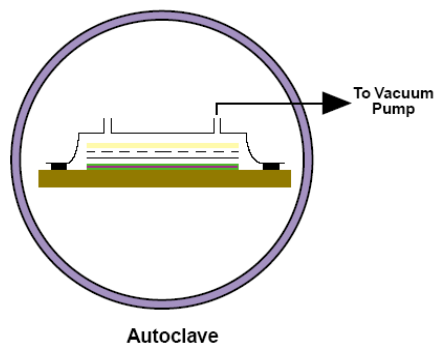


Figura II.22. Preimpregnados.

Materiales:

- Resinas: generalmente epoxi, poliéster, fenólicas y resinas de altas temperaturas como son las esteres cianato o bismaleimidadas
- Fibras: cualquiera.
- Núcleos: cualquiera, aunque debido a las altas temperaturas se usan tipos especiales de espumas que soporten las temperaturas involucradas durante el proceso.

6. DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

Los materiales poliméricos en su interacción con el ambiente pueden experimentar deterioro de mismos [ASM Internacional 2003]. La degradación en polímeros es un proceso fisicoquímico en el que se pueden producir una gran variedad de reacciones y consecuencias adversas. La ruptura de los enlaces covalentes, por algún agente externo, energía térmica, reacciones químicas o radiación, generalmente va acompañada de una disminución de las características mecánicas del material [Otero 1997]. Debido a la complejidad química de los polímeros, los mecanismos responsables de la degradación no se conocen con detalle, lo que lleva a seguir investigando en este campo [Seung 2007, Ngoy 2009, Robert 2010, Zhao 2010, Banna 2011, Cabral-Fonseca].

En general, al hablar de degradación de polímeros se hace referencia a procesos irreversibles que producen cambios en el polímero y que suponen la modificación de su estructura química, de forma que las propiedades físicas del material también se modifican, lo que va a suponer un deterioro en sus propiedades mecánicas.

El grado de influencia de los agentes ambientales sobre el material depende su estructura química, de ahí que no afecten por igual a todos los polímeros. Los agentes actuarán de modo distinto según:

- La estructura química, es decir, el tipo de enlace de valencia. Esto se traduce en diferente energía de disociación. A mayor energía de disociación tanto más difícil es la degradación y con ello su deterioro.
- Presencia de impurezas. La estructura química también depende de los procesos de síntesis y de procesado, a través del cual se pueden introducir

impurezas que implican “puntos débiles” o de mayor susceptibilidad en el material. Estas impurezas pueden aparecer como compuestos que se han adicionado o como estructuras que pueden entrar en la cadena resultado del procesado.

- La estructura física del material. Como el grado de compactación de las cadenas o grado de curado. Estas pueden ser fuertes o no dependiendo de las interacciones entre las mismas.

Así los diferentes tipos de degradación que se pueden producir dependerán de los agentes responsables del deterioro en los polímeros.

6.1. AGENTES RESPONSABLES DE LA DEGRADACIÓN

Los agentes que pueden provocar efectos adversos sobre los materiales poliméricos se pueden clasificar según su naturaleza, y de este modo permiten definir los distintos tipos de degradación que pueden presentarse en los materiales poliméricos. En general, se clasifican en agentes químicos y en energéticos.

6.1.1. Agentes químicos

De los agentes químicos que puede modificar las propiedades de los polímeros el más importante es el oxígeno. Todos los materiales, incluidos los polímeros reaccionan con el oxígeno fundamentalmente a altas temperaturas [Parvatareddy 1995]. La mayoría sufren la acción del oxígeno en un rango de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y los 125°C. Este proceso se conoce como termoxidación o autoxidación.

Otro agente a tener en cuenta es el agua que provoca degradación hidrolítica [Jayet 1996, Karad 2002, Ishika 2004], especialmente importante en polímeros en contacto con soluciones acuosas y que pueden sufrir con

facilidad hidrólisis en los grupos laterales [ASM Internacional 2003], esta hidrólisis suele estar catalizada por ácidos y bases.

Además se incluyen en esta categoría la participación de procesos enzimáticos, que se conoce como biodegradación.

6.1.2. Agentes energéticos

Los agentes energéticos en la mayoría de los casos aparecen combinados y la acción de todos ellos en conjunto, o por separado, sobre un material es lo que se conoce como degradación. Los principales agentes son:

- **Temperatura:** Provoca la degradación térmica, y en algunos casos, la pirólisis. Esta última se refiere a la acción de la temperatura en ausencia de oxígeno y en presencia de nitrógeno.
- **Radiación Ultravioleta:** Da lugar a la llamada fotodegradación. Cuando existe una acción conjunta de los rayos ultravioleta con el oxígeno, se provoca el fenómeno conocido como fotooxidación.
- **Radiación de alta energía:** Comprende la acción de los rayos X y se denomina degradación ionizante.
- **Energía Mecánica:** la que absorbe un material al someterlo a la acción de una tensión y los cambios que se producen como consecuencia de ella y que se denomina degradación mecánica.

En general, en los polímeros sintéticos los procesos anteriormente descritos son de naturaleza irreversible debido a la ruptura de los enlaces covalentes [Zhao 2010], provocando el cambio en la estructura y por tanto en sus propiedades.

6.2. TIPOS DE DEGRADACIÓN EN POLÍMEROS

En función de los agentes que intervienen nos podemos referir a los diferentes tipos de degradación, que se han mencionados anteriormente. La degradación química se tratará como punto aparte por su interés en la presente tesis.

6.2.1. Degradación termoxidativa

En la oxidación de polímeros es interesante destacar la velocidad a la que se produce dicho proceso. Esta es lenta cuando se realiza a temperatura ambiente, siempre que el material no haya sufrido otro tipo de deterioro previo, debido a que la producción de radicales libres, que son los iniciadores del proceso, es en general lenta. Aunque hay que tener en cuenta que la velocidad de producción de estos radicales se ve muy influenciada por la historia térmica del material y sobretodo por el proceso de fabricación. La temperatura de la termoxidación o autoxidación puede oscilar entre 25 y 150°C. Se trata de un mecanismo en cadena a través de radicales libres formados que incluye las etapas siguientes: iniciación, propagación y terminación [Hsu 1993a, Hsu 1993b]. Una vez formados los radicales libres, en la etapa de iniciación, la oxidación tiene lugar a través de un mecanismo en cadena. Además se trata de un proceso autocatalítico, ya que por cada radical libre formado se atacan varias cadenas poliméricas, y al término de la reacción se regenera, pudiendo producir nuevos radicales libres.

No todos los polímeros se oxidan de igual manera. Hay factores que determinan la susceptibilidad del material a ser oxidado. Las más importantes son la estructura química del material, las características físicas y cristalinas (fundamentalmente compactación de las cadenas, grado de curado [Yang 1988, Yang 1991], densidad y cristalinidad).

6.2.2. Biodegradación

Los materiales poliméricos también son susceptibles de degradación por agentes biológicos, dando lugar a la degradación biológica o biodegradación [Puh 1998]. Así como por el ataque producido por la acción de los enzimas generados por diversos microorganismos. Para evitar el deterioro se usan toda una serie de compuestos que evitan los ataques y que se conocen como biocidas.

Entre los microorganismos es preciso citar los hongos que generan enzimas capaces de romper materiales poliméricos que posteriormente utilizan como nutrientes [Lu 2003]. Las bacterias cuya acción degradativa se centra sobre materiales celulósicos mediante una acción enzimática. Además la acción de roedores destacando el ataque a cables y tubos.

Los polímeros sintéticos normalmente no son susceptibles a estos ataques. Las enzimas atacan de forma general en puntos terminales, en el caso de polímeros sintéticos es difícil encontrar puntos terminales, lo que les hace biorresistentes.

Solamente los materiales susceptibles de hidrolizarse son propensos a la biodegradación. Los poliésteres y las poliamidas alifáticas son los más susceptibles de ser atacados biológicamente. Los refuerzos también pueden sufrir este tipo de degradación, por ejemplo, en el caso de fibras de origen natural [de Albuquerque 2000, Ismail 2007, Reddy 2010], de actualidad por la tendencia a buscar materiales que mejoren la sostenibilidad, o buscando este tipo de degradación de forma específica. La baja biodegradación de muchos polímeros ha llevado a la síntesis específica de polímeros que sí lo son, debido al su interés de esta propiedad en aplicaciones en el campo de la medicina, agricultura y embalajes entre otros.

6.2.3. Degradación térmica

La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas, que se ponen de manifiesto por la pérdida de peso del material. La estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición [Alvarez 2006] y se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes átomos que componen un polímero. Así, energías más elevadas corresponden a materiales más estables térmicamente [Bertini 2007], algunos estudios se centran en la mejora del comportamiento de los compuestos frente al fuego [Le Lay 1999, Mouritz 2001]. Habitualmente, en vez de hablar de degradación térmica se habla de pirólisis para hacer referencia a una degradación térmica en un ambiente inerte generalmente en nitrógeno [Ravey 1983, yeng-Fong 2003].

6.2.4. Fotodegradación

La exposición de los materiales poliméricos a la radiación ultravioleta en presencia de oxígeno puede desencadenar una serie de reacciones químicas que pueden provocar la modificación de las propiedades mecánicas de los mismos [Lopez 2002].

La degradación fotooxidativa de polímeros obedece a un mecanismo de formación de radicales por fotones de determinada energía. Los fotones son absorbidos por grupos de átomos capaces de absorber radiación presentes en el sistema polimérico, estos pueden desactivarse químicamente mediante la escisión homolítica de enlaces, generando los primeros radicales libres [Otero 1997, ASM Internacional 2003]. Aunque la formación del radical libre no tiene porque darse sobre el grupo que ha absorbido la radiación, sino que esa energía puede transferirse a un enlace determinado

y producirse la disociación. Las tres etapas diferenciadas del proceso de degradación son: iniciación, propagación y terminación.

Alguno de los efectos más destacados de este tipo de degradación en los materiales poliméricos es la formación de grietas o burbujas en la superficie, aumento de la fragilidad de la muestra, modificación del color, aumento de la conductividad eléctrica y disminución de las propiedades mecánicas [Zhao 2010].

6.3. DEGRADACIÓN QUÍMICA EN MATERIALES COMPUESTOS

Los principales factores que determinan las propiedades de los materiales compuestos son: el sistema de resina, fibras utilizadas, el porcentaje de fibras y la distribución en la matriz, así como las condiciones de transformación. Las amplias posibilidades de formulación y transformación han permitido incrementar el número de aplicaciones de los plásticos reforzados, resolviendo satisfactoriamente problemas para los que se requiere elevada resistencia química.

Habitualmente el término durabilidad se utiliza de forma errónea solamente para el desgaste del compuesto en su vida en servicio, aunque este es realmente una pequeña parte de la totalidad del fenómeno. De forma más completa se define como la capacidad de resistir el agrietamiento, la oxidación, la degradación química, delaminación, desgaste y/o el efecto de objetos extraños para un periodo de tiempo especificado, bajo unas determinadas condiciones de tensión y ambientales específicas [Engineers 2001].

Una de las cualidades más destacables de los plásticos reforzados con fibras, en comparación con los materiales tradicionales es su buena

resistencia química. Por tanto, esto se aprovecha en aplicaciones donde hay que garantizar no sólo la resistencia mecánica sino también frente a la degradación [Stevens 2009].

Un medio líquido o gaseoso puede dar lugar a profundos cambios en las propiedades físicas y químicas, afectando también a los indicadores mecánicos de los materiales compuestos [Golapan 1989]. El grado de degradación sufrida por los compuestos expuestos a medios fluidos esta relacionado con el grado de absorción y en función del efecto producido por el medio sobre los componentes individuales del mismo: matriz, fibra e interfase. Los cambios en las propiedades del compuesto pueden ser reversibles, parcialmente reversibles o irreversibles. Algunos de los procesos reversibles implican plastificación e hinchamiento de la matriz. En este caso las propiedades mecánicas se recuperan tras el secado. Dentro de procesos irreversibles de mayor interés se encuentran los que producen cambios permanentes en las propiedades, debido a que las fibras se ven afectadas, producen agrietamiento de la matriz, o la degradación química de la matriz, deterioro de la adhesión en la interfase fibra-matriz, delaminación por hinchamiento o por tensiones internas [Schutte 1994, Apicella 1983].

Los cambios parcialmente reversibles e irreversibles para la resistencia a tracción del viniléster pultruido con fibra de vidrio [Chu 2004], se observan claramente en la Figura II.23. Donde en las muestras acondicionadas tras la exposición sólo son visibles los cambios irreversibles, mientras que en las muestras húmedas la propiedades son inferiores, debido a que hay una parte de las pérdidas que es recuperable, la reversible, tras el reacondicionamiento.

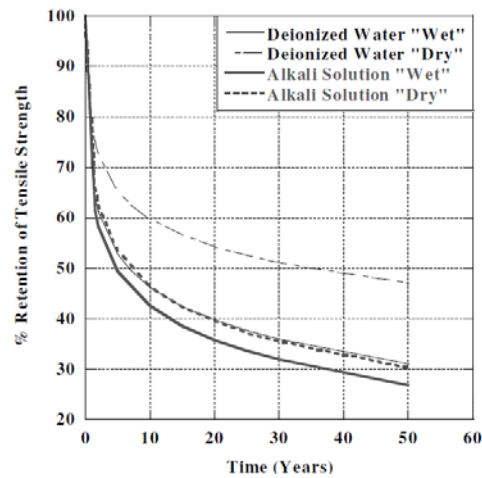


Figura II.23. Cambios en las propiedades parcialmente reversibles e irreversibles.

El grado de degradación como se ha mencionado anteriormente está el efecto producido por el medio sobre los componentes individuales, de este modo, los principales cambios que pueden producirse en cada uno de los componentes individuales por contacto con ambientes agresivos son:

En las propiedades de la **matriz** polimérica:

- Hinchamiento por agua.
- Flexibilidad por temperatura.
- Ordenación material de regiones moleculares locales.
- Rotura del compuesto químico por: hidrólisis, radiación ultravioleta, activación química o inducida por el hinchamiento o los esfuerzos aplicados.
- Cambios en la composición química por lixiviación.
- Huecos y grietas producidos por precipitación e hinchamiento.
- Grietas y cuarteos en superficie producidos por deshinchamiento no uniforme.
- Inestabilidad química a largo plazo.

En las propiedades de la **fibra**:

- Pérdida de resistencia por corrosión.
- Lixiviación de la fibra.
- Rotura del compuesto químico por radiación ultravioleta.

En las propiedades de la **interfase**:

- Flexibilización de la interfase.
- Rotura del compuesto químico por: hidrólisis, radiación ultravioleta, activación química o inducida por el hinchamiento o los esfuerzos aplicados.
- Desunión por los esfuerzos internos generados por contracciones e hinchamiento.
- Desunión por los esfuerzos locales aplicados.
- Lixiviación de la interfase.

Los cambios en las propiedades de la **matriz** se deben a la penetración de la disolución en el polímero y la extensión de los mismos vendrá delimitada por la configuración, distribución y fracción en volumen de fibra, que determinarán la difusión a través de la matriz de resina. Aunque el daño sobre la resina parece secundario si se compara con el de las fibras o el de la interfase [Liao 1999a, Liao 1999b].

El dañado de las **fibras** de vidrio por fluidos depende del tipo de fluido y de la concentración, además de la composición de las fibras. La región de la interfase juega un papel fundamental en la durabilidad de los compuestos en soluciones acuosas [Morii 1993, Morii 1994]. De ahí que la mejora de la unión entre las fibras y la matriz, con tratamientos superficiales, por ejemplo con soluciones alcalinas [de Albuquerque 2000, Ray 2004] o con silanos [Ismail 2007], permite retrasar los procesos de degradación y reducir la pérdida de propiedades mecánicas [Swain 1990].

La **interfase** tiene diferente comportamiento de difusión, pudiéndose producir absorción o acción capilar a lo largo de la misma, lo que permite una rápida difusión [Kawagoe 1999]. Además, si alguno de los procesos anteriores, conducen a la nucleación y crecimiento de microgrietas en la interfase y/o en la resina, estos facilitarían la entrada de la disolución, aumentando el grado deterioro producido.

Los procesos de difusión, y con ellos el grado de deterioro, se incrementan en presencia de esfuerzos [Hogg 1990, Liao 1999b, Kawada 2003], lo que se conoce como corrosión bajo tensión. Los mecanismos responsables y debido a su complejidad siguen estudiándose actualmente [Eung Ha 2007, Segovia 2007, Robert 2010], pero parece probable que los esfuerzos a tracción favorezcan los procesos de absorción [Helbling 2008]. Además sus consecuencias son indudables cuando el material debido a las tensiones presente agrietamiento.

En los compuestos los problemas de agrietamiento se deben al efecto de la presión osmótica. El agua difunde a través de la resina y puede disolver cualquier material soluble tanto del vidrio como de la resina circundante. La resina actúa como membrana semipermeable y la presión osmótica se desarrolla dentro del hueco porque el agua continúa difundándose hacia las regiones con mayor concentración de material soluble. Las presiones son eventualmente suficientes para causar la formación de ampollas y la posterior rotura.

Además la presencia de sales disueltas en el agua alrededor de la fibra puede ocasionar la desunión en la interfase por la presión osmótica generada [Bergeret 2004, Chua 1992b]. Se puede reducir el grado de ataque sobre la superficie del vidrio y mejorar la unión mediante tratamientos en superficie [Ishida 1979]. La flexibilidad de los silanos por

ejemplo ayuda a relajar los enlaces Si-O-Si de la interfase [Chua 1992a] y por tanto disminuye la susceptibilidad de los enlaces Si-O-Si de la interfase a ser atacados por el agua [Chateauminois 1995, DiBenedetto 2001].

El **medio** de degradación puede afectar también a las propiedades resistentes de las fibras. Así por ejemplo, la fibra de vidrio es susceptible de sufrir lixiviación de los óxidos solubles en agua, tales como el K_2O y el Na_2O , [Sonowala 1996a, Segovia 2007]. Después de una exposición prolongada, la lixiviación ocasiona picaduras en la superficie de la fibra y la reducción de sus propiedades [Yilmaz 1992, Quiu 1997, Salvador 2004b].

Si existe una afinidad química fuerte entre la matriz y los agentes químicos, las moléculas pequeñas (solventes) pueden alcanzar la totalidad del polímero y afectar de forma importante a las propiedades mecánicas. Generalmente, la absorción causa pérdida de resistencia y rigidez [Siddaramaiah 1999, Kootsookos 2004a, Kim 2008, Gu 2009a], las moléculas destruyen algunas de las uniones químicas en la matriz y las propiedades mecánicas disminuyen.

Generalmente, bajo condiciones ambientales normales, el ataque ácido y alcalino sobre el material compuesto es más preocupante que en contacto con agua [Kajorcheappunngam 2002, Salvador 2003, Chu 2004, Chu 2006, Salvador 2006b, Hollaway 2010]. Una de las características importantes para conseguir buena resistencia química en el compuesto radica en el curado apropiado de las resinas [Bellenger 1992a, Ganem 1993, Valea 1999, Marais 2000, Kootsookos 2004b, Cardona 2007a, Cardona 2007b]. De ahí que desde la aparición de estos materiales y todavía hoy se planteen muchas investigaciones para resinas termoestables enfocadas en el estudio del curado [Pusatcioglu 1979, Enns 1983, Huang 1993, Chen 1998, Valea 1998, Shull 2000, Ton-That 2000, Assche 2001, Ramis 2003, Shah 2010,

Waigaonkar 2011], y sobre el estudio de su cinética [Chang 1983, Han 1984, Sahli 1996, Cook 1997, Yousefi 1997, Agrawal 2003a, Agrawal 2003b Li 2004, Worzakowska 2007].

Los tipos de resina más usados de acuerdo a los distintos grados de resistencia química que presentan son:

- Ortoftálica – baja resistencia
- Isoftálica, tereftálica – resistencia media
- Bifenol, viniléster, furánica y epoxy – alta resistencia

Las variables a tener en cuenta en los ensayos de materiales compuestos bajo condiciones ambientales son:

- Tipo de resina
- Tipo de fibra
- Sistema catalizador y programa de curado
- Proporción fibra/matriz
- Aditivos (rellenos, retardantes al fuego, etc.)
- Tiempo de exposición

En el caso de la degradación por exposición a soluciones químicas acuosas, además de las variables mencionadas anteriormente, hay que tener en cuenta otras especialmente importantes como: la naturaleza del medio de exposición, la concentración de la disolución, el tipo de exposición realizada (inmersión, vapor, etc.) y la temperatura de exposición. Se puede recurrir a ensayos acelerados, en el caso de ensayar a temperaturas superiores a la ambiente o con soluciones más concentradas [Chu 2004, Chen 2006, Cabral-Fonseca 2011].

En general, cuanto mayor sea la temperatura de trabajo y el tiempo de exposición, mayor será la disminución en resistencia y rigidez de los compuestos [ASM Internacional 2003]. Para los compuestos reforzados con fibras de vidrio o carbono, se ha reportado degradación en módulo y resistencia a tracción, flexión, cortadura, en resistencia a impacto, por exposición a diferentes soluciones acuosas [Apicella 1983, Morii 1993, Morii 1994, Katya 2001, Karbhari 2004a, Murthy 2010].

El trabajar con temperatura utilizando ensayos acelerados es un procedimiento bastante habitual en el estudio del comportamiento de materiales termoestables reforzados [Mendoza-Patlan 2001, Suyama 2007, Mouzakis 2008]. En los compuestos GFRP, se produce una degradación importante por encima de los 70°C, como consecuencia de la desunión en la interfase fibra-matriz que conduce a la delaminación y el agrietamiento, combinado con la plastificación de la matriz [Liao 1998]. Aunque tiene asociadas una serie de limitaciones, debidas fundamentalmente a la dificultad de correlacionar los resultados experimentales obtenidos con las condiciones ambientales reales de exposición [Schutte 1994], que en la mayoría de los casos se producen a temperatura ambiente.

El principal obstáculo de estos materiales en servicio es la falta de datos de comportamiento y de conocimiento del efecto provocado por el ambiente que rodea al material compuesto en su vida en servicio. Por tanto el comprender las causas de la degradación con precisión puede ayudar a mejorar la durabilidad del compuesto [Karbhari 2002, Karbhari 2004b]. Además el plantear el estudio en términos de ambientes específicos es mucho más interesante que por aplicaciones porque permitirá conocer el comportamiento en contacto con estas soluciones acuosas independientemente de la aplicación final [Engineers 2001].

Según el tipo de exposición y de acuerdo con a la investigación planteada, nos centraremos en la exposición por inmersión en soluciones acuosas

atendiendo a la tipología química del medio: neutro, alcalino, ácido y orgánico. Debido a la demanda de datos de caracterización del comportamiento ante la exposición en soluciones de compuestos con bajo coste de fabricación tan importante, por ejemplo, en aplicaciones destinadas a infraestructuras [Liao 1998, Liao 1999a, Liao 1999b].

6.4. TIPOLOGÍA QUÍMICA DEL MEDIO

6.4.1. Degradación en medios neutros

El **agua** es una sustancia universal que puede ser absorbida y difundir a través de los compuestos, produciendo cambios en las propiedades físicas y mecánicas del material [ASM Internacional 2003]. Los componentes de GFRP en su vida útil pueden estar expuestos a la lluvia, al rocío, a la humedad, a soluciones que difunden a través de otros sustratos (p. ej. el hormigón), el agua marina (ingeniería civil o naval) o soluciones acuosas en aplicaciones en la industria química. Las soluciones acuosas deben simular no sólo la composición de la disolución sino también el método de exposición.

Los materiales compuestos reforzados con fibras se han utilizado tradicionalmente en embarcaciones, sistemas de tuberías y conducción de fluidos, equipos resistentes a corrosión, tanques de almacenamiento subterráneos, etc. [Hollaway 2010] y a pesar de su limitada experimentación previa en estas condiciones, pueden diseñarse para tener una larga vida en servicio en contacto con **humedad, agua** o soluciones acuosas de carácter neutro como el **agua de mar** debido a su buen comportamiento frente a la degradación [Engineers 2001]

El contacto de los polímeros con soluciones acuosas neutras es un peligro potencial para las propiedades del mismo y especialmente en el caso de los

compuestos termoestables reforzados con fibras [Visco 2008], de ahí que los estudios se hayan dirigido hacia evaluar y cuantificar la variación en peso [Verghese 1999, Morii 1993, Morii 1994], los cambios en las propiedades mecánicas [de la Osa 2006a, Nacher 2007, d'Almeida 2008, Murthy 2010], como se ve afectada la temperatura de transición vítrea del compuesto [Marais 1999, Karbhari 2000b] y la cinética y modelado de la absorción de agua [Shen 1976, Carter 1978, Collings 1991, Akay 1997, Fraga 2003, Akil 2010].

Los posibles defectos inducidos por la inclusión del refuerzo y por su disposición pueden incrementar las zonas de contacto y con ello la degradación sufrida por el material [Suherman 2007, Tarfaoui 2008], provocando cambios en las propiedades físicas que producen el deterioro de las propiedades mecánicas, químicas y térmicas, que afectan a la durabilidad del compuesto [Engineers 2001, de la Osa 2006b].

El pequeño tamaño de las moléculas de agua respecto a las del polímero permite que penetre en el material. Una vez en el interior, la matriz puede sufrir: hidrólisis de ciertos grupos moleculares de naturaleza ácida o alcali, ampollamiento, plastificación, saponificación, grietas o microgrietas, además de ataque de la interfase fibra-matriz, provocando deterioro en la unión y pérdida de integridad, no recuperando sus características mecánicas originales [Apicella 1983, Chua 1992b, Liao 1998]. El **agua** puede actuar como agente plastificante, produciendo el hinchamiento de la resina, que genera tensiones internas [Camino 1998] y hace que sus propiedades se vean seriamente afectadas por el fallo de unión en la interfase [Boinard 2000], además de producir reacciones de hidrólisis en la matriz [Schutte 1994], este efecto se acentúa especialmente a altas temperaturas [Miyazaki 1998]. La presencia de agua además hace disminuir la temperatura de transición vítrea y con lo que se reduce el rango de temperaturas de trabajo,

debido a la plastificación de la matriz, que permite una mayor movilidad de las cadenas [Marais 1999, Kajorncheappunngam 2002].

Las **soluciones acuosas neutras** también pueden degradar a las fibras del refuerzo. En el caso de las fibras de vidrio se inicia con la extracción de iones de la fibra, lo que modifica su estructura [Chu 2005, Segovia 2007]. Esos iones con el agua atacan y provocan picaduras sobre la superficie de la fibra [Chu 2005], además de grietas que merman la resistencia y pueden producir el fallo prematuro de las fibras por rotura [Sonowala 1996a].

Sin embargo, es posible proteger a las fibras de un deterioro rápido mediante la elección adecuada de la resina [Siddaramaiah 1999, Al-Assafi 2005], de las condiciones de procesado [Kenny 1996] y con la aplicación de recubrimientos protectores [Sagi-Mana 1998, DiBenedetto 2001]. Además la degradación se retarda considerablemente al utilizar antes de su puesta en servicio en el ambiente resinas totalmente curadas [Valea 1999, Valea 1998, Engineers 2001].

El efecto de soluciones acuosas de **cloruro sódico** en la durabilidad de los compuestos tiene especial importancia en infraestructuras marinas [Gellert 1999]. En estas condiciones y debido a la absorción de agua, los compuestos pueden incrementar su peso, además puede producirse plastificación e hinchamiento de la matriz. En la industria naval, donde los compuestos están en contacto con soluciones salinas, es habitual utilizar gel coats como método eficaz de prevenir el ampollamiento, la degradación de la matriz o el ataque a las fibras, aunque tiene el inconveniente de que si se produce un deterioro de esta capa barrera, se produce un deterioro rápido del substrato.

El porcentaje de porosidad del material compuesto está relacionado con la calidad del mismo. La porosidad presente en los compuestos hace que se

acumule agua y que el vapor de agua junto con las moléculas gaseosas de estireno no reaccionado durante el curado del compuesto presionen contra la resina y la interfase fibra-matriz, generando tensiones en perjuicio de las propiedades del material [Schutte 1994, Liao 1998, Won 2008].

La absorción de disolvente se traduce en general en una disminución de la temperatura de transición vítrea [Ghorbel 1993, Karbhari 2006, Gu 2009b], que recupera su valor en el caso de que el efecto sea totalmente reversible. El análisis térmico y en especial la Calorimetría Diferencial de Barrido es una herramienta muy útil para determinar estos cambios [Bellenger 1992b, Marais 1999, Zhou 1999]. Avances relacionados con esta técnica permiten trabajar con DSC de señal modulada que mejoran la resolución y definición de los registros obtenidos [Reading 1994, Hourston 1997, Van Assche 2000, Sindee 2001, Danley 2003], permitiendo una cuantificación más exhaustiva y simplificando la cuantificación de las transiciones térmicas obtenidas, como la temperatura de transición vítrea [Song 1997, Zhang 2000a, Nunez 2005, Wunderlich 2006].

La delaminación es otro problema que nos podemos encontrar en la interfase fibra-matriz, estas rompen la coherencia del material compuesto y se producen generalmente cuando el material se encuentra sometido a tensiones. En la mayor parte de las aplicaciones estructurales, los composites están sometidos a la combinación de tensiones y ambiente, por lo que el efecto sinérgico hace que sus características mecánicas se vean más mermadas [Kawada 2003, Segovia 2007].

La mayoría de los efectos de la degradación se ven reflejados en la pérdida de resistencia y en cambios en el módulo de elasticidad, con cambios menores en la rigidez en la mayoría de los casos [Springer 1980, Salvador 2003]. Los cambios en el módulo son más significativos en el caso

de que las fibras sufran un deterioro importante. El hecho de que los GFRP en su vida en servicio se encuentren en contacto con humedad o con soluciones acuosas neutras hace que sea esencial determinar el efecto de las disoluciones tanto para periodos cortos [Kim 2008, Lixin 2002], para periodos prolongados [Hakkarainen 1999, Liao 1999b, Salvador 2005a]. Aunque a pesar de su interés no existen muchos estudios con predicciones de los indicadores mecánicos para periodos largos de exposición en sistemas curados a temperatura ambiente, como el caso de los sistemas de poliéster o viniléster [Liao 1998, Yang 2001, Chu 2004, Kootsookos 2004b]. Además la extrapolación de resultados de ensayos para tiempos cortos con sistemas curados a temperatura ambiente, suele conducir a resultados erróneos [Engineers 2001]. De ahí que conocer la distribución del agua en la matriz de polímero, permite obtener información más detallada para comprender los mecanismos de difusión en la matriz y sus efectos, que es imprescindible para predecir el comportamiento para largo tiempo de exposición [Schutte 1994, Bellenger 1995]. Sin embargo la mayoría de las investigaciones estudian la difusión de las soluciones a partir de la absorción de disolvente mediante la variación de la masa [Morii 1994, Camino, Mouritz 2004, Nacher 2007, Czel 2008] para correlacionar la absorción de humedad con los cambios en las propiedades mecánicas

De ahí que la determinación del efecto de la exposición y fundamentalmente considerando tiempos largos de exposición, que simulen la vida en servicio, tenga especial importancia por la información obtenida sobre el fenómeno, que permitirá comprender y documentar el proceso de deterioro sufrido [Prian 1999, Nishizaki 2002]. Para lo que es importante además de la caracterización mecánica [Salvador 2005b] y el análisis térmico [Salvador 2004c, Salvador 2006b], el análisis de la integridad de la superficie [Li 2006, Sahuquillo 2009a, Sahuquillo 2009b, Sahuquillo 2010], para evaluar por ejemplo, la presencia de ampollas, indicativo de degradación impedida,

blanqueamiento de las fibras de refuerzo o formación de microgrietas en la matriz.

6.4.2. Degradación en medios alcalinos

Las disoluciones alcalinas pueden provocar degradación severa, fundamentalmente sobre la fibra de vidrio [Yilmaz 1992], aunque también sobre la matriz de resina y sobre la interfase, incluso para disoluciones con concentraciones bajas [Karbhari 2003, Salvador 2005d, Sahuquillo 2008b]. En la ingeniería civil los GFRP cada vez son más usados, y se van a encontrar en general en contacto íntimo o próximo al hormigón, con lo que este ambiente presenta especial interés por la aplicaciones que se derivan en este campo, de ahí que se planteen estudios con la **solución de la hidratación del hormigón**, para lo que se emplea una solución simulada con NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , con un pH de 12-13.5 [Chin 1999, Micelli 2004, Chen 2006, Mukherjee 2007, Won 2008, Sultania 2010] y por tanto con soluciones de pH elevado en el entorno del 13.5. También es habitual encontrar estos materiales en la industria química [Stevens 2009, McConnell 2010] en sistemas de conducción o depósitos. La naturaleza de estos ambientes de exposición y su aplicación final hacen que sea fundamental la determinación de la durabilidad de FRP composites en contacto con soluciones alcalinas, de forma que se pueda predecir el comportamiento de estos materiales de servicio.

Al igual que en las soluciones con carácter neutro las propiedades mecánicas, resistencia y módulo de elasticidad son los que presentan mayor sensibilidad al efecto de la degradación [Van den Abeele 2001, Seung 2007, Sahuquillo 2007b, Sahuquillo 2008a]. La Figura II.24 muestra el comportamiento de la resistencia a tracción en función del tiempo de exposición a diferentes temperaturas, para compuestos pultruidos de viniléster con una fracción en volumen de fibras de vidrio tipo E del 62% en

una solución alcalina de CaCO_3 , Ca(OH)_2 con un $\text{pH}=11.5$, simulando la solución en contacto con el hormigón [Karbhari 2005].

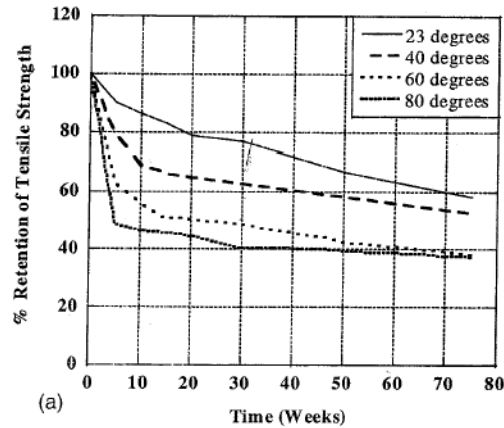


Figura II.24. Evolución de la resistencia a tracción de compuestos VE a distintas temperaturas. Comparando los datos de muestras expuestas a agua a 23, 40, 60 y 80°C durante 10 semanas [Chu 2005] se tienen valores de retención de resistencia a tracción del 92.35, 70.85, 58.76 y 48.02%, mientras que para inmersión en esta solución de $\text{pH}=11.5$, son del 86.33, 68.84, 55.88 y 46.31% respectivamente. Concluyendo que la solución alcalina produce una degradación inicial más rápida debido a que atacan tanto a la fibra como a la interfase. Además de producir degradación hidrolítica y fragilización de la resina mucho más temprana, lo que repercute en una pérdida de propiedades más rápida [Chu 2006].

Los iones de la disolución y el disolvente pueden difundir a través de la matriz hacia las fibras, afectando a la resina, a la fibra y al agente de acoplamiento mediante diferentes tipos de mecanismos produciendo incluso pérdidas de peso en el compuesto, lo que afecta a la composición y a las propiedades mecánicas [Salvador 2005d]. Los efectos producidos en los compuestos por medios alcalinos son más severos que en medios neutros, como muestra la Figura II.25 para tracción de compuestos de viniléster

reforzados con fibra de vidrio [Chu 2006]. Justificado por picaduras y mecanismos de hidroxilación, hidrólisis y lixiviación [Liao 1998].

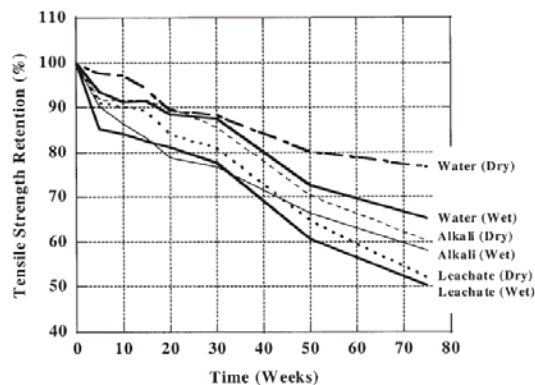


Figura II.25. Porcentaje de retención de resistencia a tracción de compuestos VE en medios neutros y alcalinos.

Las soluciones alcalinas, en contacto directo con las fibras de vidrio, pueden provocar picaduras y lixiviación, variando su composición y afectando a su durabilidad. Esto provoca que incluso en un corto periodo de tiempo se produzca pérdida de integridad, dejando su parte exterior más reactiva, acelerando así los mecanismos de lixiviación [Engineers 2001].

El mecanismo principal de fallo, de ambientes próximo al hormigón húmedo de cemento Portland (pH=13.5), es el deterioro de la interfase fibra-matriz [Karbhari 2005, Chen 2006].

La presencia de resina ayuda a la protección de las fibras del ataque de la disolución, aunque algunas resinas no presentan un buen comportamiento en presencia de ambientes con elevado pH, como por ejemplo el poliéster insaturado [Van de Velde 2001]. Los enlaces éster de la cadena principal son hidrolizados y disueltos desde la superficie de forma no homogénea por la disolución alcalina [41-Chin 1999], lo que produce pérdida de material en el compuesto que también se puede producir en la interfase debido a

disolución química y lixiviación, propiciando una caída de indicadores mecánicos mucho más dramática que en el caso de las soluciones con carácter neutro [Chin 2001], incluso con tiempos cortos de exposición.

En el estudio del comportamiento de materiales compuestos expuestos a soluciones alcalinas es fundamental, no sólo la evaluación de los indicadores mecánicos y su evolución con el tiempo de exposición, sino también complementarlo con control e inspección morfológica del material [Stevens 2009], así como técnicas de análisis que ayuden a la mejor comprensión de los complejos mecanismos responsables de la degradación, con técnicas microscópicas como el AFM [Frisbie 1994, Mortaigne 1997, Raiteri 1999, Raghavan 2000, Gu 2001, Mosiewicki 2006], técnicas espectroscópicas [Dean 1989, Hiltz 1991, Regnier 1995, Raemaekers 1997], nanoindentación [Hodzic 2000, Hodzic 2001, Khanna 2003, Kim 2003, Hodzic 2001, Gregory 2005, Connroth 2008, Yedla 2008, Maurin 2009], ultrasonidos [Jayet 1996, Dokun 2000, Gros 2001] y técnicas de análisis térmico modulado [Sindee 2001, Yeng-fong 2006].

6.4.3. Degradación en medios ácidos

Otras disoluciones que afectan de forma importante a los GFRP durante su vida en servicio son las ácidas. Estas se pueden encontrar en instalaciones de procesos de refino, producción de pulpa y papel, obtención de gases como el cloro, en sistemas de depuración o de lavado de gases de chimenea [McConnell 2010]. Estas aplicaciones necesitan equipos que soporten los ambientes tan agresivos que se dan en estas instalaciones industriales.

Las resinas de VE se utilizan como matrices en aplicaciones de materiales compuestos en los que la resistencia a los ambientes corrosivos es un requerimiento imprescindible [Salvador 2004a]. Por ejemplo [Selley 1991] se

centra en los FRP con esta resina en ambientes altamente corrosivos, como el que se encuentra en los equipos de desulfuración, comparando con otros materiales convencionales (acero al carbono e inoxidable) determinando si se ven afectados por el ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico.

Las resinas VE pueden disolverse en estireno y curarse con un peróxido orgánico como las resinas de poliéster insaturado [Salvador 2004b]. Los dobles enlaces se encuentran en los extremos de la cadena lo que les confiere propiedades mejoradas frente a la degradación con respecto al poliéster [Liao 1998, Sahuquillo 2007a]. Esto es debido a que las resinas de VE tienen los grupos éster en los extremos, mientras que los poliésteres insaturados, incluyen una cantidad mayor en su estructura, lo que hace incrementar los puntos de ataque hidrolítico y su vulnerabilidad a la degradación [Mortaigne 1997, Chin 1999, Chin 2001, -Mouritz 2004, Rodriguez 2006].

En la Figura II.26 se muestra para fibras de vidrio tipo E, con tratamiento superficial de silanos, la variación en peso tras dos semanas en inmersión en **ácido clorhídrico**, **nítrico**, **sulfúrico** y **oxálico**, con diferentes concentraciones [Qiu 1997].

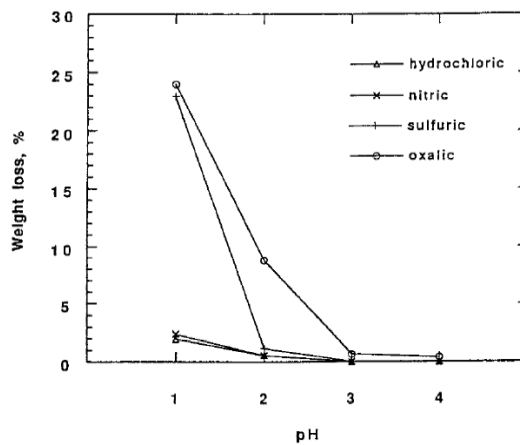


Figura II.26. Variación de peso en fibra de vidrio en función del tipo de ácido y del pH.

Como tendencia general, la pérdida en peso es más severa cuando aumenta la concentración de la solución, es decir, cuando disminuye el pH. El comportamiento es similar para el ácido nítrico y clorhídrico, pero insignificante comparado con el sulfúrico o el oxálico, debido a la lixiviación de iones metálicos Al^{+3} y Ca^{+2} que aceleran la corrosión de la fibra. Estas disoluciones pueden atacar a la fibra y también a la interfase, produciendo una pérdida de resistencia, y por tanto pueden llegar a provocar la rotura catastrófica del compuesto debido a la degradación.

Recientes investigaciones [Bagherpour 2009] en laminados de poliéster reforzado con fibra de vidrio tipo E almacenados durante 15 años y posteriormente expuestos a HCl 33% durante cortos periodos de tiempo, muestra que la resistencia a flexión sufre pérdidas del 31, 33 y 53% para 7, 14 y 21 días de exposición respectivamente. Tal y como muestra la Figura II.27.

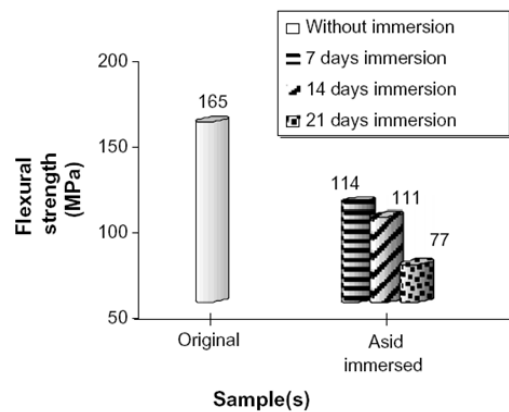


Figura II.27. Resistencia a flexión en función del tiempo en HCl 33%.

Además la morfología de fractura mostrada en la siguiente figura permite esclarecer el mecanismo de fallo. La Figura II.28 (a) muestra la morfología de la fractura de probetas antes de la inmersión en ácidos. Se aprecia

buena adhesión entre la fibra y la matriz, con pocas fibras donde predomine el mecanismo de pull-out tras los esfuerzos de tracción. Lo que muestra que a pesar de los 15 años de almacenamiento existe aún una más que razonable unión en la interfase.

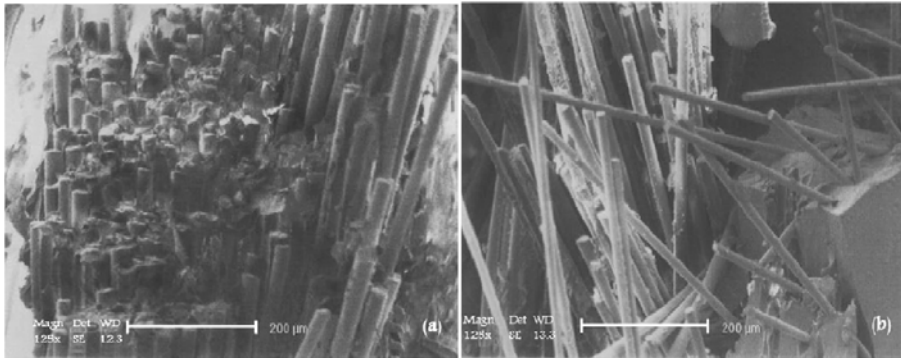


Figura II.28. Imagen de fracturas por SEM de probetas de origen y expuestas 21 días HCl.

La Figura II.28 (b) muestra la morfología de la fractura tras 21 días de exposición a HCl a 35°C. En ella se observa un mecanismo de fallo predominante de pull-out. Lo que confirma el efecto destructivo de la solución ácida sobre la interfase, poniendo de manifiesto el fallo de adhesión y que las fibras no se han visto afectadas como muestra su superficie lisa.

Aunque la observación mediante SEM de probetas fracturadas en ensayos mecánicos que han sido expuestas a medios ácidos, puede mostrar la fractura de las fibras y matriz por un mismo plano Figura II.29 [Salvador 2004b, Sahuquillo 2007a].

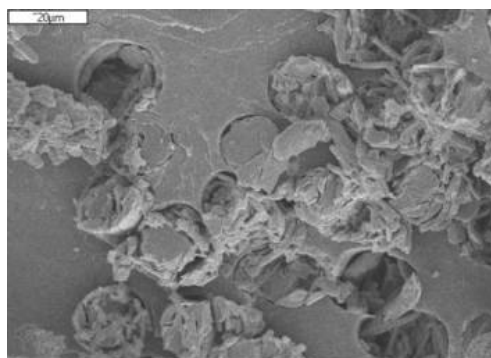
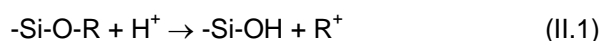


Figura II.29. Imagen de fracturas por SEM poliéster-multiaxial en ác. Sulfúrico 15000h.

Lo que denota que las fibras rompen antes de que aparezca la descohesión en la interfase fibra-matriz, poniendo de manifiesto que las fibras se han visto atacadas por la solución ácida. El proceso se atribuye normalmente a un proceso de intercambio iónico, por disociación del enlace Si-O-R (R = Na o K) con el hidrógeno disociado en disoluciones ácidas [Sonowala 1996a, Huang2007, Sahuquillo 2007a, Bagherpour 2009], de la forma:



Esto ocasiona el debilitamiento del vidrio por la aparición de grandes esfuerzos a tracción en la superficie, como resultado de la contracción de las capas superficiales.

Otro medio ácido interesante es el **ácido sulfúrico**, ambiente habitual en plantas de proceso, en sistemas de canalización con tuberías y tanques de almacenamiento. El impacto en la resistencia a cortadura interlaminar en compuestos de fibra de vidrio [Pai 1997a, Pai 1997b], muestra que el efecto de la degradación se ve potenciado con la concentración de la disolución. Además, los refuerzos de fibra de vidrio más compactos, con menos posibilidades de dejar porosidad retenida proporcionan una mayor resistencia a la degradación.

En la Figura II.30, se puede observar la tendencia del módulo a flexión para resinas de poliéster y viniléster de bisfenol A expuestas a ácido Sulfúrico 1M [Banna 2011].

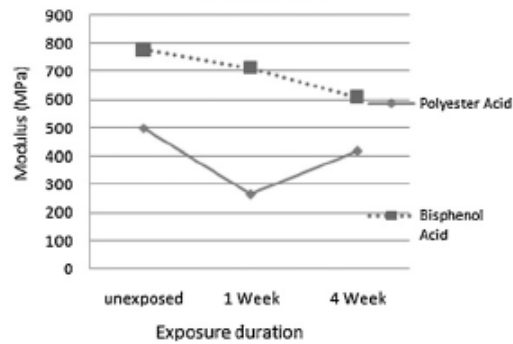


Figura II.30. Efecto de la exposición a ácido Sulfúrico para diferentes resinas.

Con el tiempo de exposición se produce una reducción en el valor del módulo. A la semana de exposición el porcentaje de retención para el viniléster es del 90% y sólo del 55% para el poliéster. La resina de viniléster de bisfenol A se ve menos afectada por la degradación, al presentar menores pérdidas en el módulo.

6.4.4. Degradación en medios orgánicos

Los depósitos de composites para la industria petrolífera se diseñan para operaciones a 30 años, pero a los a partir de los 5 pueden presenta algunos inconvenientes si los fondos no se protegen. A principio se empleaban betunes arenados, en los años 50 se pasó a alquitranes epoxidados o con fenólicas. Desde los años 60 se aplican reforzados base epoxi o poliéster isoftálico. Los depósitos enterrados de la industria petroquímica no sólo deben mostrar resistencia al agua u otras sustancias que porte el petróleo, sino también a sus derivados. Las **gasolinas** y los **gasóleos** son los medios más agresivos para un material compuesto polimérico [Salvador 2004b],

aunque también se pueden emplear **líquidos** que **simulen petróleo** (50% tolueno, 33% octano, 15% metanol y 2% isobutanol, mezcla según AFNOR) [Valea 1998]. En especial, los compuestos con matrices tipo poliéster van a presentar una mala resistencia a medios no acuosos.

Este tipo de medios afecta especialmente a los valores de resistencia y de rigidez. Hay estudios del efecto de la degradación sobre composites de viniléster reforzados con fibra de vidrio expuestos a **gasolina** y **diesel** [Salvador 2004d], en los que la resistencia y el módulo a flexión se mantienen constantes en los primeros 100 días de exposición. Produciéndose una pérdida importante para periodos superiores, alcanzando pérdidas del 86% y del 90% en resistencia y módulo con tiempos de exposición de 830 días. El comportamiento a tracción se ve menos influenciado por el efecto de los solventes orgánicos, con una zona de comportamiento donde la resistencia y el módulo prácticamente no se ven afectadas durante en los primeros 100 días, como ocurría en flexión, y con pérdidas para tiempos largos de exposición del 40% en resistencia y del 55% en módulo. El efecto de la degradación de estos solventes orgánicos se centra sobre todo en la resina y en la interfase, tal y como muestra la Figura II.31, donde las fibras muestran una superficie lisa, evidenciando el fallo en adhesión fibra-matriz [Salvador 2005c].

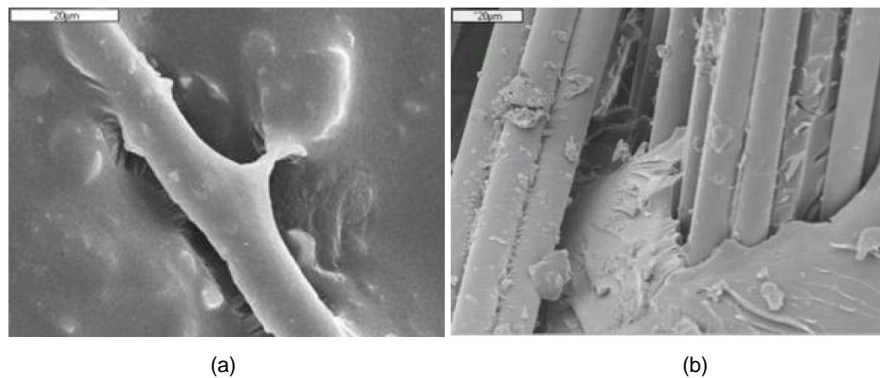


Figura II.31. Imágenes SEM superficial y fractura de VEMAT expuestos 580 días en gasolina.

Comparando estos compuestos con análogos con resina de poliéster insaturado [Salvador 2006a], se tiene que la degradación es menos severa en los compuestos de viniléster, en el que los principales mecanismos de degradación responsables del deterioro son la plastificación y también la hidrólisis de la matriz [Suyama 2006]. En este tipo de medios no acuosos, en general, no se obtiene una correlación clara entre la variación de peso y los cambios en los indicadores mecánicos [Springer 1980].

Una investigación sobre poliéster isoftálico y viniléster expuesto a tricloroetano y a tolueno a 25°C [Sonowala 1996b], como soluciones orgánicas polar y no polar, donde el tolueno como molécula aromática constituye un buen modelo para mezclas complejas no polares como la gasolina, muestra los siguientes resultados recogidos en la Figura II.32.

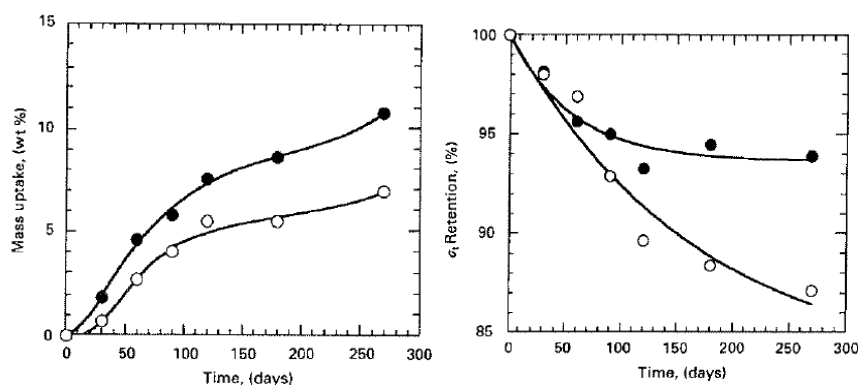


Figura II.32. Absorción de disolvente y %retención de resistencia a tracción de compuestos de poliéster isoftálico (●) y viniléster (°) en tricloroetano a 25°C.

Hasta aproximadamente 90 días de exposición en **tricloroetano**, el porcentaje de retención de resistencia a tracción es prácticamente igual en ambos compuestos. Para tiempos más largos de exposición, los laminados de viniléster muestran una disminución mayor de resistencia a tracción, del 13% como muestra la Figura II.32, debido a que el disolvente induce el hinchamiento de la resina y consecuentemente provoca desuniones que son

más factibles en el compuesto con resina de viniléster para este medio orgánico.

Ambas resinas en **tolueno** hasta los 90 días de exposición tienen pérdidas similares, entre 14-18%, además presentan similar comportamiento frente a la absorción de disolvente. Para tiempos superiores la absorción es muy superior en viniléster, un 50% más que en UP, además de producirse mayores pérdidas en resistencia en viniléster (45%), debido a la mayor entrada de solvente orgánico, que plastifica y reblandece la resina, lo que facilita la difusión a través de esta zona permitiendo que la plastificación avance por el laminado. Para estos medios, la resina de viniléster es más susceptible a la absorción y a la plastificación, y por tanto a la degradación, que los laminados de poliéster isoftálico.

Otros estudios [Siddaramaiah 1999], comprueban que la exposición durante 7 de resinas epoxi y de poliéster con fibra de vidrio a **aceite lubricante** y a **fuel** (70:30 isooctano-tolueno) produce en ambos casos sistemas pérdidas similares en las propiedades de tracción (14%) y flexión (8%) a la producida por exposición durante el mismo tiempo a 120°C, con la diferencia que en la exposición a temperatura la Tg de la resina aumenta debido a un postcurado, por un curado incompleto en el proceso de fabricación, mientras que en el caso de los ambientes orgánicos la Tg disminuye dependiendo del medio sobre un 16% para la epoxi y del 5-7% en poliéster, por la degradación sufrida en la matriz.

La presencia de líquido o de disolventes en la matriz de polímero actúa como plastificante, reduciendo la temperatura de transición vítrea de la matriz, que está directamente relacionada con el comportamiento del polímero [Subramaniam 1993], donde menores valores de Tg obviamente repercute en mayores reducciones en las propiedades mecánicas del compuesto.

III. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

1. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación tiene como objetivo fundamental caracterizar el efecto de la degradación en compuestos de matriz termoestable, empleando resinas de poliéster insaturado y viniléster de bisfenol A, reforzados con diferentes disposiciones de fibra de vidrio de tipo E. Los compuestos se obtienen mediante un proceso de estratificación manual. Se llevará a cabo el estudio del efecto producido por la degradación mediante inmersión de estos compuestos en los diferentes medios. La caracterización se realizará a partir de la evolución de las propiedades físico-químicas, mecánicas, térmicas, así como mediante la caracterización morfológica y microestructural de los compuestos. Todo ello con el objetivo de conocer los mecanismos responsables del deterioro de estos compuestos, además de cuantificar el efecto que la degradación y analizar la evolución en las propiedades de los mismos simulando el ambiente una vez puestos en servicio.

Para alcanzar los objetivos generales y parciales planteados se planifican una serie de etapas en el desarrollo de la presente investigación, De acuerdo con estos objetivos, la planificación de la investigación se desarrollará de acuerdo con las siguientes variables de la investigación:

1. Durabilidad del material en función del tiempo de exposición y de las soluciones acuosas empleadas, de forma que permita determinar el modelo de degradación seguido por los compuestos estudiados.
2. Influencia del tipo de resina utilizada como matriz, en función de su resistencia a los agentes químicos agresivos que conforman el medio de exposición.

3. Influencia de la disposición y orientación del tejido de refuerzo empleado sobre las características resistentes y consecuentemente en su evolución con el tiempo de exposición.
4. Mecanismos de degradación responsables del deterioro de los compuestos, que justifiquen el efecto producido por la degradación cuantificado en función de la durabilidad.

La planificación se ha organizado en etapas con el fin de estructurar los trabajos a desarrollar en la presente investigación. Las etapas que se seguirán durante la investigación, se especifican a continuación:

- Etapa I. Selección de materiales

En la investigación se van a emplear dos resinas termoestables como matrices en la fabricación de los compuestos, poliéster ortoftálico insaturado y viniléster de bisfenol A, como representativas de matrices de uso generalizado a nivel industrial, para obtener, de acuerdo con su formulación, materiales con diferente nivel de susceptibilidad al efecto de la degradación una vez expuestos a los ambientes agresivos.

Las resinas se reforzarán con diferentes tejidos de fibra de vidrio tipo E. El número de capas de refuerzo de cada tipo de tejido estará condicionado a su peso específico, de forma que el peso específico en el compuesto final sea independiente del tipo de refuerzo empleado. El refuerzo con las fibras supone una mejora importante en los indicadores mecánicos si se compara con la matriz sin reforzar. De este modo, se podrá evaluar posteriormente la influencia de las disposiciones de los tejidos en la durabilidad del compuesto.

Los medios de degradación, en los que van a permanecer en inmersión los compuestos, abarcan las soluciones acuosas con carácter neutro (agua y solución acuosa de cloruro sódico 3.5% w/w) y alcalinas (soluciones acuosas de hidróxido sódico 4% w/w e hipoclorito sódico 15% v/v). Las

soluciones acuosas seleccionadas, responden a ambientes habituales en los que nos podemos encontrar estos compuestos dentro de las aplicaciones industriales más habituales.

- Etapa II. Elaboración de laminados de material compuesto y obtención de probetas

La fabricación de los materiales compuestos se llevará a cabo mediante un proceso de estratificación manual, a partir de las resinas y refuerzos seleccionados en la etapa anterior y que conformarán los compuestos a investigar. Una vez ajustada la resina con la cantidad adecuada de acelerante y catalizador, se procede a realizar la laminación, alternando sucesivamente capas de resina y de tejido de fibra de vidrio, hasta conformar el material final.

Posteriormente se realizará un ciclo de curado que posibilite la reticulación de la matriz termoestable, en función de las especificaciones del fabricante.

La obtención de las probetas para distintos ensayos de caracterización mecánica se realiza mediante sistemas de corte refrigerados, el resto de muestras necesarias para las diferentes caracterizaciones se obtendrán a partir de estas. Las diferentes probetas obtenidas, se identifican de acuerdo al tipo de ensayo a realizar y a la planificación de los tiempos previstos de degradación.

- Etapa III. Degradación de los composites

Las probetas de material compuesto obtenidas en la etapa anterior, se colocan en inmersión a temperatura ambiente en los diferentes medios químicos seleccionados, colocando las probetas en unos soportes que permitan el contacto total del compuesto con la disolución. Los recipientes empleados, donde van a permanecer las disoluciones con los compuestos deberán ser duraderos y estancos durante todo el periodo de exposición previsto.

Los compuestos permanecerán en inmersión durante el tiempo estimado en la planificación temporal establecida para evaluar la durabilidad de los mismos. Transcurrido el tiempo de exposición se procede a la extracción de las probetas de ensayo. Estas se enjuagan con agua y se secan con papel. Posteriormente se realiza un acondicionamiento de las mismas manteniendo las probetas en un desecador durante al menos 24 horas, según establece la norma.

- Etapa IV. Caracterización de los materiales compuestos

Esta etapa se desarrollará en dos fases: en primer lugar se llevará a cabo la caracterización de los diferentes compuestos de partida sin degradar, obtenidos con las diferentes resinas y tejidos de refuerzo seleccionados, que servirán de material de referencia; prosiguiendo a continuación con los compuestos que han permanecido expuestos durante diferentes periodos en los medios agresivos seleccionados.

La caracterización a realizar se estructura en los bloques siguientes de acuerdo a las propiedades a evaluar:

1. Caracterización físico-química:

Los materiales expuestos a ambientes agresivos, en este caso por inmersión, pueden sufrir cambios en las propiedades físico y/o químicas. Con la finalidad de evaluar los cambios sufridos en el material se emplean las siguientes herramientas:

- Determinación de la densidad por el método de Arquímedes.
- Evaluación de los cambios en la morfología superficial del material, cambios de coloración y defectología, a partir del registro de imágenes macroscópicas.
- Cuantificación de la ganancia/pérdida de peso de los compuestos que han permanecido en inmersión en las soluciones acuosas.

- Medida del ángulo de contacto del agua desionizada sobre la superficie de los compuestos. Esta herramienta permitirá determinar los cambios en polaridad que puede sufrir la superficie del compuesto provocada por la degradación.
- La espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) aporta información sobre los distintos tipos de enlaces que presenta el material, de este modo es posible observar variaciones en las intensidades de picos característicos, derivados del efecto que los distintos medios de exposición producen en los compuestos.
- La técnica combinada Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas (Py-GC-MS), que permite la identificación de compuestos generados durante la descomposición del material frente a la temperatura, teniendo en cuenta que los compuestos, con el tiempo de exposición, sufrirán roturas de los enlaces de las cadenas que conforman los compuestos termoestables.

2. Caracterización mecánico-resistente:

Esta caracterización es una de las herramientas fundamentales tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo del deterioro sufrido por los compuestos. La caracterización mecánica de los compuestos se llevará a cabo mediante ensayos de tracción y flexión, centrándonos en los valores de tensión máxima y módulo de elasticidad; determinando su evolución con el tiempo de exposición. Los resultados permitirán obtener un modelo predictivo del comportamiento de las propiedades mecánicas evaluadas. Complementando la caracterización con el comportamiento a impacto y dureza. El estudio se amplía con la caracterización mecánica a escala micro/nanométrico mediante el empleo de técnicas de nanoindentación.

3. Caracterización microestructural:

Los cambios en la microestructura se evaluarán mediante diferentes técnicas microscópicas, que aporten diferente nivel de resolución. Estereomicroscopio/microscopía óptica que permitirán evaluar el efecto de la degradación en superficie. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo (FESEM) para analizar el estado superficial de los compuestos, así como la morfología de las fracturas obtenidas en los ensayos de caracterización mecánico-resistentes. El SEM está equipado con una sonda para el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX), lo que permitirá el análisis elemental de las fibras de vidrio degradadas sin resina. El AFM complementará este análisis microestructural de las superficies de los compuestos.

4. Caracterización por análisis térmico:

Las herramientas de análisis térmico son fundamentales en el estudio de las propiedades térmicas de los polímeros y en especial para termoestables y sus compuestos. Entre estas técnicas, destacan la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA). El DSC nos aportará información sobre la temperatura de transición vítrea de la resina, el grado de reticulación y el curado residual del compuesto. De otro lado la TGA aporta información sobre las fracciones que componen el polímero a partir de la descomposición sufrida siguiendo un programa de temperaturas, así como sobre la estabilidad térmica de las mismas. Conocidas las propiedades térmicas de los compuestos se analizará la evolución de las mismas con el tiempo de exposición.

- Etapa V. Análisis de resultados y discusión

En esta etapa se procederá al análisis de los resultados obtenidos en las diferentes etapas realizadas. Se valorarán discutiendo los resultados analizados y se determina la influencia de las diferentes variables

consideradas: el tiempo de exposición, el medio agresivo, tipo de resina y disposición del refuerzo, así como los mecanismos responsables de la degradación en los compuestos investigados.

- Etapa VI. Conclusiones

En esta etapa se destacan las conclusiones más relevantes obtenidas del estudio realizado y se plantean nuevas líneas de investigación.

La siguiente figura esquematiza las diferentes etapas de la investigación.

III. Planificación de la investigación

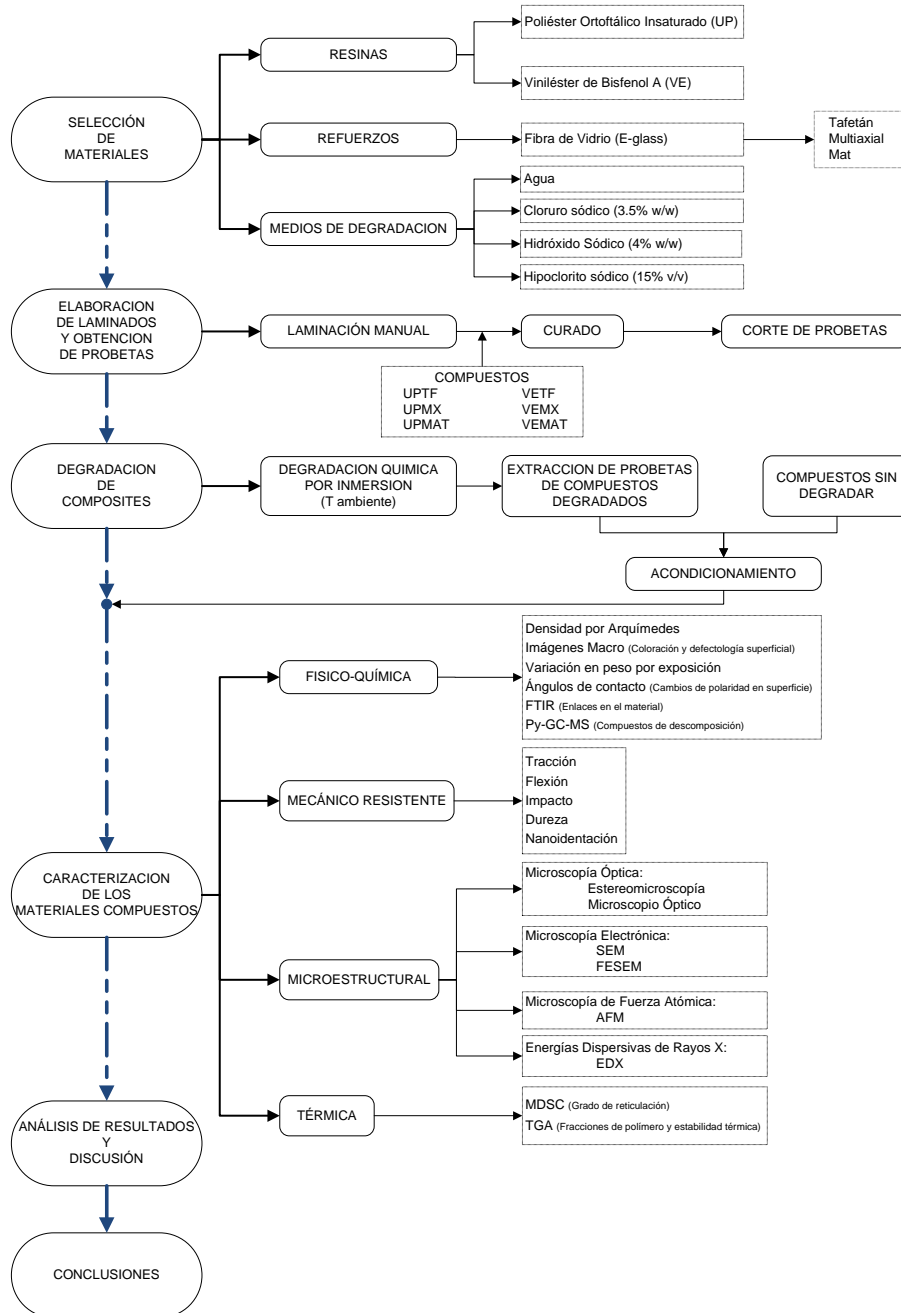


Figura III.1. Esquema etapas de la investigación.

IV. EXPERIMENTAL

1. EXPERIMENTAL

1.1. MATERIALES

1.1.1. Resinas

Para la elaboración de los laminados de material compuesto se han utilizado dos resinas termoestables para el desarrollo completo de la presente investigación: poliéster insaturado (UP) y viniléster de bisfenol A (VE).

La primera de ellas es una resina de **poliéster insaturado** (UP), PALATAL P4 TV-29, basada en ácido ortoftálico y glicoles estándar, disuelta en estireno con un contenido del 35 % y una densidad de 1.2 g/cm^3 . La resina, ha sido suministrada por BASF S.A., viene preacelerada y con agentes tixotrópicos, presentando reactividad media y baja viscosidad. En la Figura IV.1 se muestra un esquema de la estructura química típica de una resina de poliéster [Bellenger 1992a, Marais 1999, Boinard 2000, Marais 2000, Waigaonkar 2011].

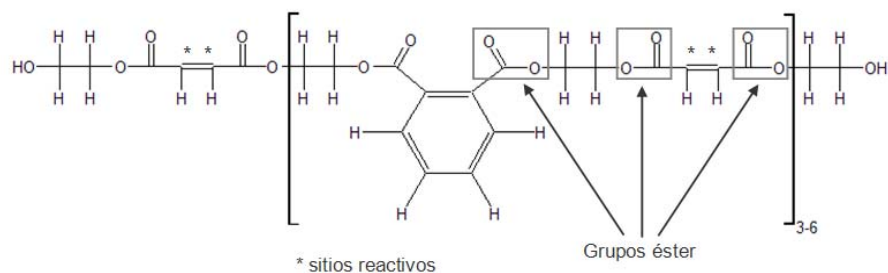


Figura IV.1. Estructura química: poliéster insaturado basada en ácido o-ftálico.

En la siguiente tabla, Tabla IV.1, se resumen valores medios de propiedades, según el fabricante, que presenta la resina líquida [Información técnica PALATAL P4 TV-29]:

Tabla IV.1. Especificaciones de la resina de poliéster líquida.

Propiedad	Unidades	
Viscosidad, 23°C	320-420	mPa.s
Densidad, 20°C	1200	kg/m ³
Contenido sólido, IR	54-58	%
Apariencia	Difuso	-
Tiempo curado de 25 a 35°C	17-23	Min
Tiempo curado de 25 al pico	27-37	Min
Temperatura del pico	115-145	°C
Flash point	33	°C
Estabilidad, no inic., 25°C	6	Meses

En la Tabla IV.2 se resumen las propiedades del material moldeado [Información técnica PALATAL P4 TV-29], con valores similares a los referenciados para UP en [Davallo 2010, Hollaway 2010].

Tabla IV.2. Valores promedio del material moldeado de poliéster.

Propiedad	Unidades		Método Ensayo
Resistencia a tracción	70	MPa	ISO 527
Módulo de elasticidad -Tracción	4.3	GPa	ISO 527
Alargamiento de rotura	2	%	ISO 527
Resistencia a la flexión	110	MPa	ISO 178
Módulo de elasticidad -Flexión	4.3	GPa	ISO 178
Alargamiento en flexión	2.6	%	ISO 178
Resistencia al impacto (sin entalla)	10	kJ/m ²	ISO 179
Temperatura de transición vítrea	93	°C	ISO 537

A la vista de sus propiedades, su utilización es muy adecuada en técnicas de procesamiento manual, como el utilizado en la presente tesis, y de pulverización, además de no presentar goteo en planos inclinados al incorporar agentes tixotrópicos. Debido a su reactividad y a su comportamiento de curado resulta particularmente apropiada para la obtención de laminados casi libre de tensiones internas.

Por otro lado, la resina Palatal P4 TV-29 es utilizada en un amplio rango de aplicaciones. Está recomendada para la producción de todo tipo de productos reforzados con fibras de vidrio, tales como:

- Placas.
- Perfiles.
- Piezas fabricadas por procedimientos de contacto o proyección.
- Moldeo por compresión en húmedo.
- Piezas coladas, inclusiones.
- Piedra artificial, hormigón de poliéster.
- Carrocerías.
- Construcción de embarcaciones.

La segunda resina empleada es una resina de **viniléster base bisfenol A** (VE), ATLAC A-430.01, disuelto en estireno, con un contenido del 40% y una densidad de 1.2 g/cm³. Se trata de una resina de reactividad y viscosidad media también suministrada por BASF S.A. En la Figura IV.2 se muestra un esquema de la estructura química típica de una resina de viniléster [Ganem 1994, Regnier 1995, Sonowala 1996a, Boinard 2000].

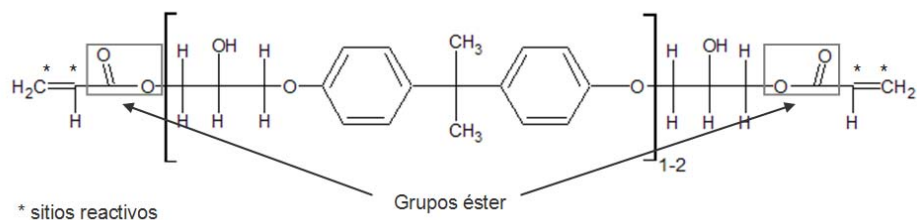


Figura IV.2. Estructura química de resina de viniléster base bisfenol A.

En la siguiente tabla, Tabla IV.3, se muestran valores medios de propiedades que presenta la resina líquida, tal y como especifica el fabricante [Información técnica ATLAC A-430.01]:

Tabla IV.3. Especificaciones de la resina de viniléster líquida.

Propiedad	Unidades
Viscosidad, 23°C	440-500 mPa.s
Densidad, 20°C	1200 kg/m ³
Contenido sólido, IR	59-62 %
Apariencia	Clara -
Tiempo curado de 25 a 35°C	10-17 Min
Tiempo curado de 25 al pico	18-28 Min
Temperatura del pico	140-165 °C
Flash point	33 °C
Índice de Refracción	1.5675 -
Valor ácido	7 mg KOH/g
Estabilidad, no inic., 25°C	6 Meses

En la Tabla IV.4, se muestran los valores medios de propiedades en el material moldeado [Información técnica ATLAC A-430.01], con valores dentro de los rangos especificados para VE en [Hallaway 2010].

Tabla IV.4. Valores promedio del material moldeado de viniléster.

Propiedad	Unidades	Método Ensayo
Resistencia a tracción	95 MPa	ISO 527-2
Módulo de elasticidad -Tracción	3.6 GPa	ISO 527-2
Alargamiento de rotura	6.1 %	ISO 527-2
Resistencia a la flexión	150 MPa	ISO 178
Módulo de elasticidad -Flexión	3.4 GPa	ISO 178
Alargamiento en flexión	6.5 %	ISO 178
Resistencia al impacto (sin entalla)	28 kJ/m ²	ISO 179
Temperatura de transición vítrea	130 °C	ISO 537

La resina A-430.01 está recomendada para la producción de todo tipo de productos reforzados con fibras de vidrio, tales como:

- Placas.
- Depósitos y tuberías.
- Construcción de aparatos químicos.
- Pultrusión.
- Piezas fabricadas por los procedimientos de contacto o proyección.
- Moldeo por compresión en húmedo.
- Resin-transfer-moulding (RTM); moldeo por inyección de resina
- Piezas sometidas a esfuerzos térmicos.
- Masillas y adhesivos.
- Construcción de embarcaciones.

La Tabla IV.5, muestra algunos valores de propiedades mecánicas de compuestos de Atlac A 430.01 reforzado con fibra de vidrio, material curado con 1 mL Butanox LPT y 0,2 mL octoato de Cobalto sobre 100 g de resina, durante 24 h a 25°C y con un postcurado de 24 h a 130°C. Similares a las que se preparan para la presente tesis.

Tabla IV.5. Compuestos de viniléster reforzados con fibra de vidrio.

Propiedad (1)	Mat (2)	Mat/ Tejido Roving (3)	Tejido Roving (4)	Tejido (5) Unidirec.	Método Ensayo
Contenido Vidrio (%)	38.6	50	59	54	-
Resist. Tracción (MPa)	138	240	330	475	DIN 53 455
Módulo Tracción (MPa)	10000	16700	21200	31300	DIN 53 457
Alargamiento rotura (%)	1.54	1.7	1.85	1.63	DIN 53 455
Resistencia Flexión (MPa)	210	420	600	790	DIN 53 452
Módulo Flexión (MPa)	10000	14900	21500	25000	DIN 53 457

(1) Propiedades medidas en ambiente estándar de laboratorio según DIN 50 014 (23/50-2)

(2) Vetrotex M 123 (450 g/m²)

(3) Vetrotex M 123 (450 g/m²) / Interglas 92 175 (780 g/m²)

(4) Interglas 92 175 (780 g/m²)

(5) Interglas 92 162 (530 g/m²)

En la preparación de las resinas, tanto de poliéster como de viniléster, es necesario ajustar la resina con la cantidad adecuada de catalizador (1.5 % vol.) y acelerante (0.15% vol.). En este caso, se ha empleado como catalizador el Butanox M-50 (Peróxido de metil-etil-cetona, 33 % ftalato de dimetilo). El acelerante utilizado ha sido octoato de cobalto, no siendo necesario su uso en la resina de poliéster al estar preacelerada.

1.1.2. Refuerzos

En la fabricación de los laminados de material compuestos de la presente tesis se han utilizado tres tipos diferentes de disposiciones de tejido de fibra de vidrio tipo E como refuerzo. Estos han sido:

- El primero es un tafetán (TF) de orientación 0-90°, en el que los mazos de fibras se entrecruzan trama con urdimbre según una secuencia 1:1, tejido suministrado por Jemp S.L.
- El segundo es multiaxial bidireccional (2D) orientado $\pm 45^\circ$ (MX), en la que los mazos de fibras están sujetos por una costura de hilo

textil para que el tejido mantenga su orientación, suministrado por γ -Tensor Alcoy S.L.

- El tercer tejido empleado es de fibras cortas con orientación aleatoria (MAT), suministrado por INP-96 S.L.

La Tabla IV.6 resumen las principales características de los tejidos empleados en esta investigación.

Tabla IV.6. Características del tejido de refuerzo.

Características	Tafetán	Multiaxial	Mat
Gramaje (g/m^2)	300	770	300
Orientación ($^\circ$)	0-90 $^\circ$	$\pm 45^\circ$	Aleatoria
Mazo de fibras (Entrecruzado)	Sí; 1:1	No	No
Reparto de fibras	Equilibrado 50:50	Equilibrado 50:50	Aleatorio

En función de la disposición del refuerzo empleado, se obtendrán composites con comportamiento isotrópico, en el caso de tejidos con una distribución de las fibras según una orientación aleatoria (MAT); y otros en los que la orientación de las fibras en el tejido de refuerzo, según unas direcciones definidas, determinará un comportamiento anisotrópico (tafetán y multiaxial). En todos los tejidos se han empleado tratamiento superficial con silanos como agente de acoplamiento, aplicado en la fabricación de los tejidos.

La Figura IV.3 muestra el detalle de las disposiciones de los refuerzos de fibra de vidrio tipo E utilizados en esta tesis.

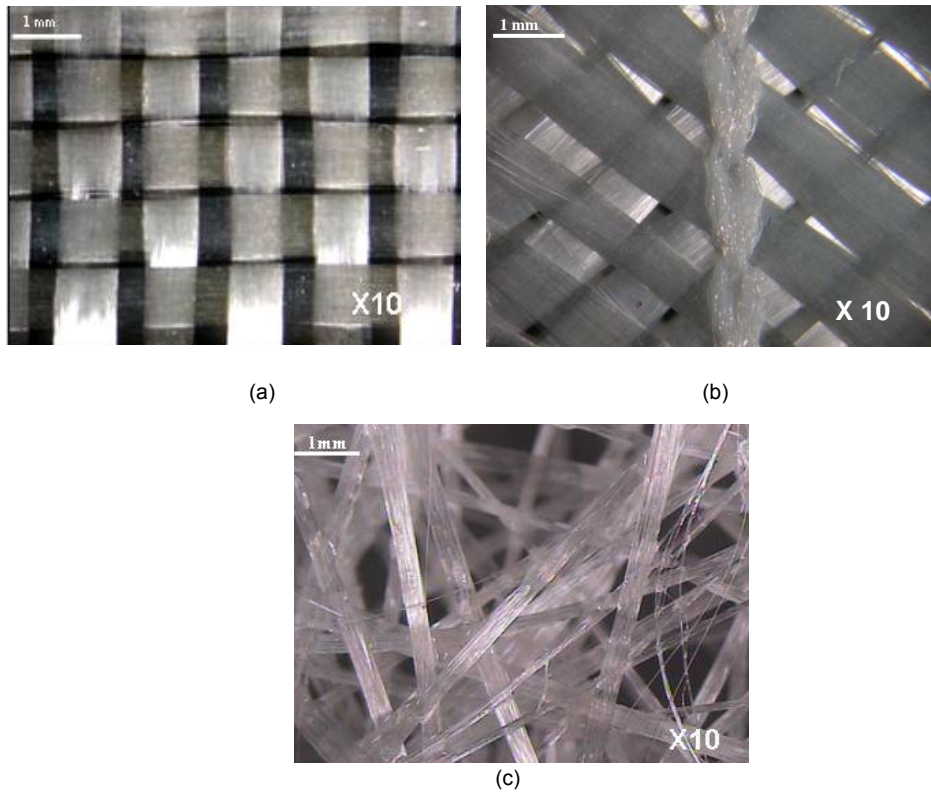


Figura IV.3. Detalle de los tejidos de fibra de vidrio utilizados:
(a) Tafetán, (b) Multiaxial y (b) Mat.

En Tabla IV.7 se muestra la composición típica de la fibra de vidrio tipo E [Quiu 1997, Miracle 2001, Mukhejee 2007].

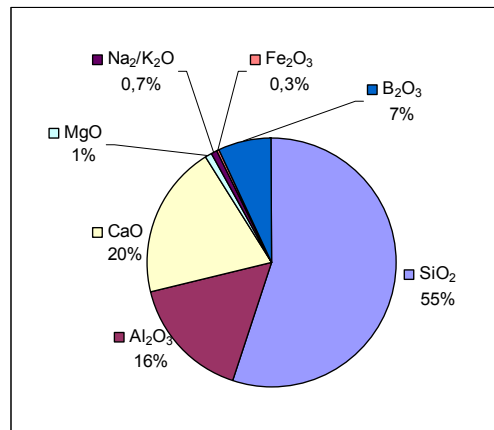


Tabla IV.7. Composición fibra de vidrio tipo E.

Las principales propiedades de las fibras de refuerzo se resumen en la Tabla IV.8 [Miravete 2000, Miracle 2001, Hallaway 2010].

Tabla IV.8. Propiedades de la fibra de vidrio tipo E.

Propiedad	Unidades
Diámetro hilo	10-20 μm
Densidad	2540 kg/m^3
Módulo de elasticidad	72.5 GPa
Resistencia a tracción	3.5 GPa
Módulo específico	28 -
Coefficiente de expansión térmica	5 $10^{-6}/^{\circ}\text{K}$

1.1.3. Fabricación de compuestos

Los laminados de material compuesto que se han elaborado para la experimentación de la presente tesis se han realizado mediante la técnica de moldeo por contacto a mano, la Figura IV.4 muestra el material empleado.

El empleo de esta técnica, supone que el laminado va a tener de partida unas propiedades mecánicas inferiores a las obtenidas por otras técnicas de tal como muestra la Tabla II.10, fundamentalmente debido a la porosidad y a la proporción de resina/fibra.



Figura IV.4. Material necesario para la elaboración de los laminados de material compuesto.

En cambio, el método de fabricación empleado se caracteriza por la sencillez del proceso, así como la del instrumental necesario para llevarlo a cabo, lo que se traduce en una reducción de los costes, por ello es uno de los métodos más empleado en la fabricación a nivel industrial.

Desde el punto de vista de la investigación planteada, permite obtener materiales compuestos con una mayor susceptibilidad a la degradación que la que presentarían si se utilizaran compuestos obtenidos por otros procesos de fabricación, que aunque permiten compuestos finales más ajustados y de una mayor calidad, tienen como contrapartida un coste asociado superior, relacionado fundamentalmente con el equipamiento necesario, así como con las materias primas necesarias, resinas y refuerzos.

La secuencia de elaboración que se ha seguido en la fabricación por contacto a mano se describe en las siguientes etapas:

1. Preparación del molde:

Los moldes que se han utilizado para la fabricación de los compuestos, son planchas pulidas de acero inoxidable austenítico de 400 x 400 mm² y 2.5 mm de espesor, lo que permite tener una gran superficie para su deterioro.

Se limpia la superficie del molde con alcohol y luego con acetona. Se aplican 3 pasadas del agente desmoldeante, Figura IV.5, a intervalos de 5 minutos, para permitir el secado entre sucesivas aplicaciones.



Figura IV.5. Aplicación del agente desmoldeante.

2. Preparación de la resina:

Se vierte la resina, necesaria para la elaboración del laminado aproximadamente 300 cm³, en un vaso de precipitados. Se agrega un 1.5% de catalizador (Peróxido de metil-etil-cetona (PMEK)) y un 0.15% de acelerante (Octoato de cobalto), según especificaciones del fabricante

[Información técnica PALATAL P4 TV-29 y ATLAC A-430.01]. Se agita durante 1 minuto y se vierte a una cubeta, Figura IV.6.

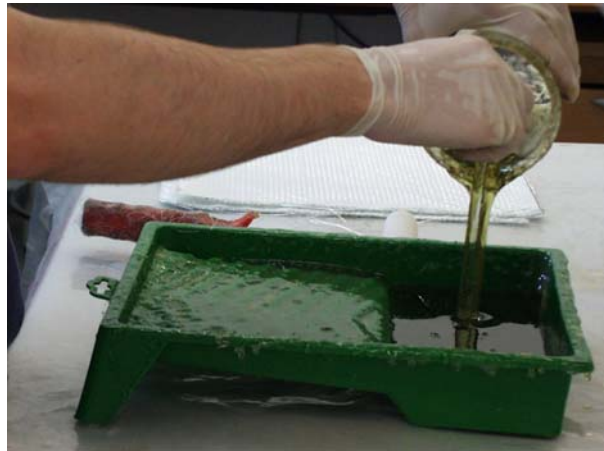


Figura IV.6. Preparación de la resina.

3. Aplicación de primera capa de resina:

Se empapa el rodillo con la resina de la cubeta y se esparce uniformemente sobre el molde, Figura IV.7.



Figura IV.7. Aplicación de la primera capa de resina.

4. Colocación de la primera capa de refuerzo:

Se coloca la primera capa de tejido de fibra de vidrio, previamente cortada según la forma y dimensiones aproximadas de la pieza a moldear. En nuestro caso, de forma cuadrada y de dimensiones 300 x 300 mm².

Se procede a aplicar una nueva capa de resina con el rodillo sobre la capa de refuerzo para completar la operación de impregnado, Figura IV.8, y asegurar una cantidad suficiente de resina para minimizar la porosidad que pudiera aparecer por contracción durante el curado.



Figura IV.8. Primera capa de refuerzo.

Después se emplea un rodillo de ruedas metálicas para eliminar el aire retenido al colocar la capa de refuerzo y completar la impregnación, extrayendo a su vez el exceso de resina de la capa anterior. Sobre esta primera capa quedará un remanente de resina en superficie, que ayudará a fijar e impregnar las siguientes capas de refuerzo que introduzcamos.

5. Elaboración del laminado de material compuesto:

Se repite la rutina según los puntos anteriores alternando sucesivas capas y de refuerzo impregnándolas en resina hasta conseguir el laminado final. El número de capas de tejido a emplear en los laminados viene determinado por el gramaje de los mismos, de forma que el valor sea igual o similar en

todos los casos. En los compuestos usados en la tesis, el número de capas de refuerzo empleadas son:

- Tafetán: cuatro capas de tejido (300 g/m²).
- Multiaxial: dos capas de tejido (770 g/m²).
- Mat: cuatro capas de tejido (300 g/m²).

El número de capas de tejido de refuerzo en cada laminado dependerá del peso específico del tejido, de forma que el peso específico de tejido en todos los laminados sea independiente del tipo de tejido empleado.

6. Curado:

Finalizada la laminación, es necesario dejar transcurrir un período de tiempo para que tenga lugar la reticulación de la resina termoestable, que es función del sistema catalítico utilizado y de la temperatura.

En nuestro caso, y según especificaciones del fabricante, los laminados fabricados con:

- Resina de poliéster insaturado: se curan a temperatura ambiente durante un tiempo de 24 h.
- Resina de viniléster: se curan a temperatura ambiente durante un tiempo de 24 h, con un postcurado adicional en el horno a 130 °C durante 3 h.

7. Desmoldeo:

Una vez realizado el curado de la resina, se procede al desmoldeo de la pieza con ayuda de la espátula.

8. Corte de probetas:

El desbarbado del laminado y el corte de las probetas de ensayo se llevan a cabo en una cortadora de disco de diamante con sistema de refrigeración

por agua, en la que se puede seleccionar mediante una guía las dimensiones de la probeta.

Esto pretende evitar un calentamiento local del compuesto, que pueden producir un postcurado adicional del material o incluso el deterioro del mismo.

El patrón de corte empleado en el laminado, Figura IV.10, no pretende ser un patrón rígido, sino que podrá ser modificado en función de la necesidad y disponibilidad de muestras de cada tipo que se vayan obteniendo. Debido a que la longitud de las probetas de flexión depende del espesor, el número de probetas será variable, por lo que para espesores muy grandes puede ser necesario sacrificar algunas de las probetas de impacto para obtener mayor número de probetas flexión.

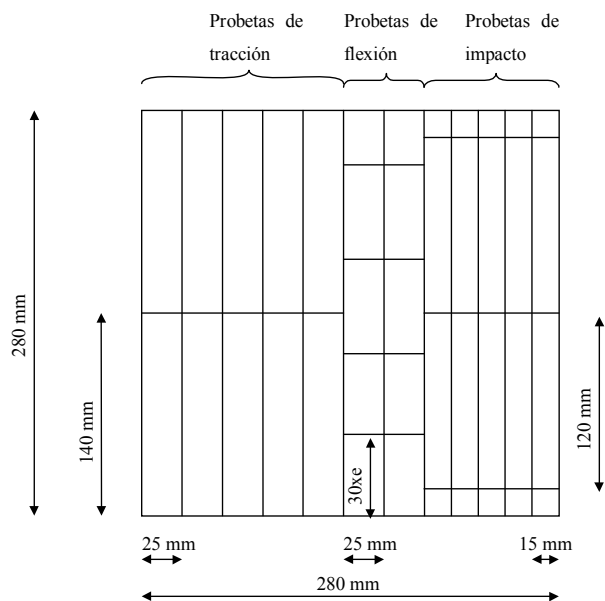


Figura IV.9. Patrón de corte de probetas para caracterización mecánica.

Después del corte se procede al secado de las probetas con papel, y se identifican (de acuerdo al tipo de resina y refuerzo, medio químico de degradación, tipo de ensayo a realizar y tiempos de exposición). Antes de ponerlas en exposición se realiza el acondicionamiento de las mismas en un desecador al menos durante 24 horas [UNE-EN ISO 62].

A continuación se procede al mecanizado con las dimensiones de las probetas de ensayo tal y como refleja la Figura IV.9.

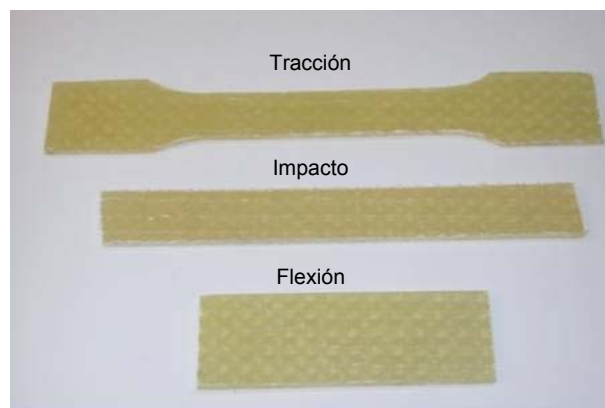


Figura IV.10. Probetas mecanizadas.

1.1.4. Medios de degradación

La degradación química se llevó a cabo de acuerdo con las especificaciones descritas en la norma UNE 53-029, donde las probetas de material compuesto se mantendrán en inmersión total en las soluciones acuosas objeto de estudio.

Los medios en los que se van a exponer los materiales compuestos han sido seleccionados por ser ambientes usuales en aplicaciones industriales,

como por ejemplo, depósitos de almacenamiento, sistemas de conducción de fluidos, embarcaciones, elementos estructurales, etc., donde el uso generalizado de materiales compuestos de este tipo es habitual. Estas aplicaciones en las que durante su vida en servicio se van a encontrar expuestos a medios que abarcan el rango de ambientes con carácter ácido, pasando por los neutros y hasta los fuertemente alcalinos, dependiendo de la aplicación. Por ello se han seleccionado las siguientes disoluciones acuosas, Tabla IV.9, para la presente investigación: agua, cloruro sódico 3.5% w/w, hidróxido sódico 4% w/w e hipoclorito sódico 15% v/v.

Tabla IV.9. Medios de degradación.

Medios Degradación	Nomenclatura	pH
Agua	Agua	7.7
Cloruro Sódico (3.5 % w/w)	NaCl	6.3
Hidróxido Sódico (4% w/w)	NaOH	13.6
Hipoclorito Sódico (15% v/v)	NaClO	12.5

Para llevar a cabo la exposición química por inmersión, son necesarios recipientes resistentes químicamente a los medios. Se han empleado recipientes de plástico de cierre hermético, para evitar tanto la contaminación de la disolución como la evaporación, que podría provocar cambios en la concentración de la misma.

En dichos recipientes se colocan las probetas sobre un portamuestras, realizado con tubo de PVC sobre planchas del mismo material. Se elige este material por su alta resistencia química a gran parte de los medios de degradación y concretamente a los que son objeto de estudio. Sobre los tubos se realizarán unas hendiduras para poder colocar sobre ellas las probetas durante la inmersión, asegurando de esta forma el contacto total del compuesto con la disolución.

Las probetas se dispondrán en los montajes dentro de los recipientes, de tal forma que ambas caras de la probeta estén en contacto con el medio de degradación, Figura IV.11.

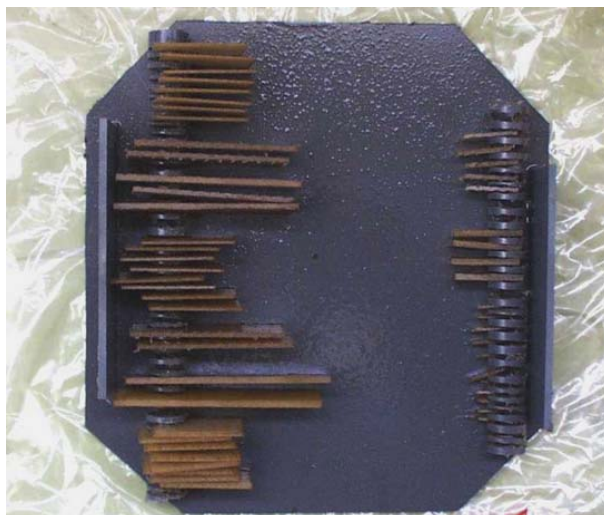


Figura IV.11. Soporte para la colocación de probetas.

La situación de las probetas en el interior del recipiente donde se va a llevar a cabo la degradación, deberá estar identificada mediante un croquis en papel que indique la situación exacta de cada probeta, así como, su origen para su correcta identificación (resina, refuerzo, laminado). Además, las probetas se identifican de forma individual siempre y cuando el marcado, que se hiciera no afecte a la zona de ensayo, con el objetivo principal de que las probetas en inmersión estén perfectamente identificadas en cualquier momento y ante cualquier situación inesperada.

Una vez colocadas todas las probetas, se procede al llenado del recipiente con el medio químico, con la precaución de que todas las probetas queden

perfectamente cubiertas, de forma que el efecto del medio sobre las probetas sea igual en todos los casos.

Se deberán controlar tanto la temperatura como el tiempo de exposición al medio. La temperatura deberá permanecer siempre constante, la exposición se realiza a temperatura ambiente, 23°C, por lo que la sala deberá estar debidamente climatizada. Así mismo, durante el periodo de degradación, la sala deberá permanecer a oscuras para evitar que la luz pueda influir en el proceso de degradación afectando a las probetas de material compuestos o al mismo medio, evitando así reacciones de descomposición de las disoluciones.

La escala de tiempos escogida depende de si la investigación pretende determinar el comportamiento ante exposiciones cortas o prolongadas, y de la agresividad del medio. Si se escoge una escala demasiado larga para medios agresivos y materiales con pocas propiedades de resistencia química es posible que las probetas alcancen un nivel de deterioro tal, que resulten inservibles mucho antes de que se alcancen los últimos tiempos previstos. Por el contrario, si se quiere analizar la variación de las propiedades en materiales resistentes químicamente será necesario considerar en la planificación temporal una exposición con periodos de tiempos más largos, de forma que se asegure el haber alcanzado los tiempos que provoquen cambios significativos en las propiedades de los compuestos. Para determinar la planificación temporal, se llevaron a cabo experiencias previas durante la realización del proyecto final de carrera del doctorando.

Se deberán realizar controles rutinarios para asegurarse que el medio de degradación no ha sufrido modificaciones debido a faltas de estanqueidad en los recipientes portamuestras. Regenerando periódicamente y cuando

sea necesaria la cantidad de disolución al recipiente donde se lleva a cabo la degradación, asegurándose que la disolución cubra perfectamente todas las probetas del interior del recipiente.

Cuando se extraigan las probetas deberán enjuagarse exhaustivamente con agua destilada y secarse cuidadosamente antes de ser almacenadas y etiquetadas adecuadamente. Se suele realizar un envasado a vacío de las muestras extraídas, incluyendo dentro del envase los datos identificativos de las muestras (número de laminado, tipo de ensayo al que va destinado, horas de degradación, así como cualquier dato de interés que ayude a la perfecta identificación de las muestras).

Las probetas, antes de ensayarse, se acondicionarán adecuadamente, durante un mínimo de 24 horas, a la temperatura y humedad, 23°C a 50% de humedad relativa, descrita en la norma UNE-EN ISO 62, empleando para este fin un desecador.

1.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1.2.1. Caracterización mecánica

1.2.1.1. Ensayos de tracción

Su finalidad es estudiar el comportamiento, a partir de los indicadores de resistencia a tracción y módulo de elástico, en los materiales compuestos obtenidos de la combinación de las dos resinas con los tres refuerzos de fibra de vidrio empleados. Las propiedades a tracción se evaluarán en probetas de los materiales compuestos originales y sobre probetas después de haber permanecido en inmersión en las disoluciones químicas de esta investigación durante diferentes periodos de tiempo.

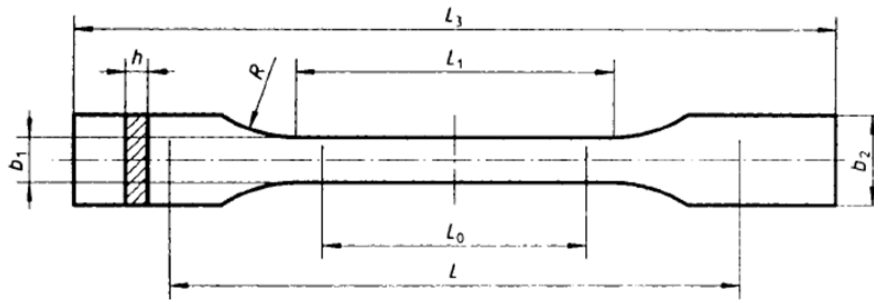
Los resultados obtenidos representan el valor medio de al menos cinco probetas para cada una de las condiciones.



Figura IV.12. Detalle probeta con extensómetro durante ensayo de tracción.

El ensayo se realiza en una máquina universal de ensayos modelo Instron 4204 de 50 kN de capacidad, Figura IV.12. Se emplearon dos cabezales de tracción con mordazas para probetas planas de 0-6 mm de espesor. Para la realización del ensayo de las probetas de tracción de los materiales compuestos fabricados en esta tesis se utilizó la célula de carga de 50 kN y se siguieron las especificaciones de la norma [UNE 53-280 (EN 61)].

Las probetas de tracción empleadas en la investigación son de tipo I [UNE 53-280 (EN 61)], mecanizadas para obtener la forma y dimensiones especificadas en la Figura IV.13.



Medidas en milímetros		
L_3	Longitud total	$\geq 150^{1)}$
L_1	Longitud de la parte estrecha con bordes paralelos	$60 \pm 0,5$
R	Radio	$\geq 60^{2)}$
b_2	Anchura en los extremos	$20 \pm 0,2$
b_1	Anchura en la parte estrecha	$10 \pm 0,2$
h	Espesor	2 a 10
L_0	Longitud de referencia (recomendada para extensómetros)	$50 \pm 0,5$
L	Distancia inicial entre las mordazas	115 ± 1

Figura IV.13. Dimensiones de la probeta de tracción Tipo I.

Los valores de los esfuerzos se calculan mediante la expresión IV.1:

$$\sigma = \frac{F}{b \cdot h} \quad (IV.1)$$

donde:

σ es el valor del esfuerzo en tracción correspondiente (MPa);

F es la fuerza medida correspondiente (N);

b es la anchura media inicial de la probeta (mm);

h es el espesor medio inicial de la probeta (mm);

Las deformaciones se calculan con la expresión IV.2:

$$\varepsilon (\%) = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (IV.2)$$

donde:

ε es el valor de la deformación expresado como porcentaje;

ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia (mm);

L_0 es la longitud de referencia de la probeta (mm);

El módulo de elasticidad en tracción viene definido por la expresión IV.3:

$$E = \frac{R_2 - R_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (\text{IV.3})$$

donde:

E es el módulo de elasticidad en tracción (MPa);

R_1 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\varepsilon_1 = 0.0005$;

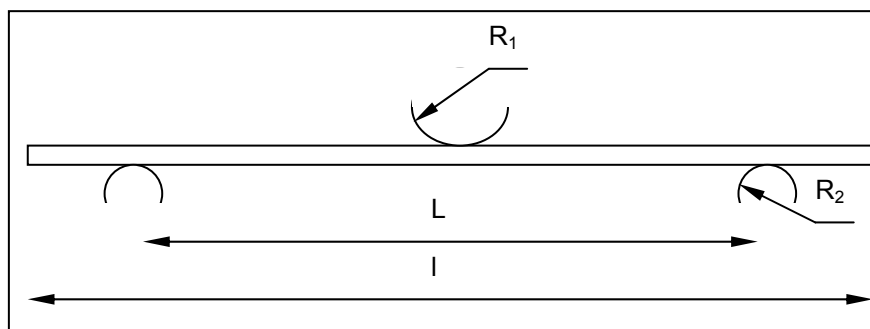
R_2 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\varepsilon_2 = 0.0025$;

Las muestras antes de ser ensayadas requieren de un acondicionamiento previo de acuerdo a lo especificado en la norma UNE-EN ISO 62, al menos 24 h en una atmósfera a 23°C y 50% de humedad relativa.

1.2.1.2. Ensayos de flexión

El ensayo se realiza en la misma máquina universal de ensayos, Instron 4204, en la que se determinan, la rigidez o módulo de elasticidad y la resistencia o carga máxima.

El ensayo se realizará siguiendo las especificaciones de la norma UNE-EN ISO 14125. En la Figura IV.14, se muestra de forma esquemática la disposición de una muestra en el ensayo a flexión a tres puntos, empleándose en el ensayo un empujador de radio 5 mm y soportes de apoyo con radio 2 mm.



R₁: Radio empujador; R₂: Radio apoyo; L: Distancia entre apoyos; l: Longitud probeta.

Figura IV.14. Disposición probeta ensayo flexión a tres puntos.

Las probetas del ensayo, según la norma UNE-EN ISO 14125 corresponden al tipo II de la tabla Tabla IV.10:

Tabla IV.10. Probetas recomendadas para ensayo a flexión a tres puntos.

Clase	Longitud probeta (l) (mm)	Dist. entre apoyos (L) (mm)	Anchura (b) (mm)	Espesor (h) (mm)
I	80	64	10	4
II	80	64	15	4
III	60	40	15	2
IV	100	80	15	2

Se deberán cumplir las relaciones que se muestran en la Tabla IV.11.

Tabla IV.11. Distancia entre apoyos.

Clase	Dist. entre apoyos/espesor (L/h)	Longitud/espesor (l/h)
I	16	20
II	16	20
III	20	30
IV	40	50

En nuestro caso, para el material a ensayar en la presente investigación se emplean probetas rectangulares tipo II con relaciones $L/h = 16$ y $l/h = 20$, (Tabla IV.11).

Los resultados obtenidos representan un promedio de un mínimo de cinco probetas. En la realización del ensayo se ha utilizado una célula de carga de 1 kN, una velocidad de ensayo de 2 mm/min. En la Figura IV.15, se muestra el ensayo de flexión.



Figura IV.15. Ensayo flexión a tres puntos.

El cálculo de la resistencia máxima a flexión se lleva a cabo, para una viga plana rectangular biapoyada y cargada por su centro, con la expresión IV.4:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (\text{IV.4})$$

donde:

- σ es el valor del esfuerzo en flexión (MPa);
- F es la fuerza máxima correspondiente (N);
- L es la distancia entre apoyos (mm);
- b es la anchura media de la probeta (mm);
- h es el espesor medio de la probeta (mm);

La deformación en la superficie en el punto de máxima carga como medida del comportamiento dúctil o plástico en flexión vendrá dada por la expresión IV.5:

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot s \cdot h}{L^2} \quad (\text{IV.5})$$

donde:

- ε es la deformación;
- s es la flecha (mm);
- h es el espesor medio de la probeta (mm);
- L es la distancia entre apoyos (mm);

La determinación del módulo se realiza a través de la expresión IV.6, que relaciona las dimensiones de la probeta con la relación fuerza-flecha:

$$E = \frac{L^2}{4 \cdot b \cdot h^3} \frac{\Delta F}{\Delta s} \quad (\text{IV.6})$$

donde:

E es el módulo de elasticidad de flexión (MPa);

Δs es la diferencia de las flechas entre s'' y s' (mm), para una deformación $\varepsilon'' = 0.0025$ y $\varepsilon' = 0.0005$ respectivamente.

ΔF es la diferencia entre las carga F'' y F' en s'' y s' respectivamente, (N);

L es la distancia entre apoyos (mm);

b es la anchura media de la probeta (mm);

h es el espesor medio de la probeta (mm);

1.2.1.3. Ensayos de impacto

Este determina la resistencia al impacto según el método Charpy, en placas de material estratificado con resinas termoestables en probetas sin entalla.

El equipo de laboratorio utilizado está equipado con péndulos intercambiables y dispone de las escalas de energía adecuadas para cada uno de ellos, con la finalidad de poder trabajar con distintos tipos de materiales que pueden requerir distintos rangos de energías de impacto para la rotura.

Las dimensiones de las probetas vienen especificadas en la norma UNE 53-189-5 que concuerda mayoritariamente con la norma que la sustituye ISO 179, y son: 120 ± 2 mm de longitud y $15 \pm 0,5$ mm de anchura.

El ensayo se ha realizado con un equipo CEAST modelo DAS 800, empleando un martillo de 7.5 J (en algún caso fue necesario emplear el de 15 J), y una distancia entre los apoyos de 6.2 mm. Previamente a realizar el ensayo, las probetas deben acondicionarse durante, al menos 24 h a una

temperatura de 23°C y al 50% de humedad relativa, norma UNE-EN ISO 62.
En la Figura IV.16 se muestra el equipo empleado para el ensayo.



Figura IV.16. Equipo de ensayo de impacto: péndulo Charpy.

El valor de la energía absorbida por la probeta en su rotura, resiliencia, viene determinada por la expresión (IV.7). El valor que se indica para cada una de las condiciones investigadas es un promedio de un mínimo de diez:

$$a_{cU} = \frac{W}{b \cdot e} \quad (IV.7)$$

donde:

- a_{cU} es el valor de la resiliencia (kJ/m^2);
- W es la energía medida en el ensayo (kJ);
- b es la anchura promedio de la probeta (m);
- e es el espesor promedio de la probeta (m);

1.2.1.4. Ensayos de dureza

Los ensayos para los compuestos elaborados en esta tesis se realizarán según las especificaciones de la norma UNE 53270. Las probetas deben poseer un espesor mínimo de 0.8 mm y una anchura tal que permita realizar cualquier medida de la penetración a una distancia mínima de 3 mm de los extremos de la probeta. Las probetas deben de acondicionarse un mínimo de 24 h en una atmósfera a 23°C y 50% de humedad relativa.

Para la medida de dureza se utilizó un durómetro Barcol, Figura IV.17, con un penetrador de acero endurecido en forma de tronco de cono con un ángulo de 26° y el diámetro de la base menor de 0.1757 mm.



Figura IV.17. Durómetro Barcol.

El valor de la dureza se lee directamente. El número de lecturas a realizar en una misma probeta viene establecido en la norma UNE 53270, lo que representa entre 16 y 29 lecturas en nuestro caso.

1.2.2. Caracterización física

1.2.2.1. Caracterización morfológica macroestructural

Con el objetivo de llevar a cabo la caracterización morfológica a nivel macroestructural, se emplea un estereomicroscopio con un equipo de iluminación externo auxiliar. Permite acoplar una cámara obteniendo de este modo los registros fotográficos de la morfología superficial tras los periodos de inmersión al que han sido sometidos, determinando la defectología observada [Nishizaki 2002], complementando al resto de caracterizaciones realizadas sobre el material compuesto.

Las probetas observadas son las provenientes de los ensayos mecánicos, en aquellas zonas que no se hayan visto afectadas por la ejecución del ensayo mecánico. La combinación de aumentos e iluminación, que se hará incidir directamente sobre la muestra, serán los que determinen la imagen final obtenida.

Además de la lupa, se emplea un equipamiento que permite obtener el registro fotográfico a escala macro de los diferentes condiciones de degradación de las probetas, Figura IV.18.



Figura IV.18. Estereomicroscópio y equipamiento para la obtención de registro macroscópico.

1.2.2.2. Medida de la densidad, contenido en fibra y porosidad de los compuestos

La determinación de la densidad de los compuestos de partida, se realiza según la norma ASTM D 792, basada en la diferencia de peso experimentada por la inmersión de un sólido en el seno de un líquido, agua, de acuerdo al principio de Arquímedes.

Los diferentes valores de masa necesarios para obtener la densidad se obtienen con una balanza de precisión KERN 770 (± 0.01 mg) y del kit de determinación de densidad SARTORIUS YDK 01, Figura IV.19. Las pesadas en inmersión se realizarán en agua destilada a una temperatura de $23^{\circ}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.



Figura IV.19. Balanza y kit para determinar la densidad por método de Arquímedes.

Las probetas empleadas presentan un área de mínima de 2 cm², realizando la caracterización sobre un total de diez probetas para cada laminado.

Antes de llevar a cabo el ensayo es necesario un acondicionamiento previo de las muestras en un desecador a 23°C con una humedad relativa del 50% al menos durante 24 horas.

Para la obtención de la densidad de la muestra se emplea la expresión (IV.8):

$$\rho_c = \frac{a}{(a-b)} \cdot \rho_{agua} \quad (IV.8)$$

donde:

ρ_c = densidad del compuesto (g/cm³);

a = peso de la muestra en seco (g);

b = peso de la muestra sumergida (g);

ρ_{agua} = densidad del agua destilada a 23°C (g/cm³);

El contenido en fibra se obtendrá mediante el método de ensayo especificado en la norma UNE-EN-ISO 1172 (equivalente a ASTM D 792), utilizando el método de calcinación, que se realizará sobre las mismas probetas en las que se determinó la densidad del compuesto.

Es necesario un acondicionamiento previo del crisol y de las muestras antes de llevar a cabo la caracterización, que se realiza en un desecador a 23°C con una humedad relativa del 50% durante 48 horas.

El programa de temperaturas seguido consistente en mantener las muestras a 250, 350 y 500°C, durante una hora a cada una de las temperaturas. Finalizando el proceso de calcinación aumentando la temperatura hasta 625°C donde permanecerán durante 5 horas. Tras el proceso de calcinación

se introduce el crisol con las fibras en un desecador y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. La Figura IV.20 muestra el equipo y el aspecto del material compuesto una vez realizada su calcinación.



Figura IV.20. Horno de calcinación y material compuesto tras el ensayo.

El cálculo del porcentaje en peso para determinar el contenido en fibra $\%m_f$ y resina $\%m_r$ se efectúa según las expresiones (IV.9) y (IV.10):

$$\%m_f = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (\text{IV.9})$$

$$\%m_r = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (\text{IV.10})$$

donde:

m_1 es el peso del crisol cerámico empleado (g);

m_2 es el peso del crisol con la probeta de material compuesto (g);

m_3 es el peso del crisol y del residuo tras la calcinación (g);

La fracción porcentual en volumen de fibra $\%V_f$ la obtendremos, según la norma ASTM D 3171, de la expresión (IV.11):

$$\%V_f = \frac{m_f \cdot \rho_c}{\rho_f \cdot m_c} \cdot 100 \quad (\text{IV.11})$$

donde:

m_f es la masa de fibra de refuerzo ($m_3 - m_1$) (g);

ρ_f es la densidad de la fibra (g/cm^3);

m_c es la masa del compuesto ($m_2 - m_1$) (g);

ρ_c es la densidad del compuesto (g/cm^3);

De forma análoga se puede calcular la fracción porcentual en volumen de resina $\%V_r$, con la expresión (IV.12):

$$\%V_r = \frac{m_r \cdot \rho_c}{\rho_r \cdot m_c} \cdot 100 \quad (\text{IV.12})$$

donde:

m_r es la masa de resina ($m_2 - m_1$) - ($m_3 - m_1$) (g);

ρ_r es la densidad de la resina (g/cm^3);

m_c es la masa del compuesto ($m_2 - m_1$) (g);

ρ_c es la densidad del compuesto (g/cm^3);

La porosidad en los materiales compuestos puede determinarse mediante el procedimiento propuesto en la norma ASTM D 2734. Conocidos el contenido en peso de resina y fibra, $\%m_r$ y $\%m_f$, la densidad del compuesto, la fibra y la resina, ρ_c , ρ_f y ρ_r , la porosidad porcentual en volumen $\%V_a$ se determina a partir de la siguiente expresión (IV.13):

$$\%V_a = 100 - \rho_c \cdot \left(\frac{\%m_r}{\rho_r} - \frac{\%m_f}{\rho_f} \right) \quad (\text{IV.13})$$

1.2.2.3. Ensayos de absorción de agua

El proceso experimental seguido para el análisis de la variación de peso en los compuestos de poliéster insaturado y viniléster, que han permanecido en inmersión en los medios químicos estudiados, se ha realizado siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 175, específica para la absorción de agua, donde se establece el procedimiento a seguir en la cuantificación de este fenómeno para los plásticos en general, puesto que no se ha encontrado referencia específica para materiales compuestos de matriz polimérica termoestable, no encontrándose en estas normas limitaciones para su aplicación en estos composites.

Los plásticos, expuesto a la acción del agua u otras soluciones químicas, pueden verse sometidos a diferentes efectos: cambios dimensionales, extracción de algunos constituyentes solubles en agua, y a cambios en otras propiedades, que pueden provocar cambios en la masa de los compuestos. Estas normas describen el procedimiento para la determinación de las propiedades de absorción de humedad y la cuantificación de la absorción en una probeta de plástico sumergida en condiciones controladas.

El procedimiento experimental normalizado indica que las probetas se sumergen en una disolución a temperatura ambiente, concretamente a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$. Los ensayos deben llevarse a cabo empleando productos químicos definidos, solos o mezclados, que sean lo más representativos posible de los productos cuya correspondiente influencia en el material plástico se vaya a evaluar. El líquido empleado en el ensayo debe cubrir completamente la probeta, según establece la norma UNE-EN ISO 175.

La cantidad de solución absorbida por la probeta se determina mediante el cambio de masa en el compuesto [Shen 1976, Subramaniam 1993, Reddy

2010], es decir, por diferencia entre su masa inicial y la obtenida tras la exposición al medio considerado, y se expresa como porcentaje de la masa inicial [Kootsookos 2004a, Hodzic 2004, Karbhari 2004a, Helbling 2008], según la expresión (IV.14):

$$\%M = \frac{m_{muestra} - m_{muestra\ sec\ a}}{m_{muestra\ sec\ a}} \times 100 \quad (IV.14)$$

Para cada material evaluado, deben ensayarse, al menos, tres probetas. Debe eliminarse cualquier contaminante de la superficie de la probeta que pudiera influir en la absorción de agua.

Antes de proceder al ensayo, las probetas deben de permanecer al menos durante 24 horas en un desecador a 23°C y 50% de humedad relativa, según UNE-EN ISO 62. Se pesa cada probeta con una aproximación de 0.1 mg y se colocan las probetas en el recipiente de inmersión. Tras la inmersión se sacan las probetas, enjuagándolas con abundante agua y se elimina cualquier resto superficial de agua con un paño limpio y seco ó con un papel de filtro. Antes de realizar la pesada se procede a acondicionamiento de las muestras en un desecador a 23°C y 50% de humedad relativa durante 48 horas.

1.2.3. Caracterización microestructural

1.2.3.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica nos permite revelar la microestructura característica del material compuesto: porosidad, orientación de fibras, grietas, distribución de la resina entre las capas de fibra, heterogeneidades, etc. Se ha utilizado un equipo Nikon Microphot FX, mostrado en la Figura IV.21.



Figura IV.21. Microscopio óptico Nikon Microphot FX.

La preparación de las probetas sigue las siguientes etapas:

- La probeta se extrae de la muestra a estudiar mediante un sistema de corte refrigerado, evitando cambios por calentamiento local.
- Se encapsula dentro de una resina de curado en frío, con un curado durante 24 horas.
- Las muestras se desbastan en húmedo con esmerilados gradualmente más finos: lijas de carburo de silicio P220, P500 y P1000.
- El pulido se lleva a cabo mediante alúmina en suspensión, de 1 y 0.3 μm , durante 5 a 7 minutos, con suavidad para evitar el arranque de las fibras de refuerzo.

1.2.3.2. Microscopía electrónica

1.2.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es ampliamente utilizada en el estudio de superficies de fractura de materiales, suministrando información estructural, de los mecanismos, naturaleza de la fractura, procesos de deformación plástica, falta de adhesión con la matriz, etc. Esta información es útil para conocer la morfología y posible interacción de los componentes, así como los diferentes procesos producidos en el material hasta alcanzar la fractura, por efecto de la degradación.

La profundidad de campo hace a esta técnica especialmente adecuada para la observación de muestras con una topografía superficial irregular. Las muestras no requieren de una preparación específica puesto que pueden emplearse las probetas obtenidas tras los ensayos de caracterización realizados, aportando tanto información general de tipo morfológico como específica del tipo de fractura.

El equipo que se ha empleado, en la caracterización de las superficies de los compuestos y en las fracturas obtenidas es un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM 6300. El recubrimiento conductor de las muestras se realiza con oro por pulverización catódica (sputtering), la Figura IV.22 muestra el equipo y un ejemplo de muestras caracterizadas.

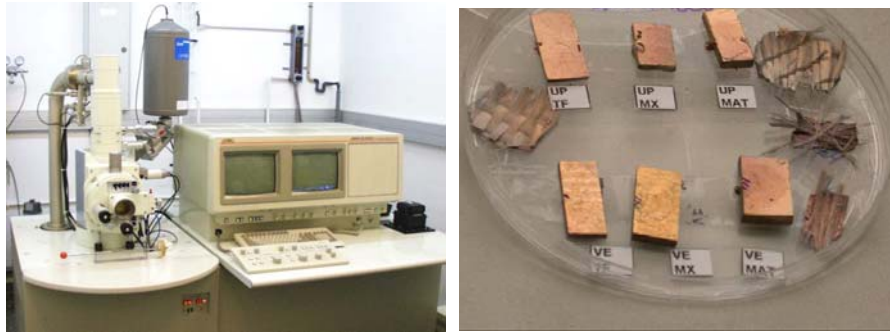


Figura IV.22. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 y compuestos metalizados.

El microscopio está provisto de una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) de Link de Oxford Instruments, que permite la identificación de los elementos químicos presentes en la muestra. El EDX se utilizará en la cuantificación composicional de los tejidos de fibra de vidrio expuestos a inmersión en los medios químicos estudiados.

1.2.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

El estudio morfológico de las superficies de los materiales compuestos por SEM se ha complementado con microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (Field Scanning Electron Microscopy (FESEM)). Se ha utilizado un equipo FESEM Zeiss Supra 25, Figura IV.23, con imágenes de electrones secundarios. Esta señal nos proporciona una imagen más contrastada de la superficie que estamos analizando.

Esta herramienta permite una mayor profundidad de campo, con imágenes de mayor resolución, con menos distorsión electrostática y con una resolución por debajo de 1 o 0.5 nm.



Figura IV.23. FESEM Zeiss Supra 25.

1.2.3.3. Microscopía de Fuerza Atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es una técnica de exploración superficial, mediante la cual se obtiene información cualitativa y cuantitativa de las características físicas y topográficas que presenta el material.

El fundamento de la técnica se basa en las fuerzas de interacción atómica entre una punta del extremo del “*cantilever*” y la superficie del material analizado, que se sitúa a unos pocos nanómetros de distancia mientras la punta se mueve barriendo dicha superficie. El “*cantilever*” actúa como un resorte nanométrico permitiendo a la punta seguir de forma fiel la superficie observada. Se establece un potencial entre la punta y la muestra, permitiendo así la interacción atómica. Mientras esto ocurre, un detector registra los cambios de movimiento del cantilever mediante un láser, tal y como refleja el esquema de la Figura IV.24. Los cambios registrados corresponden al paso por zonas que presentan diferencias topográficas o en características propias del material (distintas fases, dipolos magnéticos o regiones con distintas resistencias), como puede ser el nivel de degradación del material [Raiteri 1999, Raghavan 2000]. Obteniendo una replica de la superficie del material investigado.

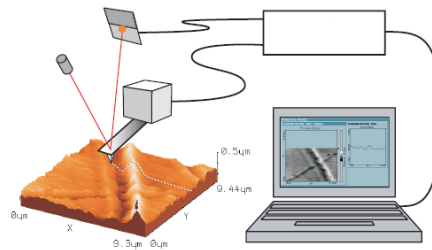


Figura IV.24. Esquema AFM.

La caracterización puede realizarse según los siguientes modos de interacción:

- Modo contacto: es el más empleado, generalmente se utilizan puntas de nitruro de silicio y el “contacto” está representado por el régimen de fuerzas atómicas repulsivas.
- Modo contacto intermitente (“tapping”): Este modo se utiliza para analizar muestras cuyo estudio en el modo de contacto resulta problemático. Se emplean puntas de silicio y no es posible alcanzar resolución atómica. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente, determinado por la frecuencia de resonancia a la que está sometida, entrando en contacto con la superficie sólo en una pequeña fracción de su periodo. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra, evitando la aparición de fuerzas laterales de empuje que son propias en del modo contacto.

Se ha empleado un equipo Nano Easy Scan AFM System en modo tapping, Figura IV.25. El equipo lleva acoplado un sistema de lentes que permite la visualización del conjunto punta-muestra para así poder situar la punta sobre una zona determinada de la muestra. De esta forma se evita, en cierto

modo, una de las principales limitaciones de este tipo de microscopios, que es su carácter local o "ciego".

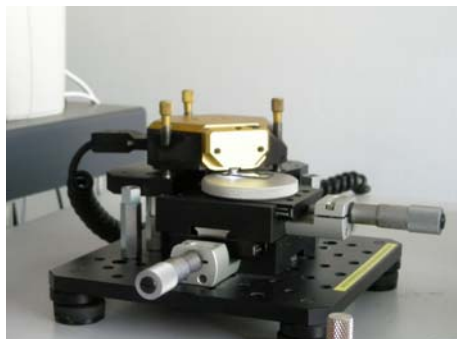


Figura IV.25. Equipo Nano Easy Scan AFM System.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla, sólo está limitado por las dimensiones, 5 y 15 mm de de altura y diámetro, y la superficie no debe tener depresiones o cambios de altura que superen las 100 μm .

1.2.3.4. Ángulo de contacto

La medida del ángulo de contacto (θ) permite cuantificar la mojabilidad de una superficie sólida por un líquido. Tal como se esquematiza en la Figura IV.26, es el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido-gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas.

Su valor depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto resulta menor de

90°, teniendo como resultado que el líquido “moja” mejor la superficie, presentando la superficie un carácter más “hidrofílico”.

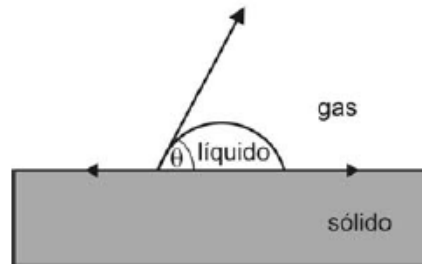


Figura IV.26. Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto se puede determinar por los siguientes procedimientos:

- *Ángulo de contacto estático*: una gota de líquido que se coloca en una superficie sólida no absorbente y alcanzará la condición de "equilibrio" cuando no continúe expandiéndose. Para líquidos de altas viscosidades, por ejemplo la glicerina, es necesario esperar a su expansión total para llegar a una condición estática.
- *Ángulo de contacto dinámico*: en materiales absorbentes, cuando el líquido penetra en el sustrato, el ángulo de contacto cambiará continuamente en función del tiempo. Para medir el ángulo de contacto dinámico, así como el rango o grado de absorción y de expansión, es necesario captar una secuencia de imágenes durante la interacción.

Se utilizó un equipo FTA 1000 Analyzer System de First Ten Angstroms inc. con un sistema de toma de imágenes para poder registrar la evolución del ángulo de contacto con el tiempo (ángulo de contacto dinámico), en la Figura IV.27 se muestra el equipo utilizado:

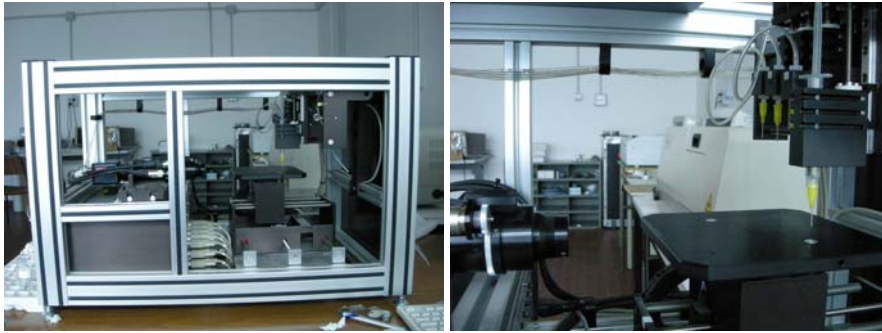


Figura IV.27. Equipo de medición del ángulo de contacto.

1.2.3.5. Nanoindentación

Los métodos convencionales de obtención del valor de dureza de un material se basan en la medida óptica de la huella residual tras aplicar sobre la muestra una carga normal. Su valor se obtiene como el cociente de la carga aplicada por el área residual de la huella.

Una medida se considera nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es demasiado pequeño para ser resuelta con precisión mediante microscopía óptica. La medida de nanoindentación implica un registro continuo del desplazamiento del indentador, en penetración, y de la carga aplicada durante un ciclo de carga y descarga.

En nanoindentación, el análisis de las curvas de descarga permite obtener propiedades mecánicas del material, como la dureza y el módulo elástico [VanLandingham 2001, Pharr 2009]. La Figura IV.28 muestra una curva característica obtenida en un ciclo de carga-descarga. La curva de carga produce una deformación elasto-plástica, por contra la de descarga representa generalmente un comportamiento elástico puro [Li 2002].

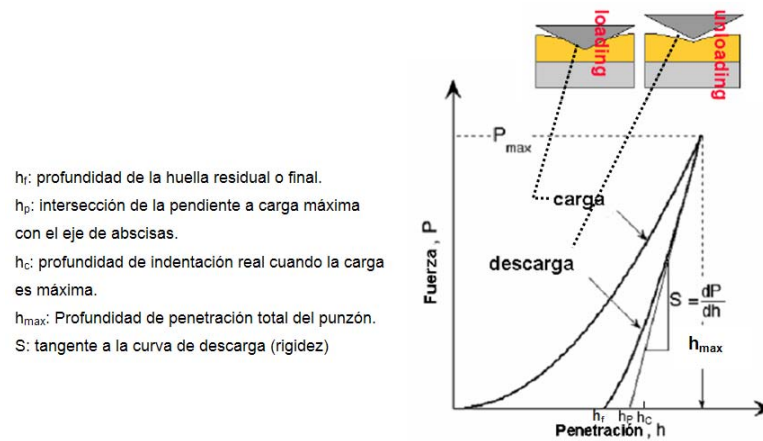


Figura IV.28. Ciclo típico de carga-descarga en nanoindentación.

Conociendo la forma del indentador, el problema se puede resumir en la determinación de la profundidad de penetración real (h_c), que corresponde a la profundidad entre la punta del indentador y la curva límite de contacto bajo carga máxima [Oliver 2004, Fischer-Cripps 2006] como se aprecia en la Figura IV.29.

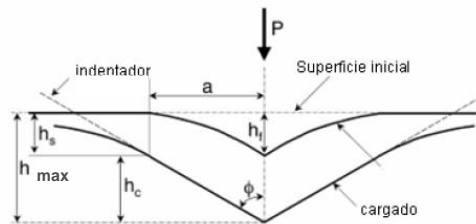


Figura IV.29. Efecto de la relación elástica sobre la huella en nanoindentación.

El análisis de los datos se ha realizado según el método de Oliver and Pharr [Oliver 1992], que establece que empleando un indentador Berkovich las curvas de descarga se ajustan a la función potencial, expresión (IV.15):

$$P = a \cdot (h - h_f)^m \quad (IV.15)$$

Donde \mathbf{P} es la carga, y $(\mathbf{h}-\mathbf{h}_t)$ es el desplazamiento elástico, y \mathbf{a} y \mathbf{m} son constantes del material. La penetración real del indentador se determina a partir de la expresión (IV.16):

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot (C \cdot P_{\max}) \quad (\text{IV.16})$$

Donde \mathbf{C} es el contacto igual de la tangente para carga máxima. El valor de ε depende de la geometría del indentador, $\varepsilon = 0.75$ para un indentador de diamante Berkovich.

Para obtener el modulo elástico, el porcentaje de la curva de descargar se analiza de acuerdo a una relación que depende del área de contacto:

$$C = \pi^{0.5} / (2E_r A^{0.5}) \quad (\text{IV.17})$$

Donde \mathbf{C} es contacto y \mathbf{E}_r es el módulo reducido definido por la expresión (IV.18):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{IV.18})$$

Donde ν_s = coeficiente de Poisson de la muestra, ν_i = coeficiente de Poisson del indentador (0.07), E_s = módulo de Young de la muestra y E_i = módulo de Young del indentador (1141 GPa).

Conociendo la rigidez del contacto \mathbf{S} :

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{\max} \quad (\text{IV.19})$$

y el valor del área de contacto \mathbf{A}_c y la profundidad del contacto \mathbf{h}_c , se establece la siguiente relación:

$$A_c = k_1 h_c^2 + k_2 h_c \quad (\text{IV.20})$$

Con \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 constantes y se puede calcular el parámetro intermedio \mathbf{E}_r :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\sqrt{A_c}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{C} \cdot \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad (\text{IV.21})$$

El módulo de Young de la muestra (E_s) se puede obtener a través de la expresión (IV.18):

La dureza (H) se determina del pico de la carga (P_{\max}) y el área proyectada de contacto, A :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (\text{IV.22})$$

Este método de cálculo, propuesto por Oliver y Pharr, es el que se usa habitualmente en materiales compuestos [Gregory 2005] y para sus componentes [Lonnroth 2008]. El equipo utilizado para realizar la nanoindentación es NanoTest 600 Hardness fabricado por Nanotest-MicroMaterials Ltd. (Wrexham, UK), Figura IV.30.

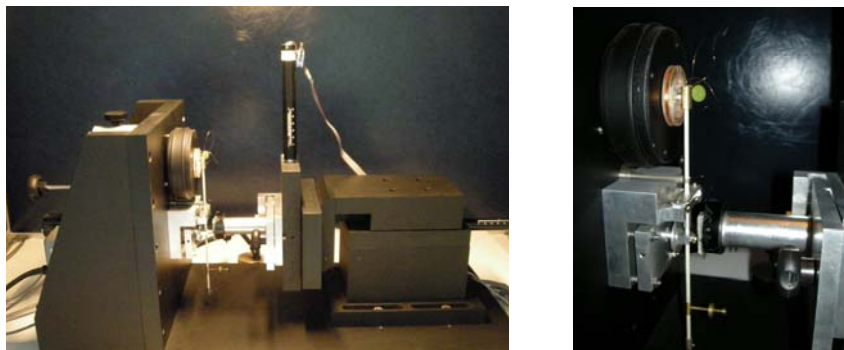


Figura IV.30. Nanoindentador NanoTest 600 Hardness.

El sistema Nanotest 600 está equipado con una punta de diamante tipo Berkovich. El rango de carga del equipo es de 0-500 mN, permite una

profundidad máxima de 2000 nm y un área máxima de trabajo de 25 x 25 mm². Las condiciones de utilizadas en los ensayos fueron: profundidad máxima de 1500 nm, carga máxima de 50 mN, tiempo de mantenimiento a carga máxima 5 segundos, y una velocidad de aplicación de carga de 0,2 mN/s, estableciendo como carga inicial 0,01 mN. El software del equipo permite obtener directamente los valores de módulo y dureza al tener implementadas las expresiones propuestas por Oliver y Pharr.

Para la realización de los ensayos, la única limitación es dimensional, ya que el portamuestras tiene un diámetro de 4 cm. Se utilizaron muestras 15 x 10 mm ensayando sobre zonas ricas en resina y sin fibras.

1.2.4. Análisis térmico

1.2.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

La Calorimetría Diferencial de barrido (DSC) es una herramienta de análisis térmico en la que se mide la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia en función del tiempo y/o la temperatura, estando ambas expuestas a un ambiente controlado de temperatura, atmósfera y presión. Se registran las transiciones térmicas que experimenta la muestra sometida a un programa de temperaturas, respecto a un material inerte de referencia. La energía de la muestra y de la referencia debe ser la misma hasta que ocurra algún proceso térmico que provoque la absorción o liberación de calor, produciéndose en ese caso una aportación o sustracción de energía en el sistema para mantener muestra y referencia a la misma temperatura, intercambio que es registrado por el equipo.

La Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC) se presenta como una alternativa relativamente reciente al DSC convencional [Reading 1993]. Con la peculiaridad de permitir separar el flujo de calor total de la muestra

en señales dependientes e independientes del tiempo, aportando una información más completa, ya que superpone una onda sinusoidal de temperatura en función del tiempo, al programa de temperatura lineal propia del DSC convencional [Sindee 2001]. La mejora en la línea base aumenta la sensibilidad de detección de transiciones débiles a la vez que se simplifica la interpretación [Song 1997, Wunderlich 2006], debido a que transiciones que pueden aparecer solapadas en DSC, son separadas en MDSC mediante una transformada de Fourier discreta. Con ello, se separa la señal de Flujo de Calor Total en dos señales: Flujo de Calor No Reversible (componente cinética) y Flujo de Calor Reversible (componente capacidad calorífica) [Reading 1993, Danley 2003], dependiendo de si la transición obtenida es dependiente o independiente del tiempo.

La relación entre el flujo de calor total y el resto de señales viene determinada por la expresión (IV.23):

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (\text{IV.23})$$

donde:

$$\frac{dH}{dt} = \text{Flujo de calor total (mW)};$$

C_p = Capacidad calorífica de la muestra ($J/^\circ C$);

$$\frac{dT}{dt} = \text{Velocidadde calentamiento promedio}(^\circ C/\text{min});$$

$f(T,t)$ = Flujo de calor función de la temperatura y del tiempo (cinético (mW));

Los transiciones observadas se pueden clasificar según su naturaleza en reversibles (termodinámicos) e irreversibles (cinéticos). De este modo, el flujo de calor procedente de eventos térmicos asociados con la velocidad de

cambio de la temperatura, como capacidad calorífica, transición vítrea y fusión, van a aparecer en la señal flujo de calor reversible. Aunque es habitual trabajar con las señales capacidad calorífica reversible y con su derivada con la temperatura [Zhang 2000a], debido a que esta señal no se ve afectada por historias térmicas [Hourston 1997, Danley 2003]. Mientras que los eventos térmicos asociados a la cinética, como la cristalización, relajación entálpica o reacciones químicas (curado, descomposición,...), lo harán en la señal flujo de calor irreversible [Van Assche 2000].

Los registros calorimétricos se han obtenido empleando un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q100 de TA Instruments con señal modulada, como puede verse en la Figura IV.31, que cuenta con un Refrigerated Cooling System (RCS) para baja temperatura.

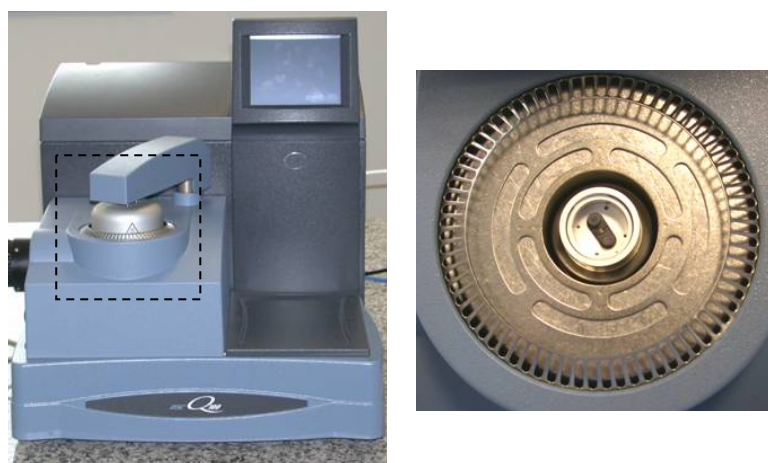


Figura IV.31. Equipo DSC y detalle del horno.

La Tabla IV.12 resume las principales características del equipo utilizado:

Tabla IV.12. Especificaciones DSC Q100.

Especificaciones	Valor
Exactitud de Temperatura	± 0.1 °C
Precisión de Temperatura	± 0.05 °C
Rango Temperatura (con RCS)	-90 a 550°C
Precisión Calorimétrica	$\pm 1\%$
Sensibilidad	0.2 μ W

Los ensayos se han realizado siguiendo la norma para materiales poliméricos UNE-EN ISO 11357-1. La muestra se sitúa en una cápsula de aluminio, y como referencia se emplea una cápsula vacía de idénticas características. Los ensayos se han realizado en modo modulado, siguiendo un programa de temperaturas en tres ciclos en atmósfera inerte: calentamiento-enfriamiento-calentamiento, con una amplitud de ± 1.5 °C, un periodo de 60 segundos, y una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

1.2.4.2. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) nos permite conocer el comportamiento del material a altas temperaturas, además de aportar información sobre la composición y la naturaleza del material.

Esta información se obtiene a partir de los cambios de peso de una muestra sometida a un determinado programa de temperaturas controlado. La caracterización puede realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra con la temperatura a una cierta velocidad o en función del tiempo manteniendo constante la temperatura, lo que se denomina análisis dinámico e isotérmico respectivamente. También es posible cuantificar el gradiente de la variación del peso con la temperatura o con el tiempo, mediante análisis termogravimétrico diferencial (DTG), donde los cambios

en el peso en el registro están expresados como picos y nos proporcionan la velocidad de la pérdida de peso.

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 encuentra las sustancias más volátiles como puede ser agua, aceites, aditivos, plastificantes, etc.
- Una segunda zona en la que se encuentran las sustancias de volatilidad media, característica de los polímeros.
- 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.

Los registros de pérdida de peso con la temperatura se han llevado a cabo con un equipo de TGA de la serie Q50 (TA Instruments), Figura IV.32, siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN-ISO 11358. La rampa de temperatura se realizó a 3°C/min desde temperatura ambiente hasta 650°C en atmósfera inerte de nitrógeno.



Figura IV.32. Termobalanza.

La Tabla IV.13 resume las principales características del equipo utilizado:

Tabla IV.13. Especificaciones TGA Q50.

Especificaciones	Valor
Temperatura máxima	1000°C
Exactitud de temperatura	± 1°C
Precisión de temperatura isotérmica	± 0.1°C
Sensibilidad	0.1 µg
Precisión de pesada	± 0.01%

1.2.5. Caracterización química

1.2.5.1. Espectroscopía infrarroja

Las técnicas espectroscópicas, y en especial, la espectroscopía infrarroja tienen un papel fundamental en el estudio y caracterización de materiales poliméricos [Mueller 1995]. Actualmente la mayoría de los equipos incorporan transformada de Fourier (FTIR), lo que permite reducir el tiempo

de registro de los datos, mayor resolución y ampliar el rango de intensidades infrarrojas de trabajo.

La identificación de una estructura de naturaleza orgánica se realiza mediante el espectro de absorción de infrarrojos. Este proporciona el porcentaje de radiación infrarroja que atraviesa la muestra para diferentes longitudes de onda (λ). Estos picos y bandas son característicos de determinados grupos funcionales y facilitan la identificación de la estructura.

Los espectros se pueden obtener indistintamente en función de la transmitancia o la absorbancia. La transmitancia es la relación entre la potencia o intensidad radiante (I) transmitida a través de la muestra y la intensidad incidente (I_0), expresión (IV.24), mientras la absorbancia representa el logaritmo decimal de la relación entre la intensidad incidente y la intensidad radiante que atraviesa la muestra expresión (IV.25).

$$T = I \cdot I_0^{-1} \quad (IV.24)$$

$$A = \log_{10} \cdot T^{-1} \quad (IV.25)$$

Para la caracterización espectroscópica se ha empleado un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier FT-IR Nicolet 510. La región de trabajo en infrarrojo del equipo va desde 400 a 4000 cm^{-1} .

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 [Hesse 2005], debido a que el KBr no presenta bandas propias de IR. La absorción de agua o CO_2 del ambiente

se elimina mediante la realización de un blanco antes del ensayo que se resta al espectro obtenido de la muestra analizada.

1.2.5.2. Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectroscopía de Masas

La cromatografía gaseosa es una de las técnicas más potentes para la identificación de compuestos. Esta técnica permite la separación de los componentes de una muestra mediante el uso de dos fases, una estacionaria (líquida) que posee una superficie de exposición muy grande y otra fase móvil, que consiste en un gas que circula en contacto con la fase estacionaria.

La muestra se inyecta, normalmente con una microjeringa, a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna. En el caso del estudio de materiales poliméricos es común el uso de un pirolizador que permite volatilizar el material. Los gases formados por la muestra tras pirolizar son llevados a la columna, en general de 15 a 30 m de longitud, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición, la fase estacionaria. La muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas. Tras la columna, el gas impulsor y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera un cromatograma que representa un registro del análisis.

La pirólisis (Py) se ha realizado con un Pyroprobe® 1000 de CDS Analytical, Inc. con temperatura y tiempo de pirólisis programable, además se ha utilizado la combinación del cromatógrafo de gases (GC) con el espectrómetro de masas (MS). El cromatógrafo de gases (GC System) pertenece a la serie 6890N. El espectrómetro de masas empleado

pertenece a la serie 5973N Agilent Technologies. En la Figura IV.33 se puede observar el equipo Py-GC-MS.

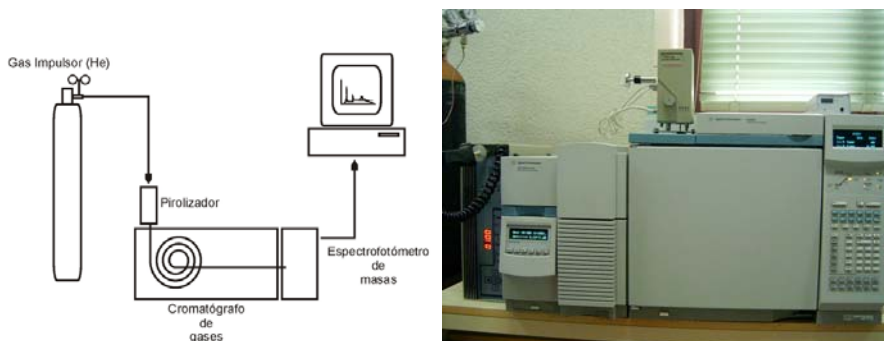


Figura IV.33. Esquema pirolizador-cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas y equipo Py-GC-MS.

Los parámetros de ensayo utilizado en el análisis son:

- Pirolisis: a 600°C durante un segundo, con una rampa de calentamiento de 5°C/ms, y 250°C en la interfase.
- Columna: se calienta a 5°C/min desde 30 a 300°C, realizando posteriormente una isoterma a 300°C durante 5 minutos.

V. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

1.1. MATERIALES DE PARTIDA

Los materiales compuestos se han fabricado empleando las resinas de poliéster (UP) y viniléster (VE) descritas en el apartado 1.1.1 Cap.IV, cuyas características aparecen especificadas en las Tablas IV.1- IV.4.

Estas resinas se han reforzado con tres disposiciones diferentes de fibra de vidrio tipo E, tafetán (TF), multiaxial (MX) y mat (MAT), cuyas características se muestran en el apartado 1.1.2 Cap.IV.

Los materiales compuestos analizados son el resultado de la combinación de las dos resinas con las tres disposiciones de refuerzo. La Tabla V.1 muestra la identificación utilizada y la Figura V.1 el aspecto y la morfología externa de los mismos.

Tabla V.1. Materiales compuestos utilizados.

Resinas	Refuerzos	Tafetán	Multiaxial	Mat
		(TF)	(MX)	(MAT)
Poliéster insaturado (UP)		UPTF	UPMX	UPMAT
Viniléster de bisfenol A (VE)		VETF	VEMX	VEMAT

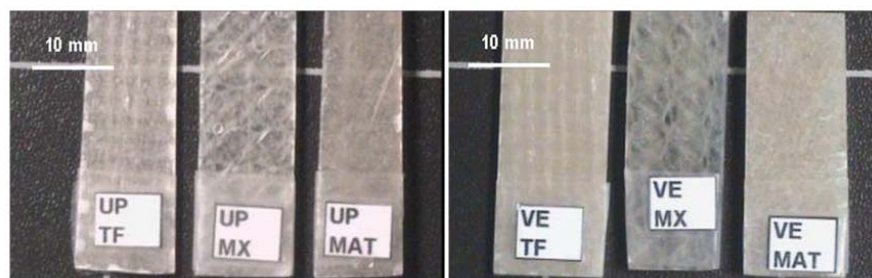


Figura V.1. Materiales compuestos de matriz poliéster y viniléster.

Las disoluciones acuosas seleccionadas, en las que se investiga el efecto de la degradación por inmersión, son las siguientes:

1. Agua (Agua).
2. Cloruro sódico 3.5% w/w (NaCl).
3. Hidróxido sódico 4% w/w (NaOH).
4. Hipoclorito sódico 15% v/v (NaClO).

La Tabla V.2 muestra de forma resumida los materiales, medios de degradación y tiempos de exposición ensayados en esta tesis.

Tabla V.2. Resumen de materiales-medios-tiempos de exposición.

MEDIOS DE DEGRADACIÓN		MATERIALES COMPUESTOS					
Medio (Id)	pH	UPTF	UPMX	UPMAT	VETF	VEMX	VEMAT
		Tiempos máximos de exposición (h)					
Agua	7.7	0-17350	0-17350	0-17350	0-17350	0-17350	0-17350
NaC	6.3	0-17985	0-17985	0-17985	0-17985	0-17985	0-17985
NaOH	13.6	0-19200	0-2500	0-2500	0-19200	0-2500	0-19200
NaClO	12.5	0-19200	0-2500	0-2500	0-19200	0-2500	0-19200

Se ha realizado la caracterización de la densidad (ρ_c), y del porcentaje en volumen de fibra ($\%V_f$), de resina ($\%V_r$) y de aire ($\%V_a$) de los compuestos elaborados según se especifica en el apartado 1.2.2.2 Cap.IV.

Los valores se han calculado a partir de las expresiones IV.8 y IV.11, IV.12 y IV.13 respectivamente. En la Tabla V.3 se muestran los valores promedio de 10 probetas.

Tabla V.3. Caracterización inicial de los materiales compuestos.

Compuesto	ρ_c (g/cm ³)	%V _f	%V _r	%V _a
UPTF	1.771 ± 0.005	42.45 ± 0.02	57.48 ± 0.26	0.21 ± 0.13
UPMX	1.626 ± 0.008	33.07 ± 0.60	65.48 ± 0.34	1.45 ± 0.26
UPMAT	1.533 ± 0.007	25.28 ± 0.57	74.31 ± 0.85	0.60 ± 0.13
VETF	1.661 ± 0.026	36.93 ± 0.34	61.85 ± 0.25	1.22 ± 0.09
VEMX	1.534 ± 0.014	29.72 ± 0.23	68.04 ± 0.75	2.80 ± 0.08
VEMAT	1.313 ± 0.051	13.07 ± 0.30	85.71 ± 0.23	1.22 ± 0.10

La **densidad** de los compuestos depende del refuerzo utilizado con valores comprendidos entre 1.77-1.66 g/cm³ en el caso de los compuestos con refuerzo **TF**, entre 1.63-1.53 g/cm³ con **MX** y 1.53-1.33 g/cm³ en el caso del **MAT**. El **porcentaje de refuerzo** atendiendo a la disposición de las fibras en el compuesto en orden decreciente es: 36.93-42.45% en **TF**, 29-72-33.07% en **MX** y 13.07-25.28% en **MAT**.

Los materiales compuestos realizados con **UP** presentan una menor fracción de aire retenido y una mayor fracción de refuerzo, resultado de la mejor mojabilidad por parte de la resina a las fibras, lo que facilitaría su procesado. Mientras que los compuestos de **VE** presentan una mayor fracción porcentual en volumen de resina y de porosidad, por este mismo motivo. Además, en ambas resinas el **refuerzo MX** es el que tiene una mayor cantidad de aire ocluido en el compuesto final. Debido a que la disposición de las fibras, conformada por fibras superpuestas con diferente orientación, hace más complicada la impregnación y por tanto el aire tiene mayor dificultad para salir al exterior, quedando retenido formando poros con valores comprendidos entre 1.45-2.80 %.

Dado que los materiales compuestos se han fabricado por laminación manual, llevan asociado una dispersión intrínseca en los resultados

obtenidos. De ahí que para cada ensayo de caracterización se muestran valores promedio de seis probetas en las mismas condiciones.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de partida constituirán el estado de referencia inicial. Los ensayos de caracterización mecánica de tracción y flexión se han realizado según se describe en los apartados 1.2.1.1 y 1.2.1.2 Cap.IV, obteniendo los valores de módulo de elasticidad (E_F y E_T) y tensión (σ_F y σ_T) representados en la Figura V.2.

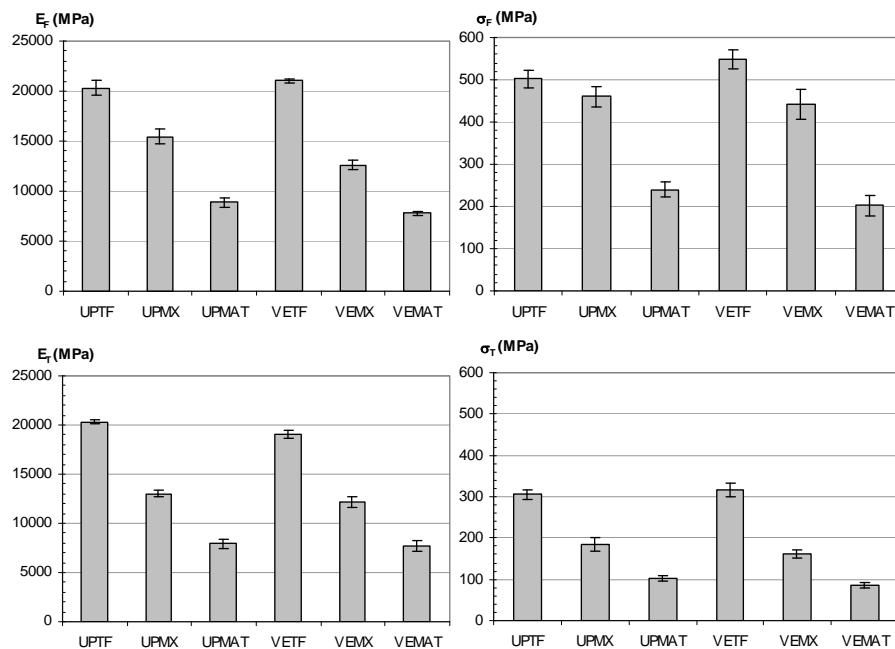


Figura V.2. Indicadores de flexión y tracción de los compuestos de partida.

Los valores de módulo y tensión en flexión y tracción son aproximadamente 50% inferiores a los referenciados por [Hollaway 2010] para compuestos de VE reforzados con MAT (50%) obtenidos por *compression moulding* para materiales usados en infraestructuras civiles. El análisis de los resultados de **flexión y tracción** de los materiales de partida, no muestra diferencias

significativas en los valores de las propiedades en función de la resina utilizada para un mismo tipo de refuerzo. Siendo los indicadores en los compuestos de UP ligeramente superiores, por su mayor contenido en refuerzo y menor en defectos (poros). En ambas resinas el **refuerzo MAT** es el de menores propiedades mecánicas debido a que son los compuestos con menor fracción en volumen de refuerzo y que las fibras en el tejido están orientadas aleatoriamente. El **refuerzo MX** al tener un contenido en refuerzo intermedio entre TF y MAT y fibras orientadas presenta propiedades mecánicas intermedias.

Los ensayos de caracterización mecánica de impacto y dureza se han realizado según se describe en los apartados 1.2.1.3 y 1.2.1.4 Cap.IV. Los valores obtenidos en términos de resistencia a impacto (a_{cU}) y dureza Barcol (H_{Barcol}) se muestra en la Figura V.3, con valores similares de dureza Barcol a los obtenidos por [Ghorbel 1993] para resinas de poliéster y viniléster.

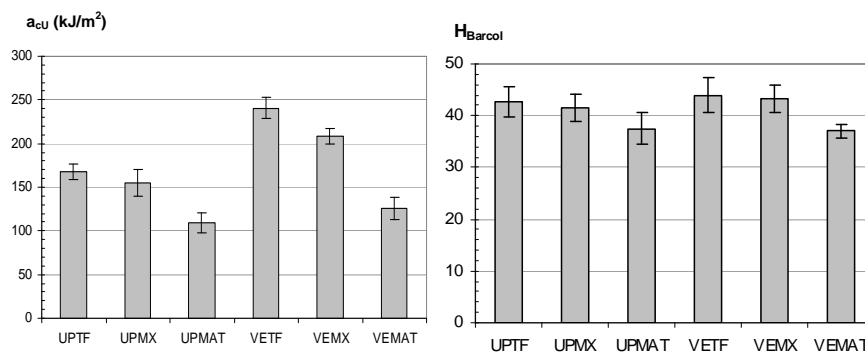


Figura V.3. Resistencia a impacto y dureza Barcol de los compuestos de partida.

Los resultados de **resistencia a impacto** muestran diferencias dependiendo de la resina utilizada. Los compuestos con matriz **VE** presentan mayores valores para todos los refuerzos considerados, comparado con sus homólogos de matriz UP. Esto se justifica por la posición de sus sitios reactivos al final de las cadenas moleculares, que permite absorber cargas o

solicitaciones mecánicas a lo largo de toda la longitud de la cadena molecular y que hace del VE respecto al UP sea una resina mejorada [Sonowala 1996a, Mortaigne 1997], en este caso con una mayor resiliencia tal como muestran las Tablas IV.2 y IV.4.

Los valores de **dureza** en función de la resina utilizada no muestran diferencias sustanciales, con valores ligeramente superiores en refuerzos TF, respecto a los otros dos MX o MAT, al igual que en resistencia a impacto.

En general e independientemente de la propiedad mecánica considerada la **disposición de refuerzo** utilizado para los compuestos de una misma resina, muestra que la disposición **TF** es la que presenta **mejores** indicadores mecánicos, porque son los compuestos con mayor porcentaje en refuerzo además de tener fibras orientadas en la dirección de los esfuerzos. Por el contrario, los compuestos reforzados con **MAT** presentarán los indicadores **más bajos**, debido que son los compuestos con menor contenido en refuerzo y una orientación no preferencial de las fibras que conforman el tejido.

1.2. MATERIALES SOMETIDOS A DEGRADACIÓN

Los indicadores obtenidos en los ensayo de caracterización para los materiales compuestos se obtuvieron como el valor promedio de seis probetas, igual que en los de partida, en las mismas condiciones: mismo compuesto (resina y refuerzo), mismo tiempo de degradación y mismo medio químico de exposición.

Obteniendo la evolución de los indicadores de un compuesto a partir de los resultados del material degradado un tiempo t en un determinado medio químico.

Para mejorar la visualización de los resultados el tiempo se expresa en semanas. La evolución del comportamiento a **flexión** para los compuestos con matriz **poliéster** y los diferentes refuerzos se muestran en la Figura V.4, Figura V.5 y Figura V.6.

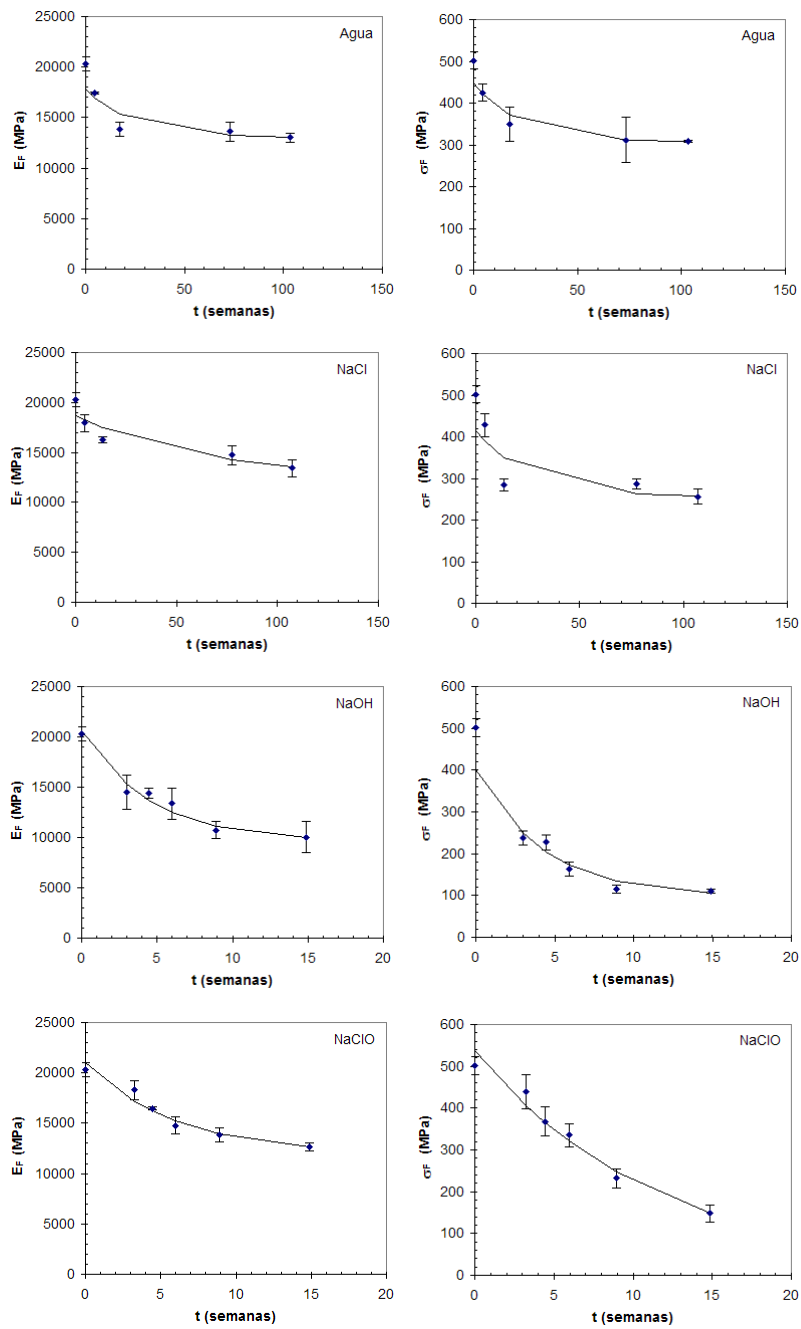


Figura V.4. Módulo de elasticidad y resistencia a flexión de compuestos UPTF.

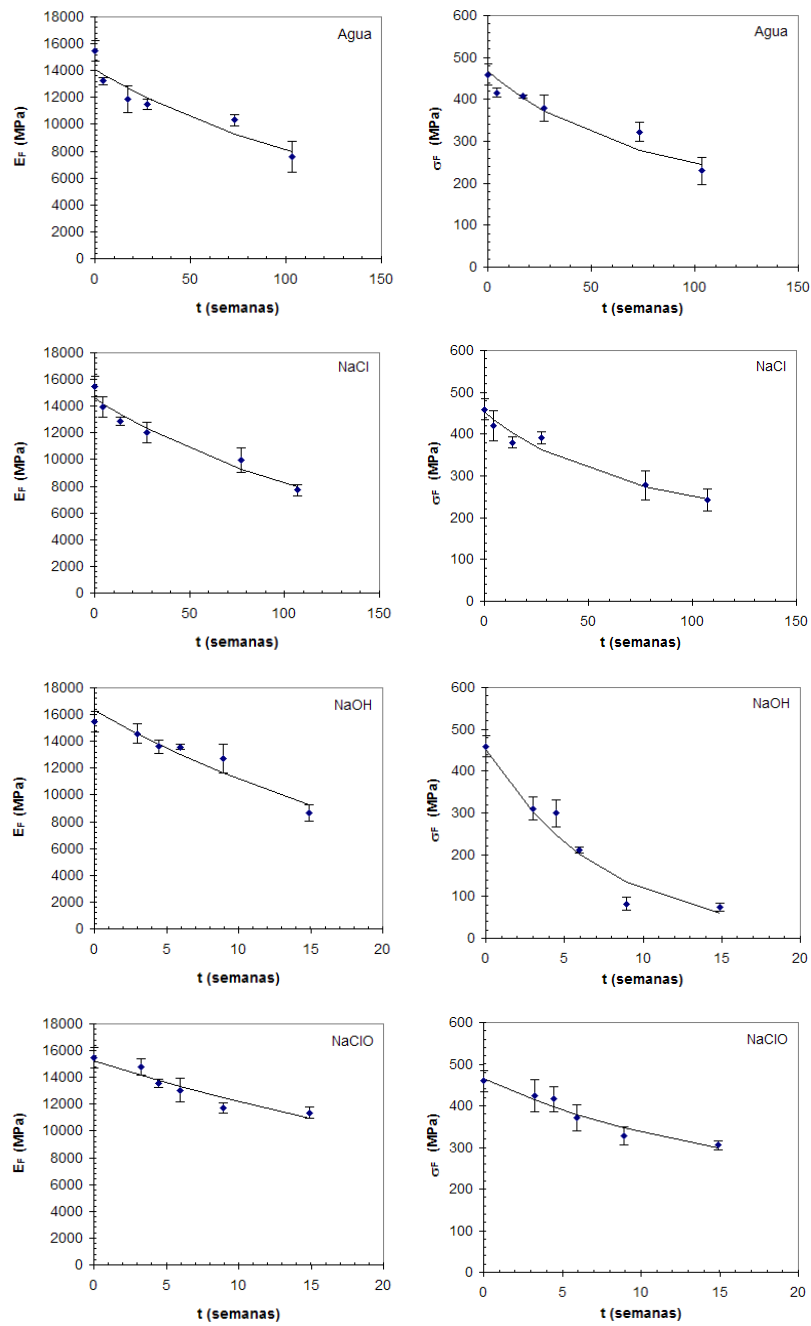


Figura V.5. Módulo de elasticidad y resistencia a flexión de compuestos UPMX.

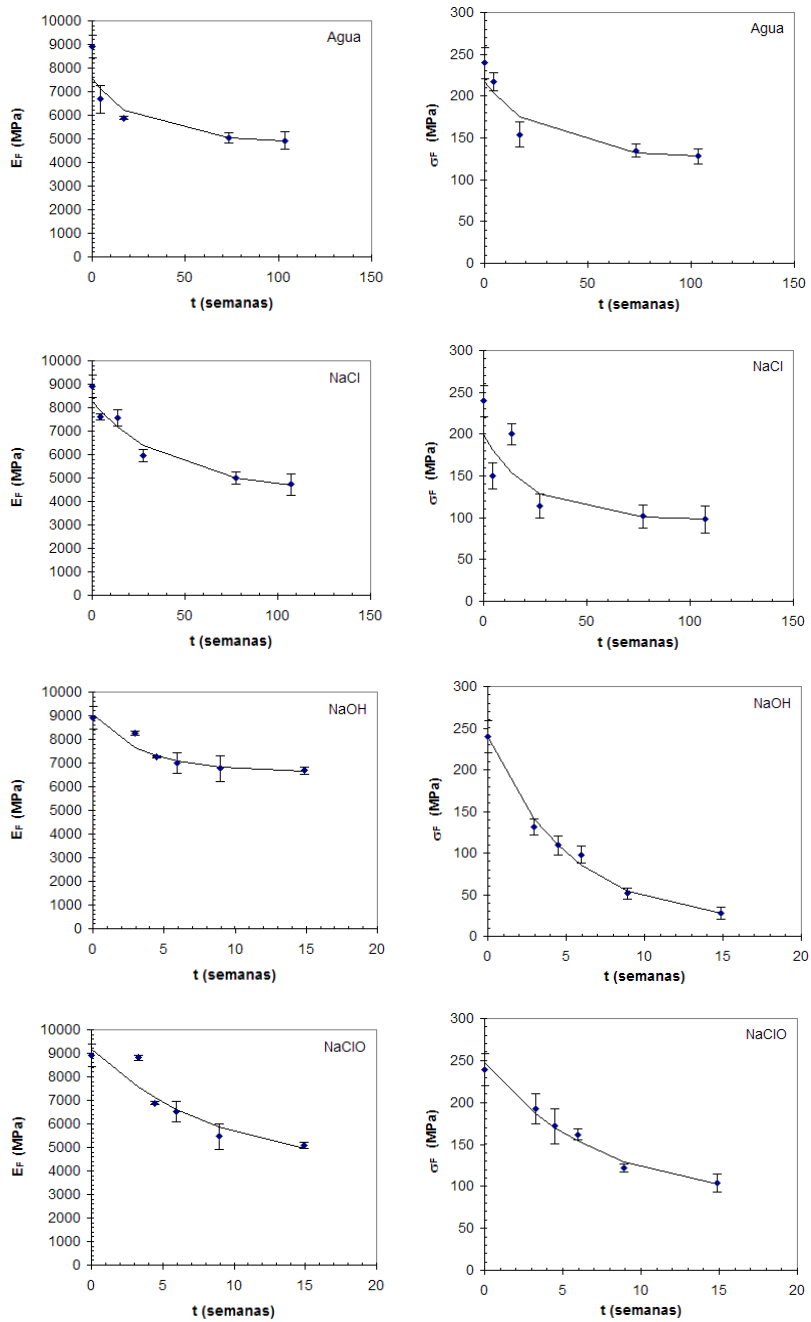


Figura V.6. Módulo de elasticidad y resistencia a flexión de compuestos UPMAT.

En todas las disoluciones estudiadas e independientemente del refuerzo empleado, las propiedades mecánicas de flexión se ven afectadas por el **tiempo de exposición**. Esto pone de manifiesto que todas las disoluciones provocan deterioro del material original, que produce una **reducción** del valor de la **resistencia** y de la **rigidez** del compuesto tal y como muestra la Figura V.4, Figura V.5 y Figura V.6. El deterioro producido sobre los compuestos, a partir de los cambios cuantificados sobre las propiedades es **irreversible**, al ser evaluado sobre las muestras tras su secado y acondicionamiento, siendo estos cambios los que presentan mayor interés al ser permanentes.

La influencia de cada uno de los **medios de exposición**, sobre las propiedades de los compuestos, se hace patente al observar el diferente nivel de deterioro provocado sobre el material. De forma cualitativa, se tiene de un lado que el agua y el NaCl producen sobre el material menores pérdidas de indicadores mecánicos, o es necesario periodos de exposición más extensos para producir el mismo nivel de deterioro que en NaOH y NaClO. Lo que indica que los medios con carácter alcalino presentan mayor agresividad y por tanto suponen un peligro superior para estos materiales, al producir un deterioro más intenso.

Además, la pérdida de indicadores mecánicos es más evidente en términos de **tensión** que en valores de módulo para todos los medios evaluados [Springer 1980, Salvador 2003, Salvador 2004a], y es mucho más significativa en el caso del NaOH y NaClO; siendo la disolución de NaOH la que registra pérdidas más acusadas [Salvador 2005d] y fundamentalmente en los valores de tensión para todos los compuestos.

La evolución del comportamiento a **flexión** para los compuestos con matriz **viniléster** y los diferentes refuerzos se muestran en la Figura V.7, Figura V.8 y Figura V.9.

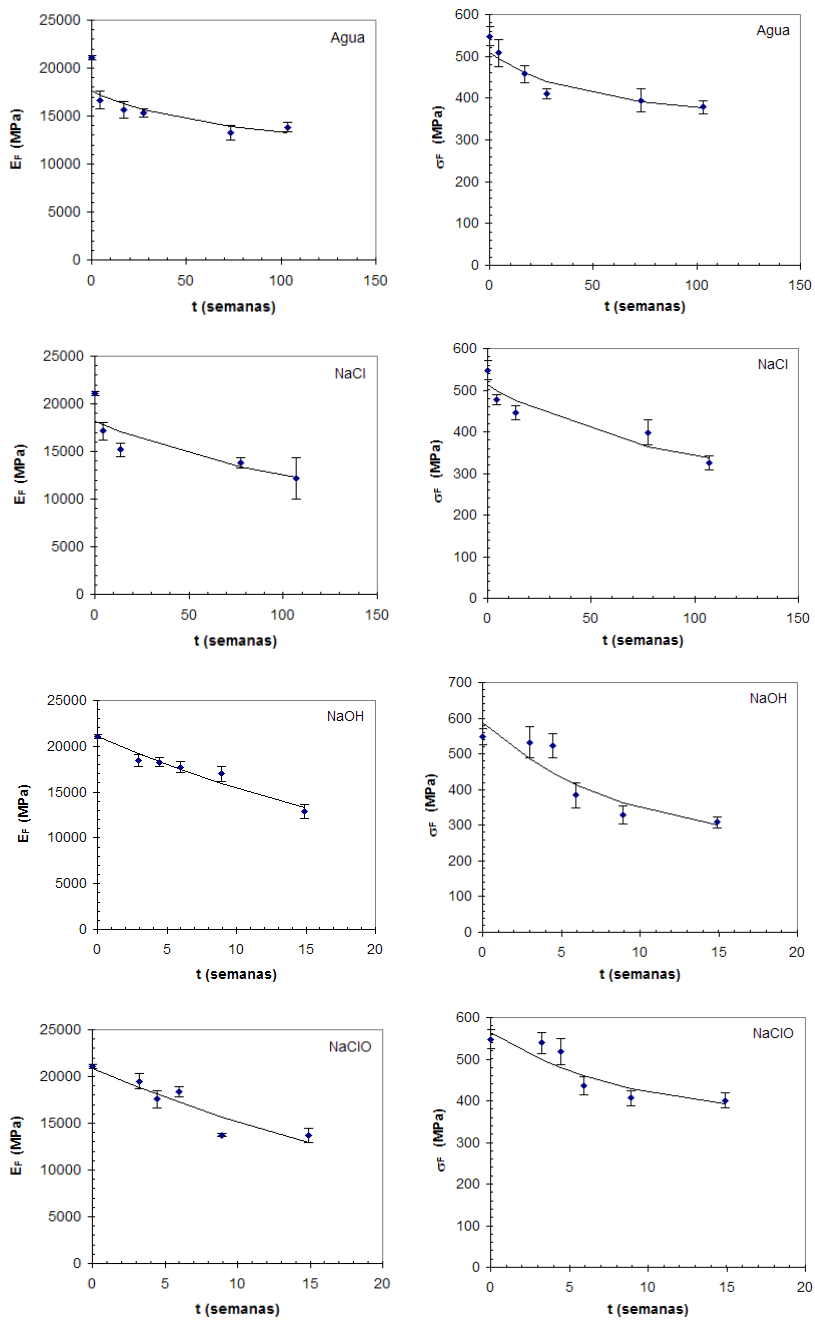


Figura V.7. Módulo de elasticidad y resistencia a flexión de compuestos VETF.

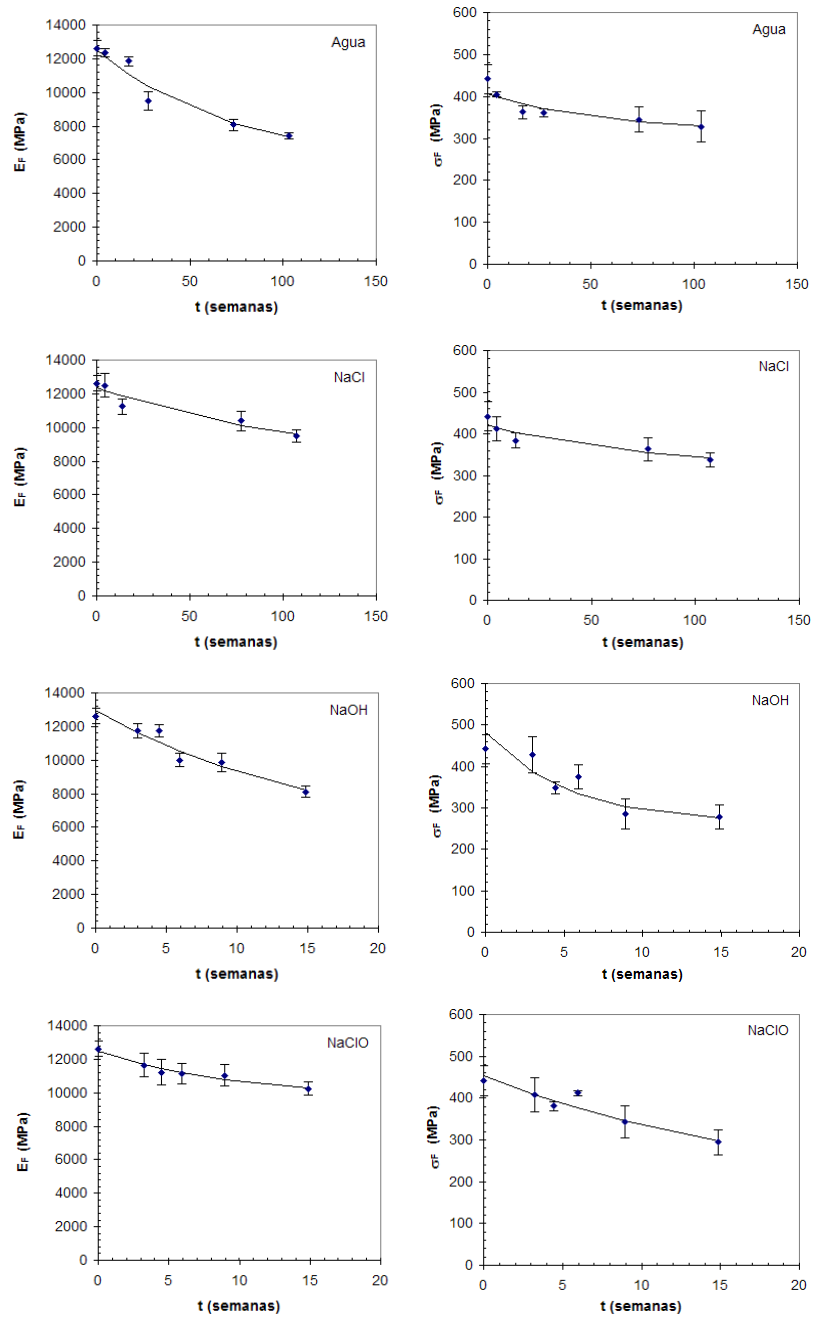


Figura V.8. Módulo de elasticidad y resistencia a flexión de compuestos VEMX.

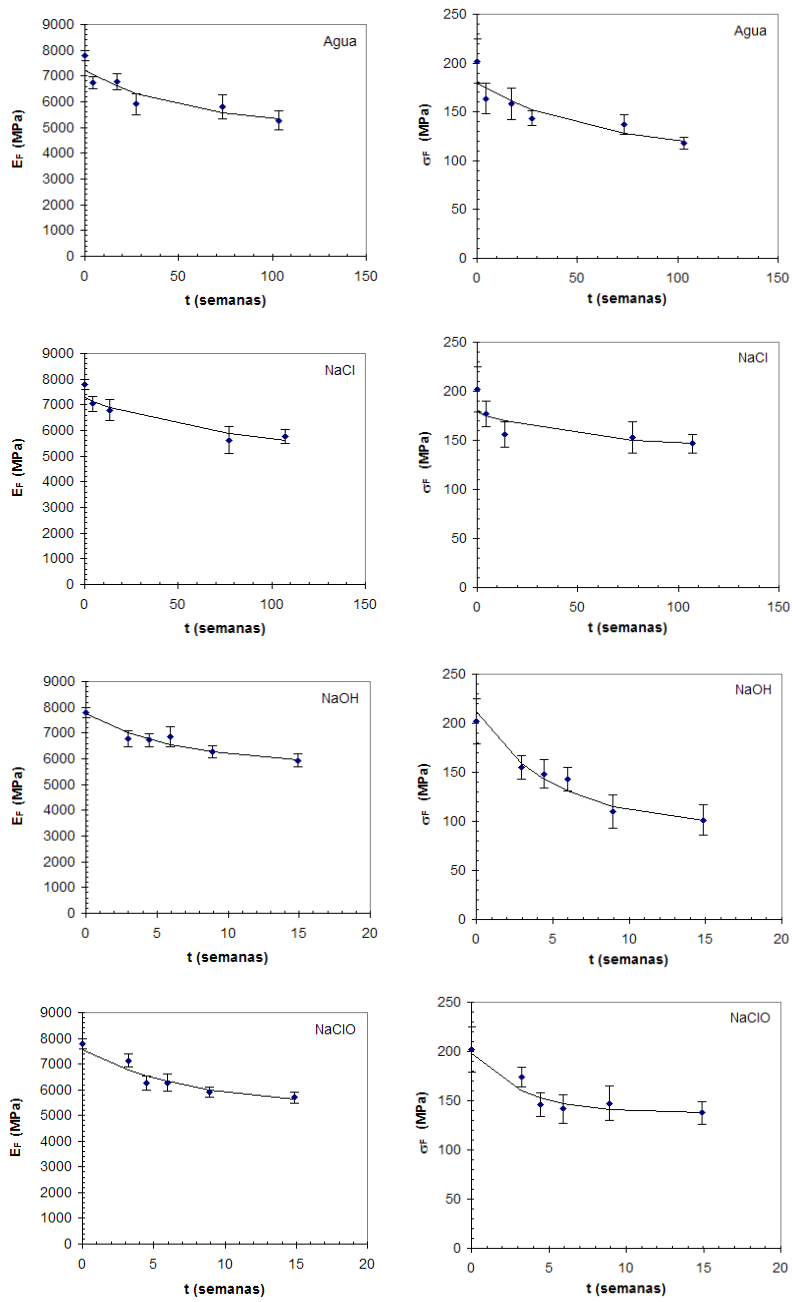
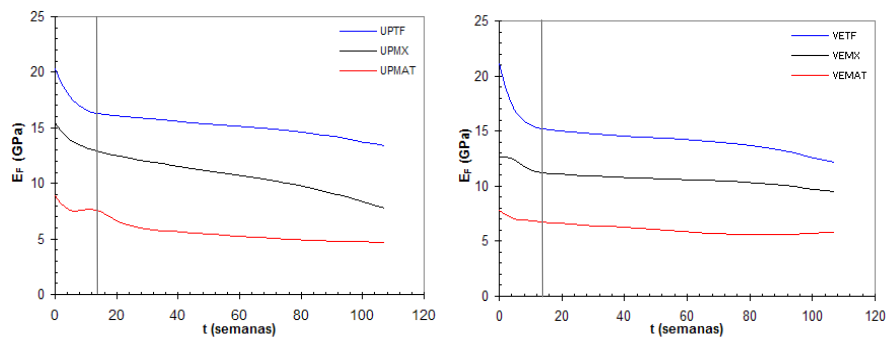


Figura V.9. Módulo de elasticidad y resistencia a flexión de compuestos VEMAT.

Al igual que en los compuestos con matriz UP al aumentar el **tiempo de exposición** la degradación es más evidente, como se aprecia en la Figura V.7, Figura V.8 y Figura V.9, lo que supone **mayores pérdidas** en las propiedades, por los cambios irreversibles producidos sobre el material. De lo que se deduce que **ninguna disolución** es **inocua** para los compuestos estudiados, aunque el nivel de deterioro producido por las disoluciones es diferente y pone de manifiesto la distinta agresividad manifestada por cada una de las disoluciones.

A pesar de que la exposición en estas disoluciones denota un deterioro progresivo de los materiales compuestos con el tiempo de exposición, la tendencia del comportamiento mecánico en función del tiempo permite analizar la influencia de otras variables como tipo de refuerzo, tipo de disolución donde se produce la exposición y resina empleada.

El comportamiento con el tiempo de exposición de los distintos compuestos según la **disposición del refuerzo** utilizada, se muestran para las disoluciones de NaCl y NaOH, Figura V.10 y Figura V.11.



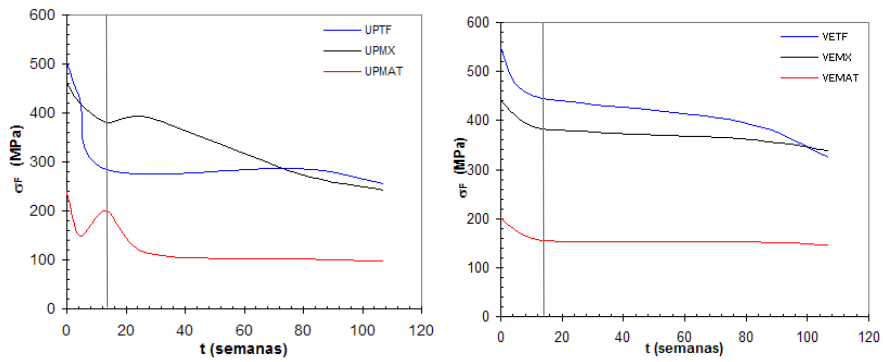


Figura V.10. Influencia del refuerzo en las propiedades de flexión de compuestos en NaCl.

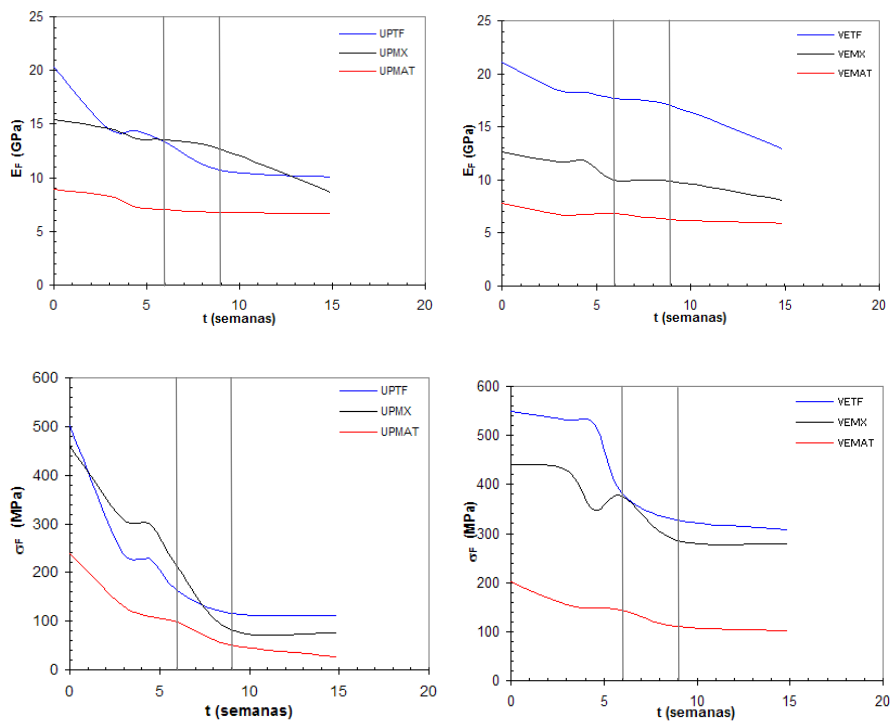


Figura V.11. Influencia del refuerzo en las propiedades de flexión de compuestos en NaOH.

Para los refuerzos utilizados en las dos resinas se tiene que, independientemente de la disposición de refuerzo utilizada, el incremento en el tiempo de exposición produce una disminución de los indicadores mecánicos (resistencia y rigidez), siendo el refuerzo **TF** el que presenta **mejores** valores de **indicadores mecánicos** de los tres refuerzos considerados, mientras que en el **MAT** nos encontramos el caso **contrario**. El refuerzo **MX** es que proporcionará propiedades **intermedias** a los dos anteriores o similares al tejido ordenado u orientado, es decir al TF. Esto permitirá continuar el análisis de resultados considerando los refuerzos **TF** y **MAT**, al ser los que definen el **comportamiento umbral** con el tiempo, y el MX presenta un comportamiento comprendido entre los dos anteriores.

En los otros dos medios, agua y NaClO, se produce la misma situación, donde el refuerzo TF y el MAT son los que presentan propiedades mecánicas superiores e inferiores en ambas resinas, tal y como muestran la Figura V.12 y Figura V.13, como resultados representativos.

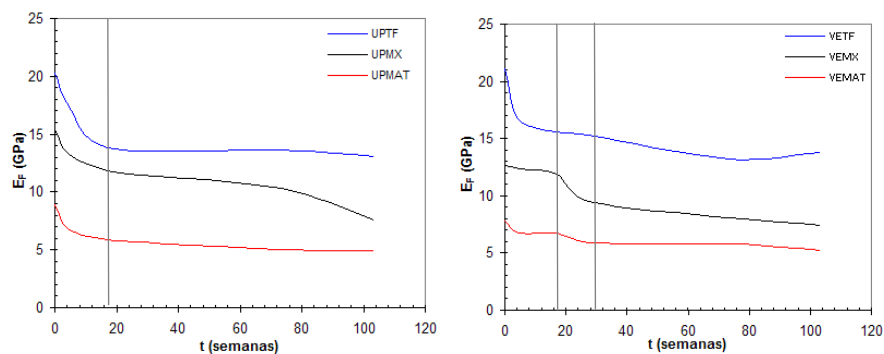


Figura V.12. Influencia del refuerzo en las propiedades de flexión de compuestos en agua.

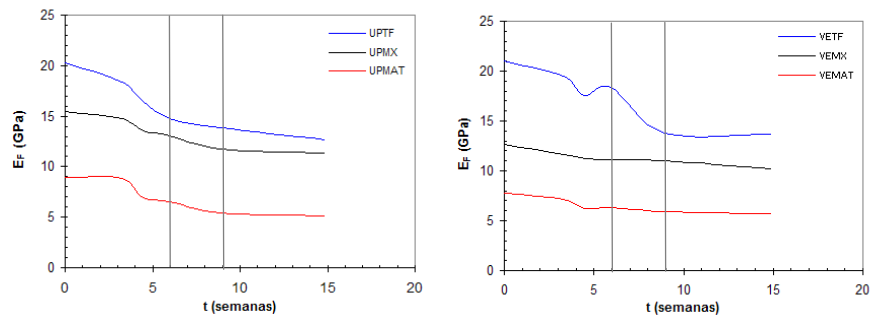


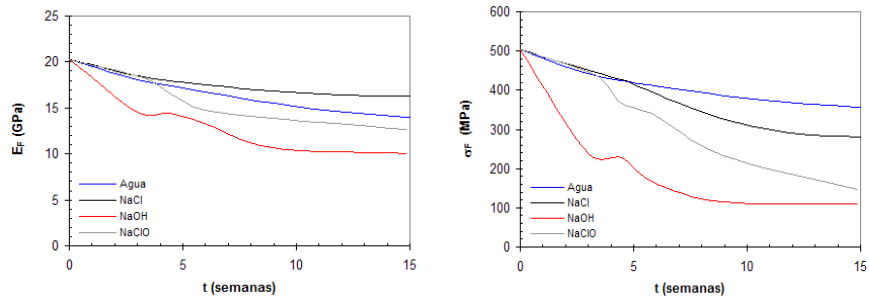
Figura V.13. Influencia del refuerzo en las propiedades de flexión de compuestos en NaClO.

La tendencia de las propiedades mecánicas con el tiempo de exposición Figuras V.4-V.9, permite diferenciar **dos zonas** de comportamiento dentro del descenso general observado, que responden al nivel de degradación sufrida por el material.

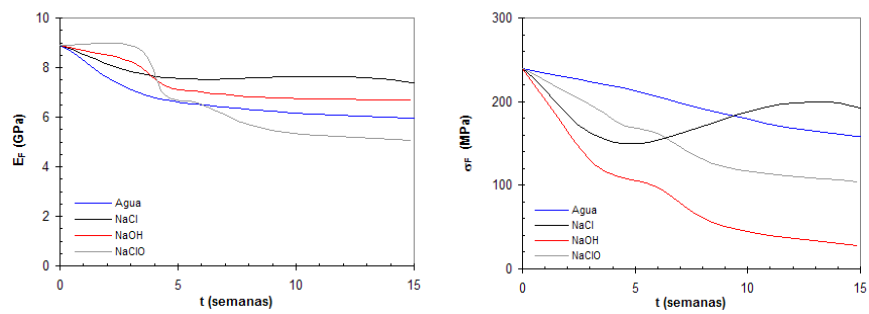
Una **primera** coincidiendo con tiempos cortos de exposición, donde se aprecia un **mayor descenso** en las propiedades mecánicas de los compuestos, porque los mecanismos de degradación se manifiestan de forma más evidente.

Y una **segunda** para tiempos superiores, donde aunque las propiedades mecánicas continúan disminuyendo con el tiempo de exposición, lo hacen de forma más suave y tendiendo hacia un **valor asintótico**, para periodos prolongados de exposición.

De acuerdo con las tendencias observadas con el tiempo de exposición, diferenciadas en estas dos zonas, son los tiempos cortos en los que se pone de manifiesto de forma más clara el distinto **nivel de agresividad** presentada por las **disoluciones** estudiadas, diferencias que se pueden observar en la Figura V.14 y Figura V.15 para los refuerzos TF y MAT como refuerzos representativos.

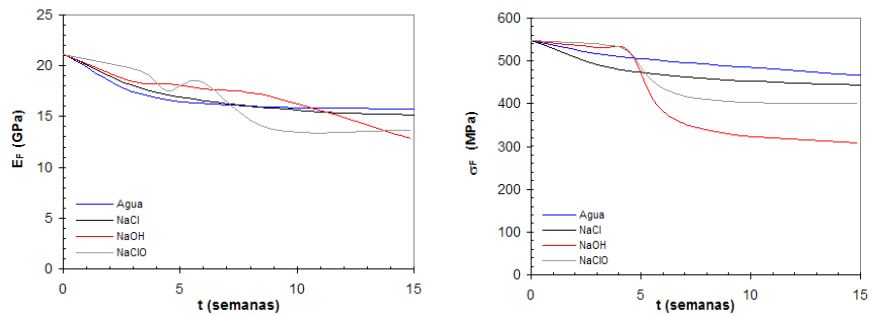


(a)



(b)

Figura V.14. Nivel de agresividad de las disoluciones a partir de las propiedades de flexión:
(a) UPTF y (b) UPMAT.



(a)

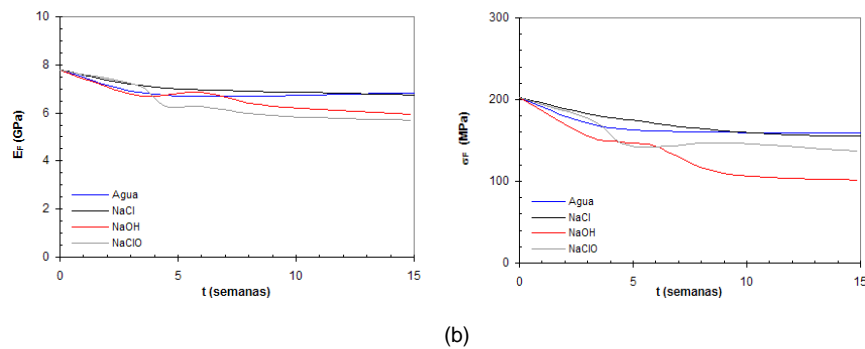


Figura V.15. Nivel de agresividad de las disoluciones a partir de las propiedades de flexión: (a) VETF y (b) VEMAT.

Los medios más agresivos son aquellos que presentan mayores pérdidas de indicadores mecánicos, y de esta forma son las **disoluciones** con carácter **alcalino**, independientemente de la resina matriz utilizada, son las que producen un mayor efecto sobre los compuestos, traduciéndose en **mayores pérdidas** de indicadores mecánicos.

El **NaOH** es el responsable de producir el **deterioro más severo** en los compuestos tal y como refleja la Figura V.14 y Figura V.15 para los compuestos de UP y VE respectivamente.

De otro lado, los **medios** de con carácter **neutro** son los que **degradan menos** a los compuesto, produciendo un **efecto** sobre los compuestos **similar**. Siendo la disolución de **NaCl**, de forma general, la que produce un **menor deterioro** en los compuestos.

Esto permite establecer que las disoluciones de NaCl y el NaOH son las que producen, los menores y mayores niveles de degradación en los compuestos y por tanto los efectos extremos sobre los compuestos para las disoluciones estudiadas.

Las dos zonas de comportamiento intermedio diferenciadas en la tendencia con el tiempo de exposición, aparecen indicadas en las Figuras V.10-V.13, permite establecer un tiempo que separa la zona con una caída acusada de indicadores mecánicos y la obtenida para tiempos superiores donde la caída muestra un tendencia asintótica.

Los tiempos intermedios establecidos (expresados en semanas) se muestran en la Tabla V.4.

Tabla V.4. Tiempo intermedio en flexión.

Medio	UPTF	UPMX	UPMAT	VETF	VEMX	VEMAT
Agua	17.1	17.1	17.1	17.1-27.4	17.1-27.4	17.1-27.4
NaCl	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
NaOH	8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0	6.0-8.9	6.0-8.9
NaClO	6.0-8.9	8.9	8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0

En la que se puede observar que el tiempo que diferencia las dos zonas citadas es similar para los medios con mismo carácter químico, neutro o alcalino. Además la degradación más acusada se produce para tiempos más cortos en los medios más agresivos, NaOH y en NaClO, lo que confirma junto con la magnitud de las pérdidas obtenidas que la degradación producida es más importante, en concordancia con trabajos previos donde se diferenciaban dos zonas ajustadas a modelos lineales de comportamiento [Salvador 2004a, Salvador 2005a].

Para poder analizar la **influencia de la resina** en la degradación sufrida por los compuestos se muestran la Figura V.16 y Figura V.17.

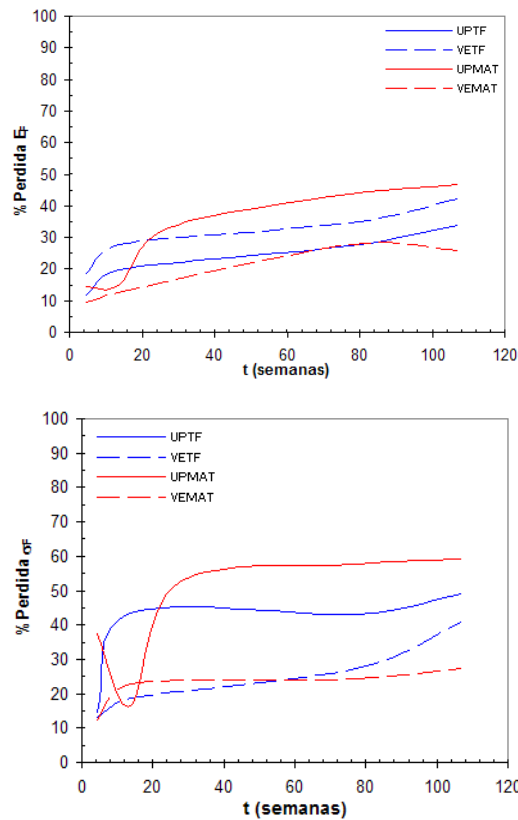


Figura V.16. Influencia de la resina en NaCl en las propiedades de flexión.

Las pérdidas en módulo obtenidas para tiempos cortos de exposición son del mismo orden a las citadas para compuestos obtenidos manualmente de poliéster ortoftálico reforzados con MAT [Visco 2008], donde se tienen pérdidas del 9% para 16 semanas, 15% en nuestro caso. La diferencia se magnifica con tiempos largos obteniendo diferencias del 15% para 40 semanas, y del 35% en la presente investigación.

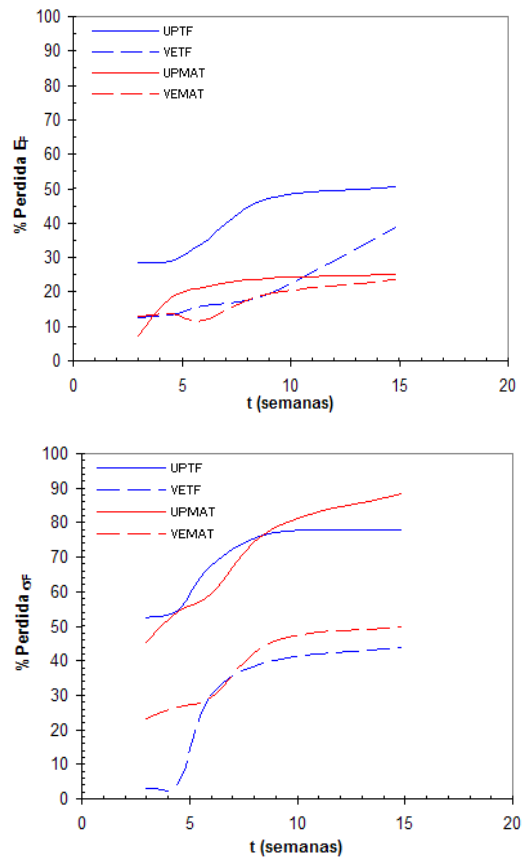


Figura V.17. Influencia de la resina en NaOH en las propiedades de flexión.

Los compuestos con resinas de **VE** son las que **resisten mejor** el efecto de la **degradación**, lo que les supone menores pérdidas en las propiedades mecánicas con el tiempo de exposición, tal y como muestra la Figura V.16 y la Figura V.17, donde aparece representado el porcentaje de pérdida de propiedad en función del tiempo de exposición.

De las propiedades analizadas, las **pérdidas** en **resistencia** son **mayores que** las producidas en **rigidez**, Figura V.16 y la Figura V.17, debido a que se produce una reducción sustancial en la carga máxima que es capaz de soportar el compuesto.

Teniendo en cuenta la influencia de las diferentes variables de la investigación, a partir del efecto producido por la degradación, en los compuestos a partir de los resultados de flexión, permite continuar el análisis de los resultados de tracción centrándonos en el efecto que dichas variables producen en el comportamiento a tracción.

La evolución del comportamiento a **tracción** para los compuestos con matriz **poliéster** y los diferentes refuerzos expuestos a NaCl y NaOH se muestran en la Figura V.18, Figura V.19 y Figura V.20.

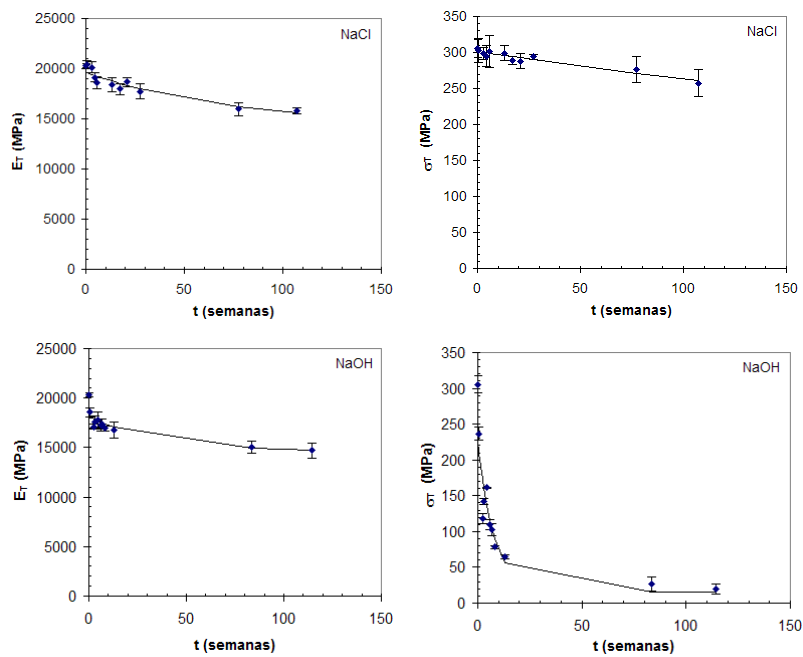


Figura V.18. Módulo de elasticidad y resistencia a tracción de compuestos UPTF.

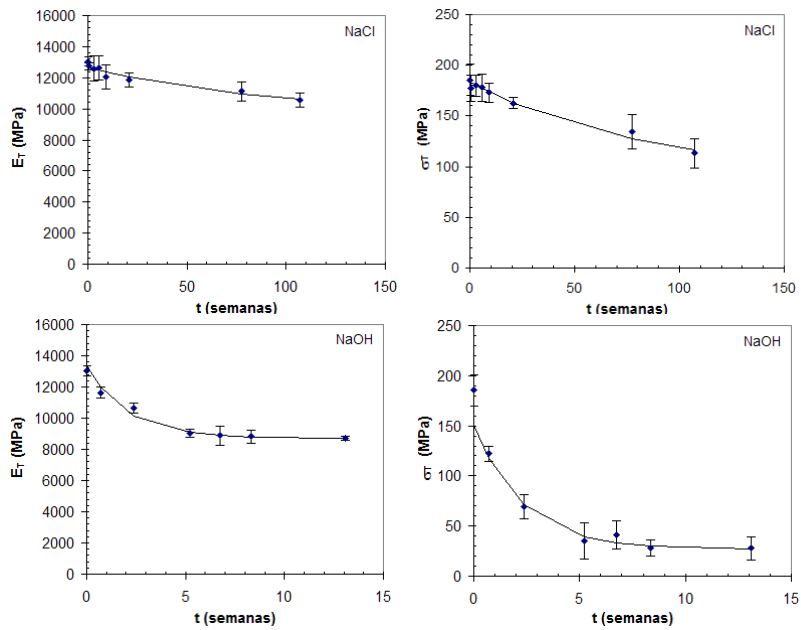


Figura V.19. Módulo de elasticidad y resistencia a tracción de compuestos UPMX.

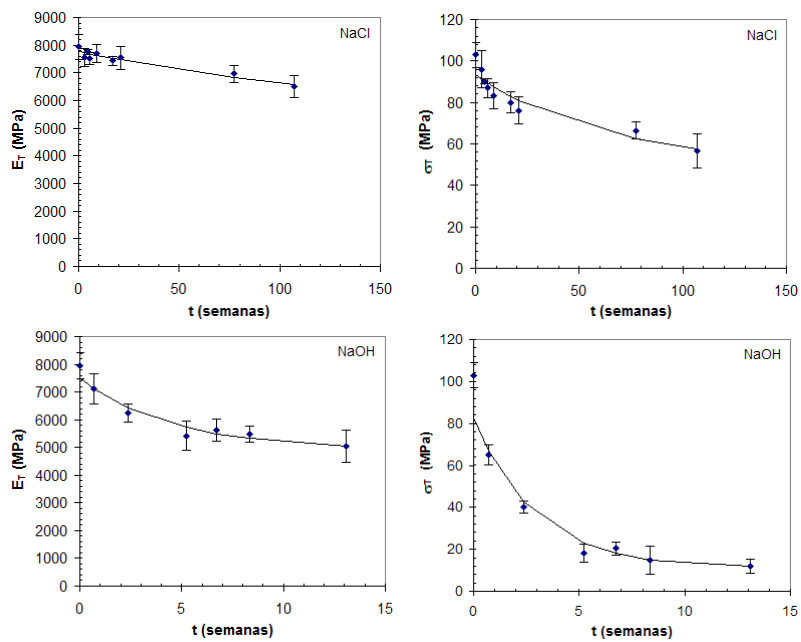


Figura V.20. Módulo de elasticidad y resistencia a tracción de compuestos UPMAT.

La evolución del comportamiento a **tracción** para los compuestos con matriz **viniléster** y los diferentes refuerzos se muestran en la Figura V.21, Figura V.22 y Figura V.23.

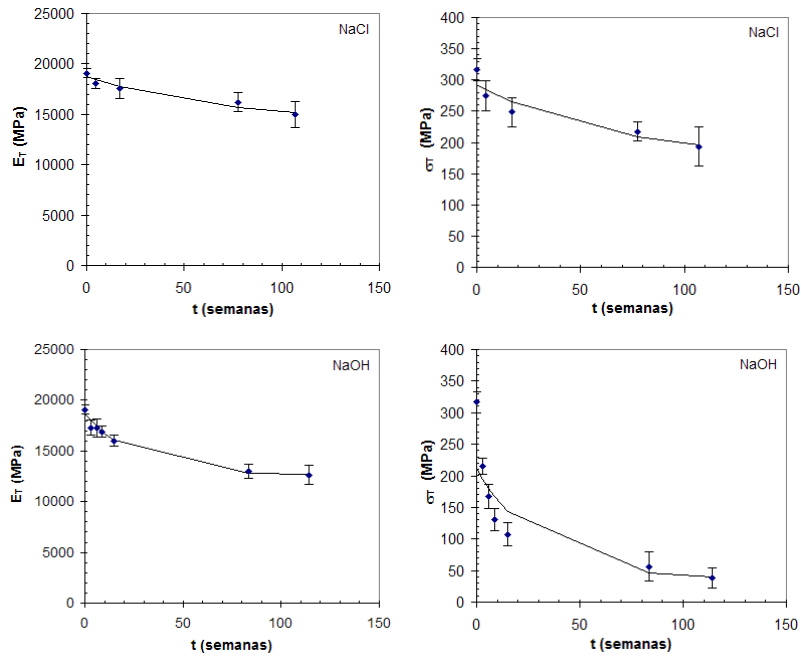
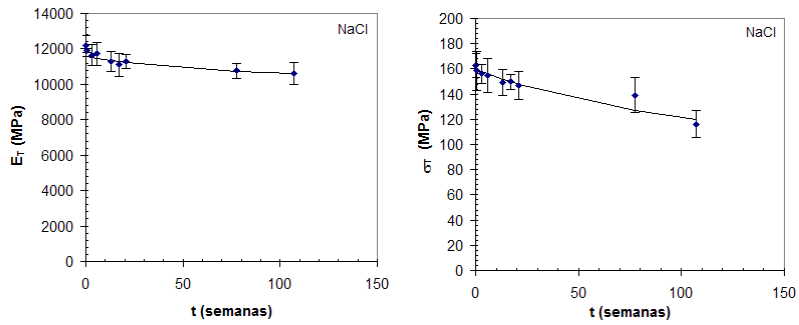


Figura V.21. Módulo de elasticidad y resistencia a tracción de compuestos VETF.



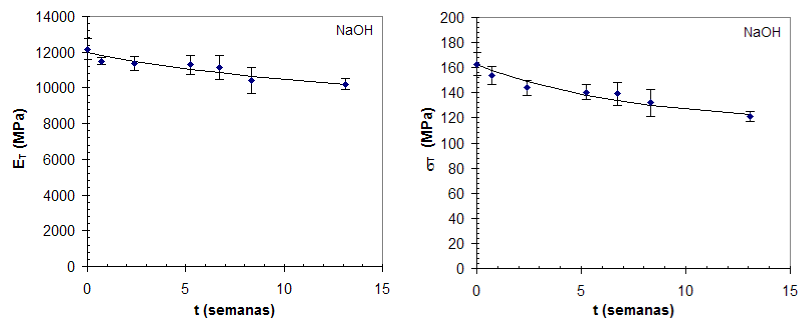


Figura V.22. Módulo de elasticidad y resistencia a tracción de compuestos VEMX.

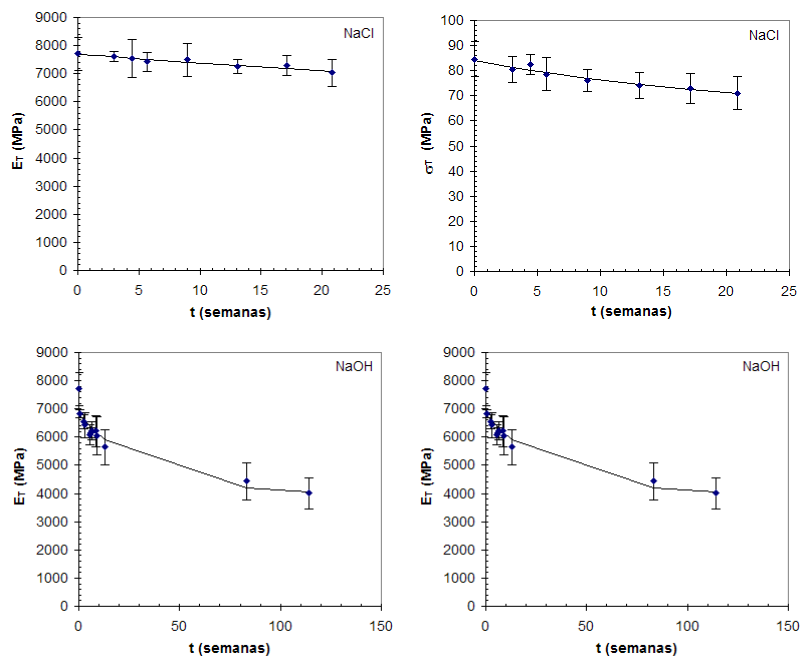


Figura V.23. Módulo de elasticidad y resistencia a tracción de compuestos VEMAT.

En tracción también se evidencian cambios irreversibles en las propiedades del material con el tiempo de exposición, donde mayores tiempos de inmersión producen mayores pérdidas de indicadores mecánicos. La

tendencia obtenida en función del tiempo es similar a la obtenida por [Chu 2004] en compuestos de VE pultruidos expuestos en agua y disolución alcalina de pH= 11.5 simulando el ambiente en contacto con el hormigón. A continuación se analiza la influencia en el efecto de la degradación de las variables: refuerzo, disolución y resina.

El comportamiento con el tiempo de exposición de los distintos compuestos según la **disposición del refuerzo**, se muestra para NaCl y NaOH, Figura V.24 y Figura V.25 respectivamente.

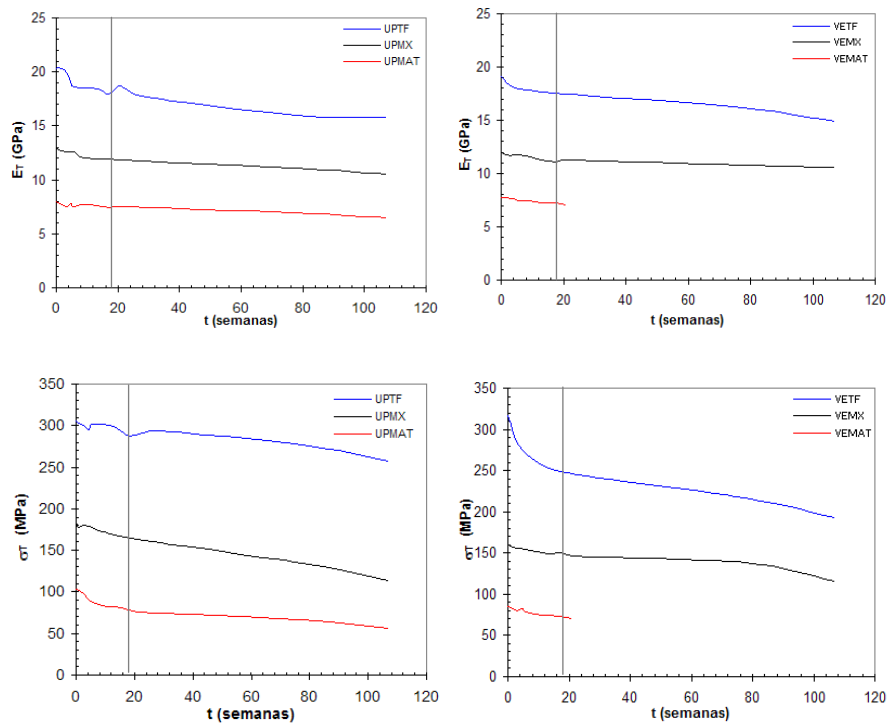


Figura V.24. Influencia del refuerzo en las propiedades de tracción de compuestos en NaCl.

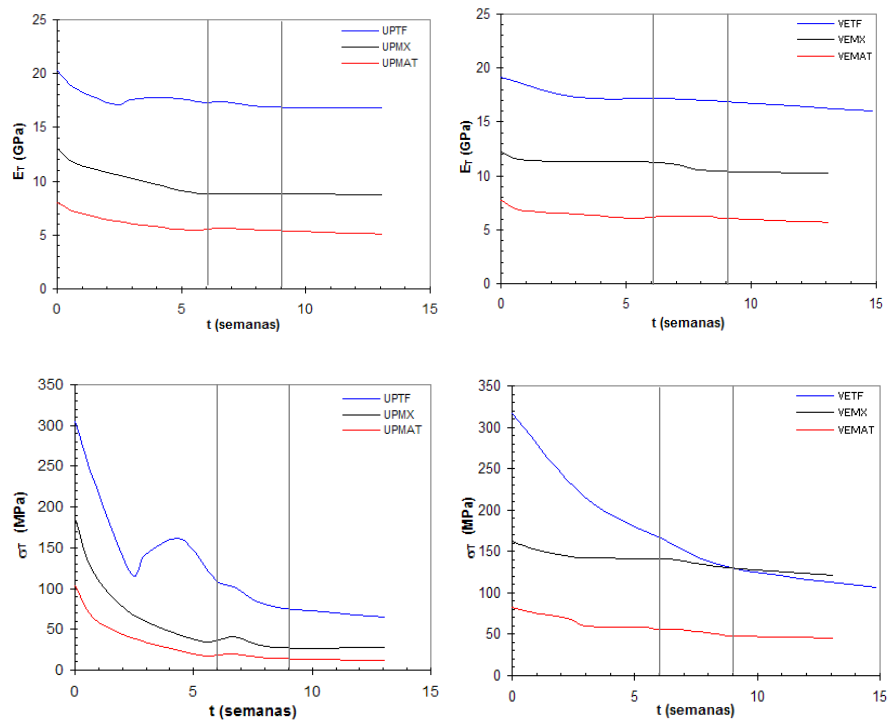


Figura V.25. Influencia del refuerzo en las propiedades de tracción de compuestos en NaOH.

De forma análoga a lo obtenido en flexión al considerar la influencia de la disposición del refuerzo, son los compuestos reforzados con **TF** los que presentan **mejores propiedades** mecánicas, el comportamiento intermedio lo presentan los de **MX**, y con **menores propiedades** los de **MAT**. Las mejores propiedades mostradas por los compuestos con disposiciones de fibras ordenadas, TF y MX, se basan en la orientación de las fibras en la dirección de los esfuerzos. De esta forma la influencia del refuerzo en el efecto de la degradación por tracción confirma lo obtenido en flexión.

El **nivel de agresividad** de las **disoluciones** para compuestos de ambas resinas se puede observar en la Figura V.26 y Figura V.27 para refuerzos TF y MAT.

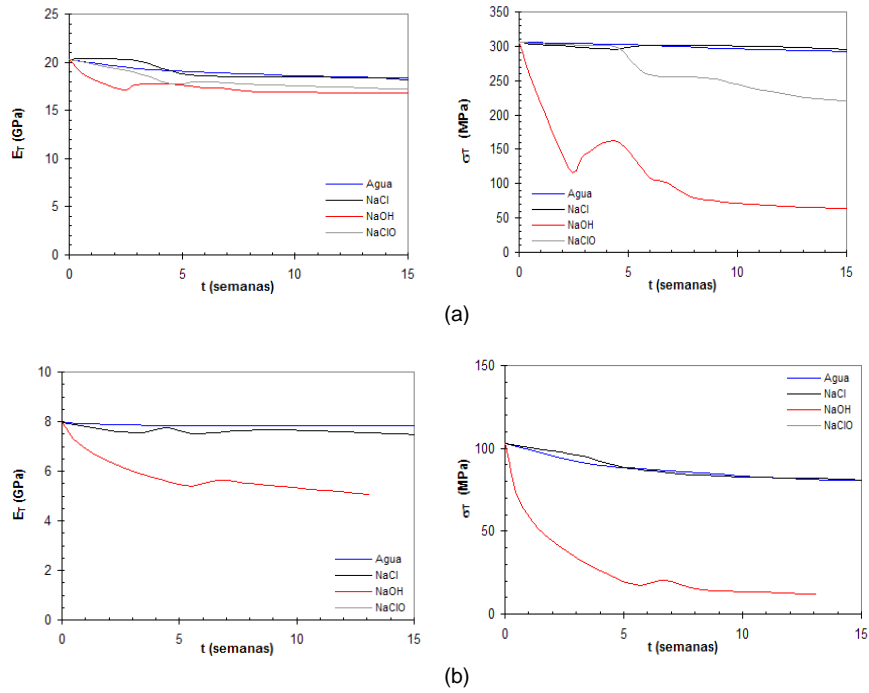
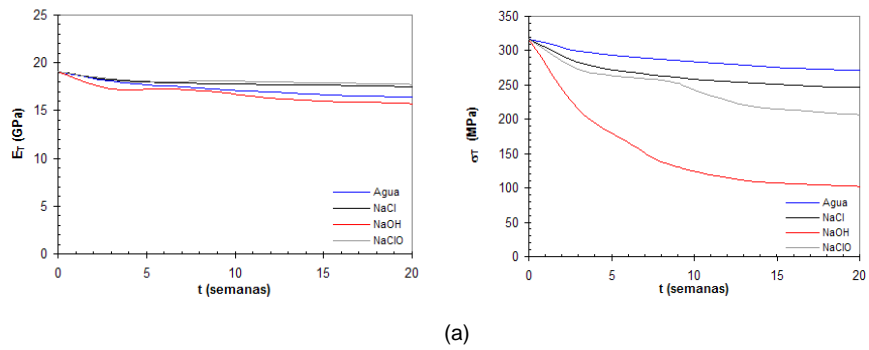
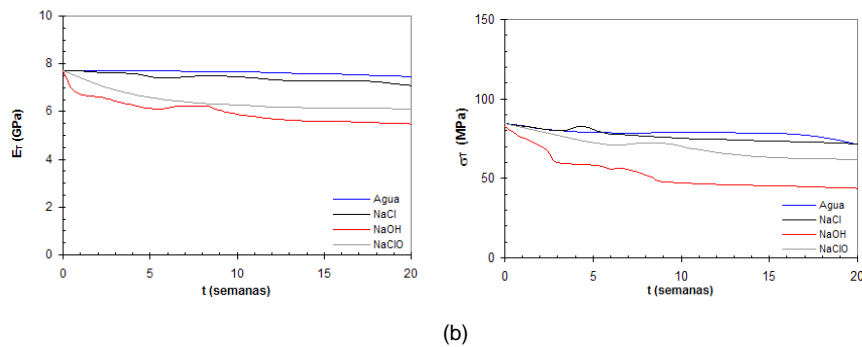


Figura V.26. Nivel de agresividad de las disoluciones a partir de las propiedades de tracción:

(a) UPTF y (b) UPMAT.





(b)
Figura V.27. Nivel de agresividad de las disoluciones a partir de las propiedades de tracción:
 (a) VETF y (b) VEMAT.

Entendiendo que los medios más agresivos son aquellos que producen sobre los compuestos una mayor pérdida de propiedades, o lo que es lo mismo una caída más importante en los indicadores mecánicos analizados. Las disoluciones neutras, **agua** y **NaCl**, producen un **deterioro similar** sobre los compuestos tal y como muestran la Figura V.26 y Figura V.27, además la pérdida de indicadores causada producto de la exposición es claramente **inferior a** la de **medios** con carácter **alcalino**. Siendo el **NaOH** el que se manifiesta como la disolución **más agresiva**, tal y como reflejan las figuras anteriores. Confirmando lo obtenido a partir de los ensayos de flexión.

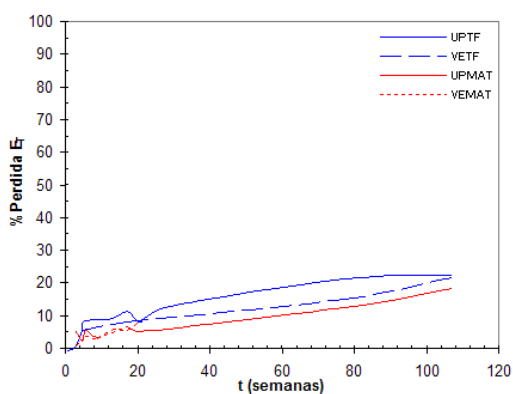
Del mismo modo que en el análisis del comportamiento a flexión, el comportamiento con el tiempo de exposición permite diferenciar claramente dos zonas (caída pronunciada y tendencia asintótica). Dos tendencias diferentes atendiendo al periodo de inmersión implicado, diferenciando de este modo entre tiempos cortos y largos de exposición, lo que permite establecer un tiempo que marque la diferente tendencia frente a la degradación. Siendo los medios más agresivos, en este caso, las disoluciones con carácter alcalino las que presentan un tiempo más corto

donde tiene lugar la caída de indicadores de mayor importancia y fundamentalmente en NaOH, que presenta tiempos inferiores. Las dos zonas de comportamiento diferenciadas en la tendencia con el tiempo de exposición, aparecen indicadas en la Figura V.24 y Figura V.25. Los tiempos intermedios (expresados en semanas) se muestran en la Tabla V.5.

Tabla V.5. Tiempo intermedio en tracción.

Medio	UPTF	UPMX	UPMAT	VETF	VEMX	VEMAT
Agua	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
NaCl	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
NaOH	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9
NaClO	6.0-8.9	8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	8.9	6.0-8.9

Para analizar la **influencia de la resina** se muestra la Figura V.28 y Figura V.29 para compuestos expuesto a NaCl y NaOH.



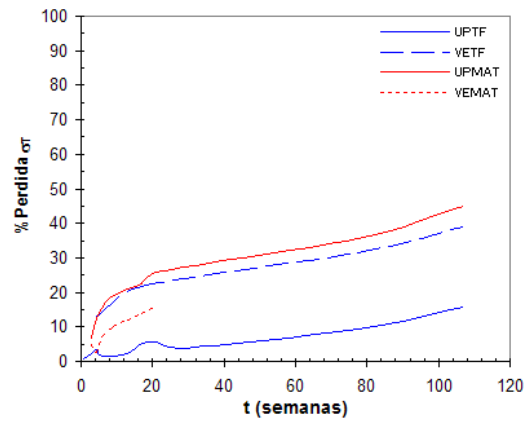


Figura V.28. Influencia de la resina en NaCl en las propiedades de tracción.

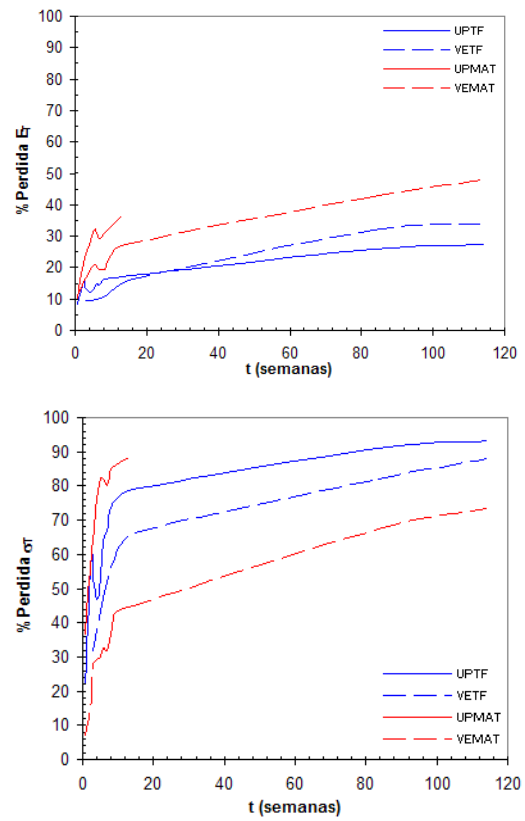


Figura V.29. Influencia de la resina en NaOH en las propiedades de tracción.

En general, se tiene que la respuesta frente a la degradación a tracción de compuestos con resina **VE** es **mejor** que para sus homólogos de UP, poniendo de manifiesto que es una resina menos susceptible a la degradación al presentar menores pérdidas de indicadores mecánicos por exposición por inmersión a disoluciones acuosas con el tiempo de exposición. Esto confirma la influencia presentada por la resina obtenida previamente en flexión. Además de constatar que las pérdidas en rigidez son inferiores a las de resistencia, denotando que los compuestos son menos sensibles a la variación en valores del módulo, resistencia a la deformación elástica, que a la resistencia del compuesto.

Este hecho es más evidente en los medios con mayor agresividad, por ejemplo en NaOH, donde las pérdidas en resistencia son al menos dos veces las registradas en módulo, tal y como muestra la Figura V.29.

Las pérdidas de resistencia en NaOH para tiempos cortos (en el entorno de 10 semanas) son superiores, entre un 20-30%, a las citadas para compuestos pultruidos de VE con fibra de vidrio en agua y disolución alcalina [Chu 2004], debido a la mayor calidad de los compuestos por el método de obtención empleado, pultrusión, lo que reduce la susceptibilidad a la degradación por el método de fabricación utilizado.

Analizado el efecto de las variables a partir de los resultados a flexión y tracción en función del tiempo, se analizan ahora **conjuntamente flexión y tracción** para determinar los indicadores mecánicos más afectados por la degradación, estos resultados se presentan en la Figura V.30 y Figura V.31 para compuestos en NaCl de UP y VE respectivamente.

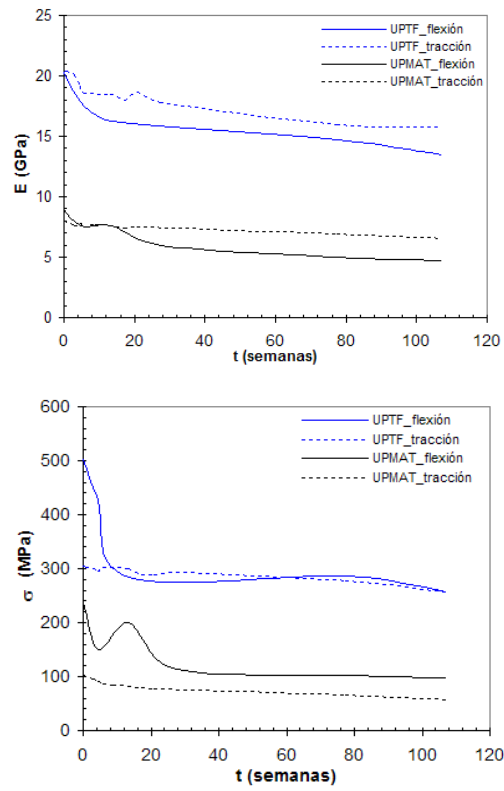
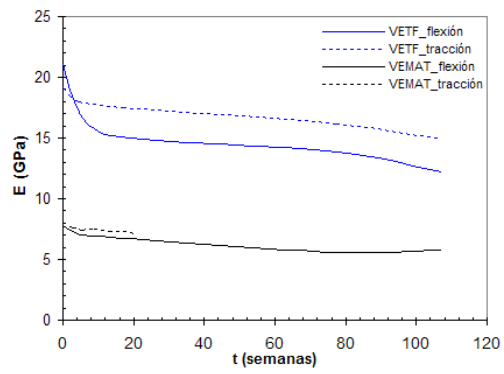


Figura V.30. Comportamiento de flexión y tracción en compuestos de poliéster en NaCl.



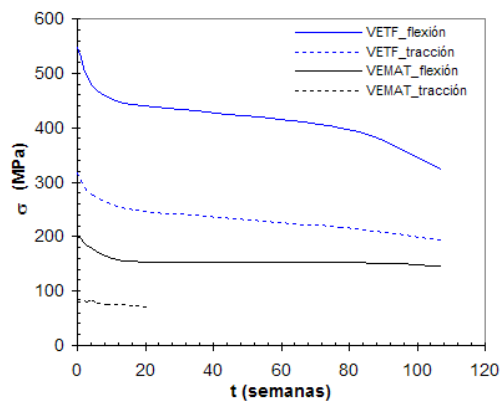


Figura V.31. Comportamiento de flexión y tracción en compuestos de viniléster en NaCl.

De forma similar para NaOH se muestra la Figura V.32 y Figura V.33.

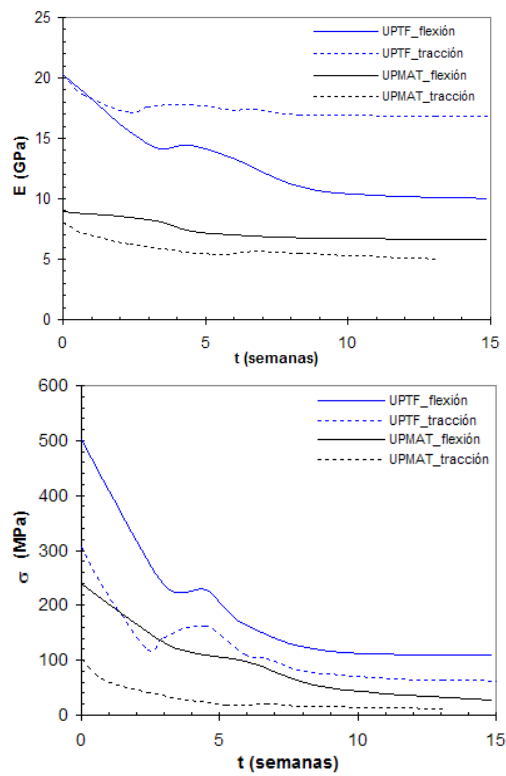


Figura V.32. Comportamiento de flexión y tracción en compuestos de poliéster en NaOH.

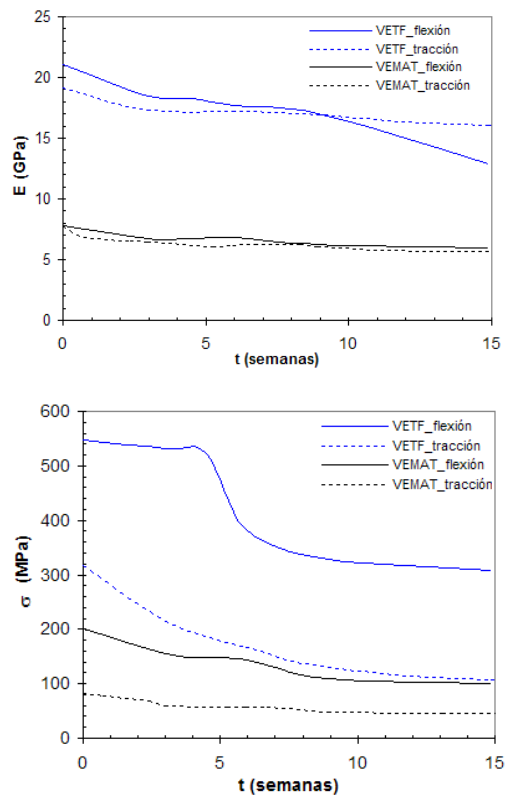


Figura V.33. Comportamiento de flexión y tracción en compuestos de viniléster en NaOH.

Con el comportamiento obtenido, se tiene que la respuesta a **flexión** es **más sensible** al efecto de la **degradación** que la tracción. Tal y como se puede observar en las Figuras V.30-V.33, debido a que en los indicadores de flexión se producen mayores pérdidas con el tiempo de exposición que en los de tracción.

De acuerdo con [Sonowala 1996a, Sonowala 1996b] la resistencia a tracción está relacionada con la medida de la integridad de las fibras, ya que son las principales responsables de soportar las cargas a tracción, asimismo revela la extensión del nivel de desunión en la interfase fibra-matriz por la entrada y acumulación de líquido en el compuesto. De otro lado, la resistencia a flexión es más sensible a los cambios superficiales que la tracción, como por ejemplo la plastificación de la resina.

De este modo, los resultados muestran que los cambios superficiales van a tener mucha importancia en el comportamiento de los compuestos en función del tiempo, como refleja la mayor sensibilidad a la degradación presentada por **resistencia a flexión** comparada con la de tracción.

Siendo lógico que la resistencia a flexión sea la más afectada por la degradación debido a que está relacionado con aspectos superficiales [Sonowala 1996b], y por tanto con la primera zona afectada por la degradación sirviendo esta de puerta de entrada a la degradación de otros componentes del compuesto. Aunque no hay que olvidar que también se producen pérdidas de resistencia a tracción, lo que nos indica que el material no sólo se ve afectado por los cambios a nivel de superficie y sobre la resina sino que también se van a producir cambios en el interior del material, y que afectarán a al resto de componentes del compuesto, como es a la integridad de la fibra y la unión en la interfase, siendo los efectos más evidentes cuanto mayor sea la agresividad del medio de exposición.

La caracterización mecánica de los compuestos se complementa con el comportamiento a impacto, mediante la resistencia a impacto y los valores de dureza (Barcol) para las disoluciones consideradas como representativas en flexión y tracción, NaCl y NaOH. La evolución de la **resistencia a impacto Charpy y dureza Barcol** para los compuestos con matriz

poliéster y los diferentes refuerzos se muestran en la Figura V.34, Figura V.35 y Figura V.36.

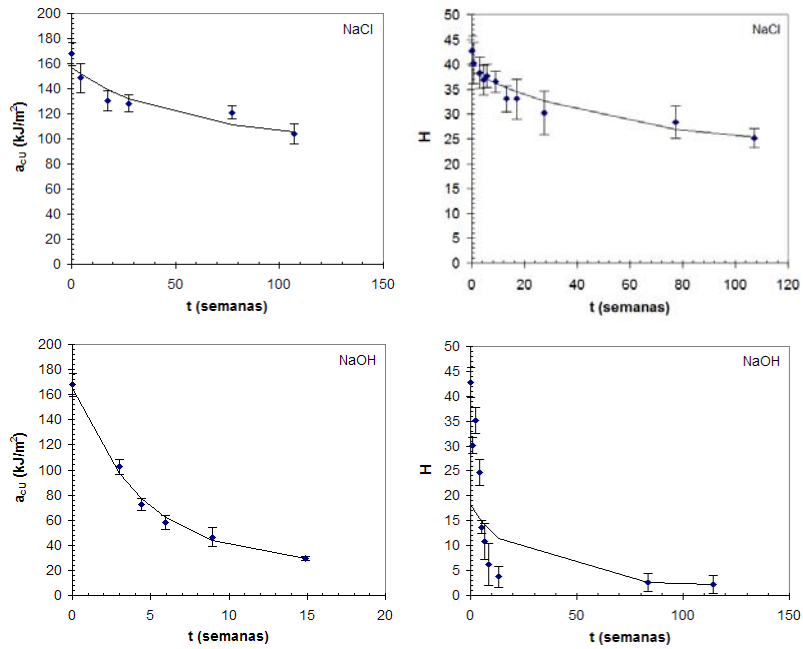
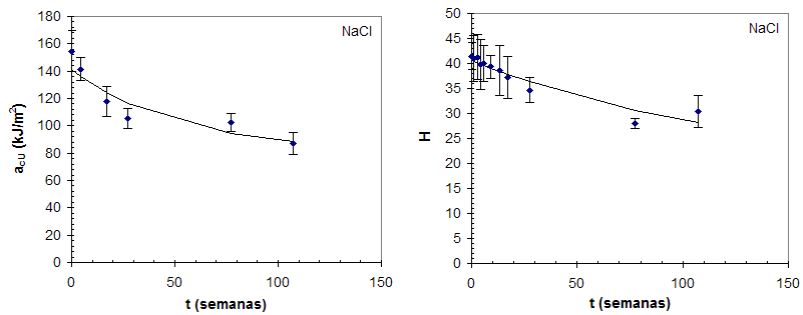


Figura V.34. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPTF.



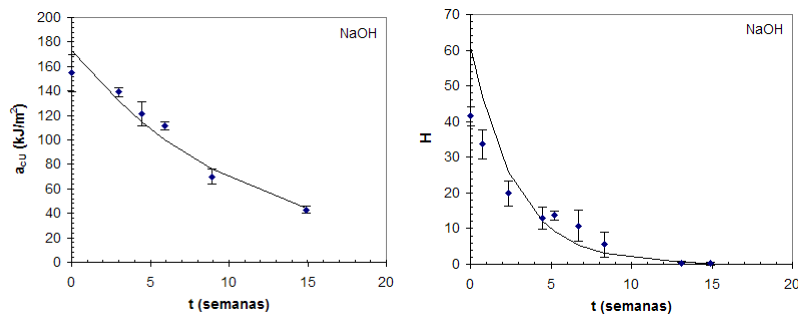


Figura V.35. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPMX.

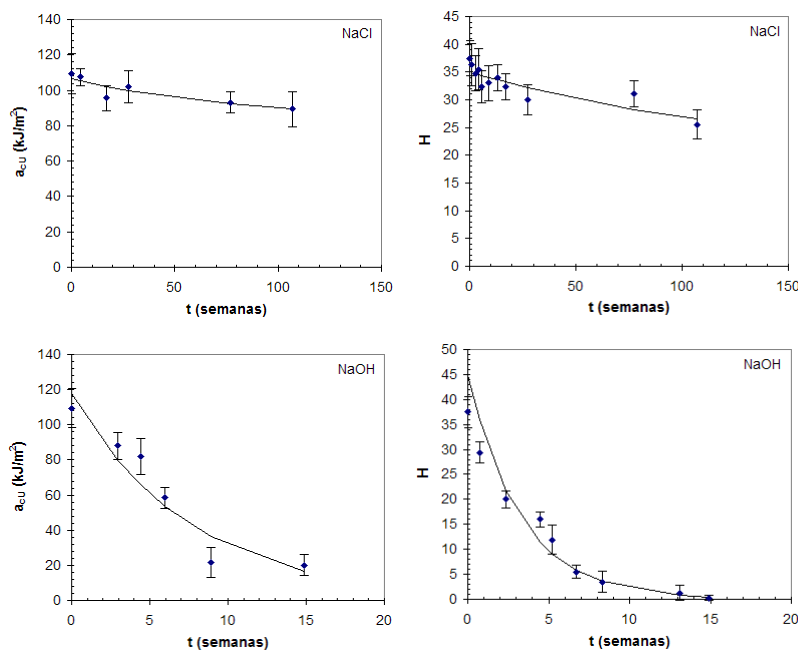


Figura V.36. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPMAT.

La evolución de la **resistencia a impacto Charpy** y **dureza Barcol** para los compuestos con matriz **viniléster** y los diferentes refuerzos se muestran en la Figura V.37, Figura V.38 y Figura V.39.

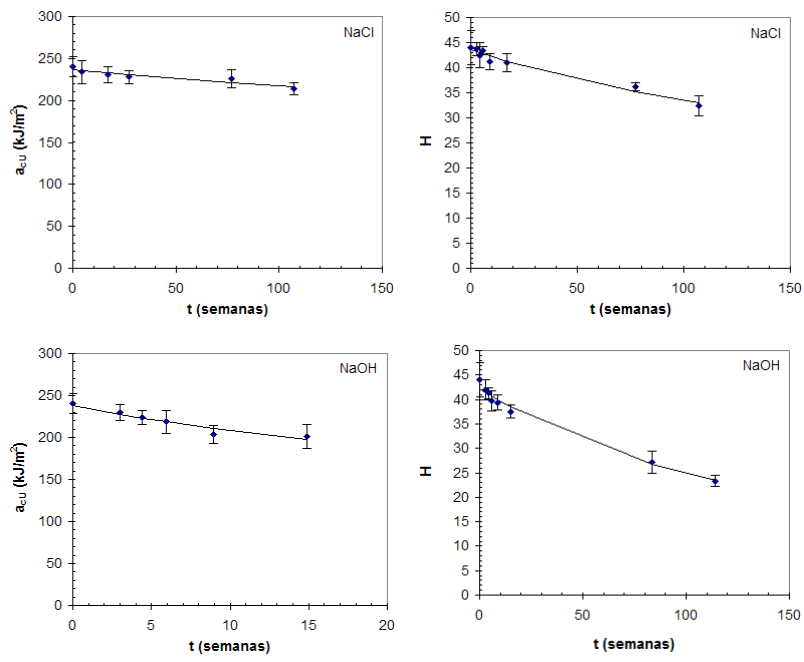
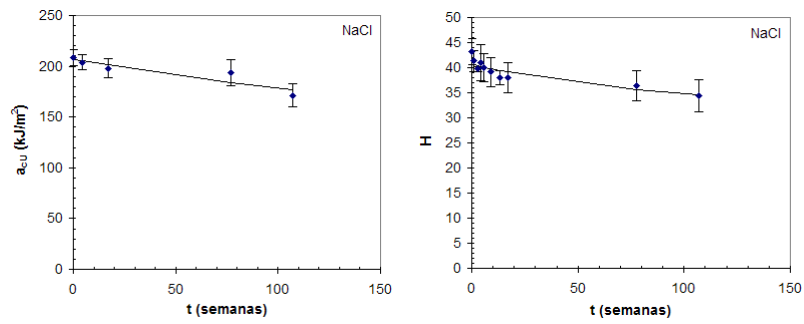


Figura V.37. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VETF.



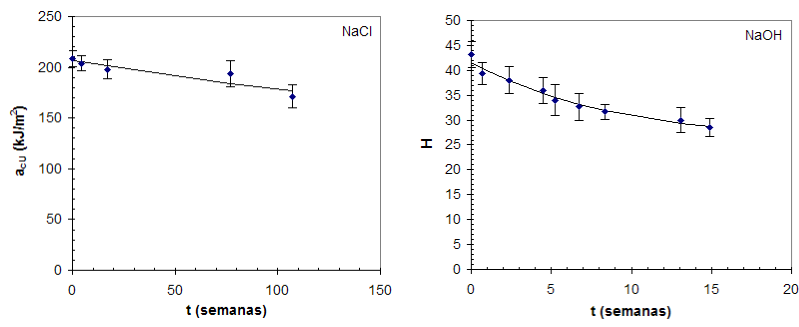


Figura V.38. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMX.

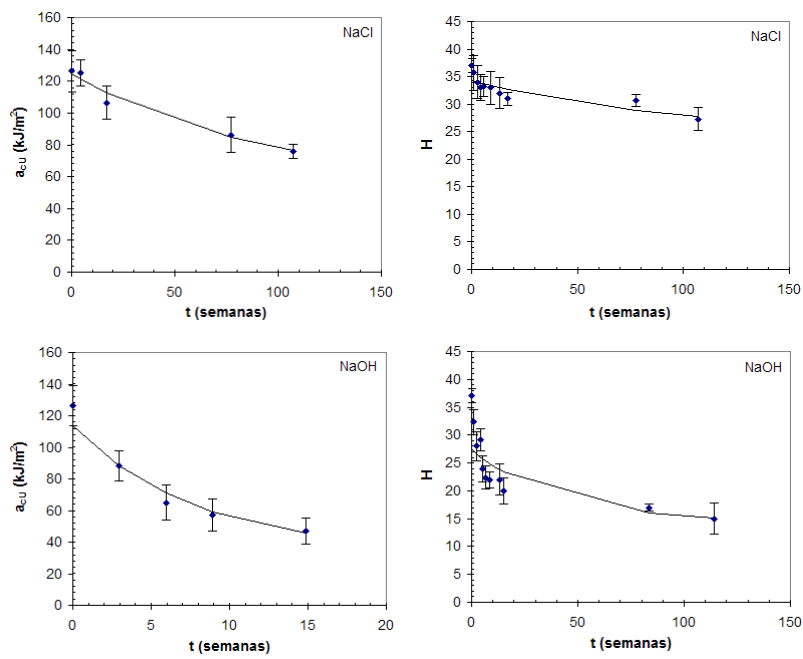


Figura V.39. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMAT.

El efecto de la degradación, no sólo es visible en flexión y tracción, sino también en la respuesta a impacto y dureza como muestran las figuras anteriores, donde la pérdida de indicadores mecánicos también es creciente con el tiempo de exposición.

La respuesta con el tiempo de exposición de los compuestos en función de la **disposición de refuerzo** utilizada, se muestra para NaCl y NaOH en Figura V.40 y Figura V.41 respectivamente.

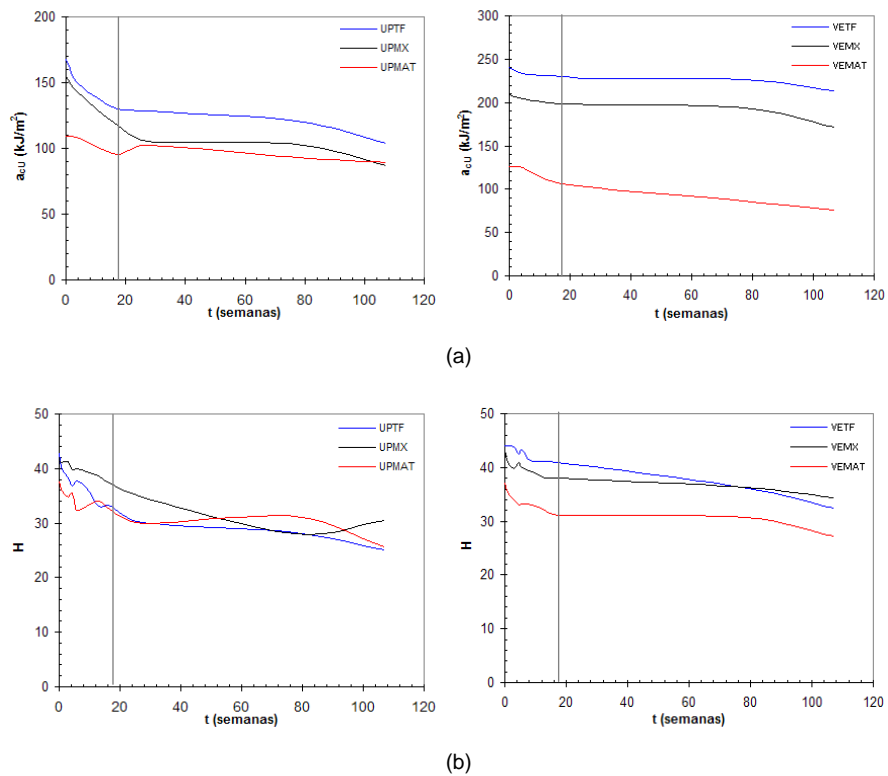


Figura V.40. Influencia del refuerzo en compuestos expuestos a NaCl: (a) resistencia a impacto (b) dureza.

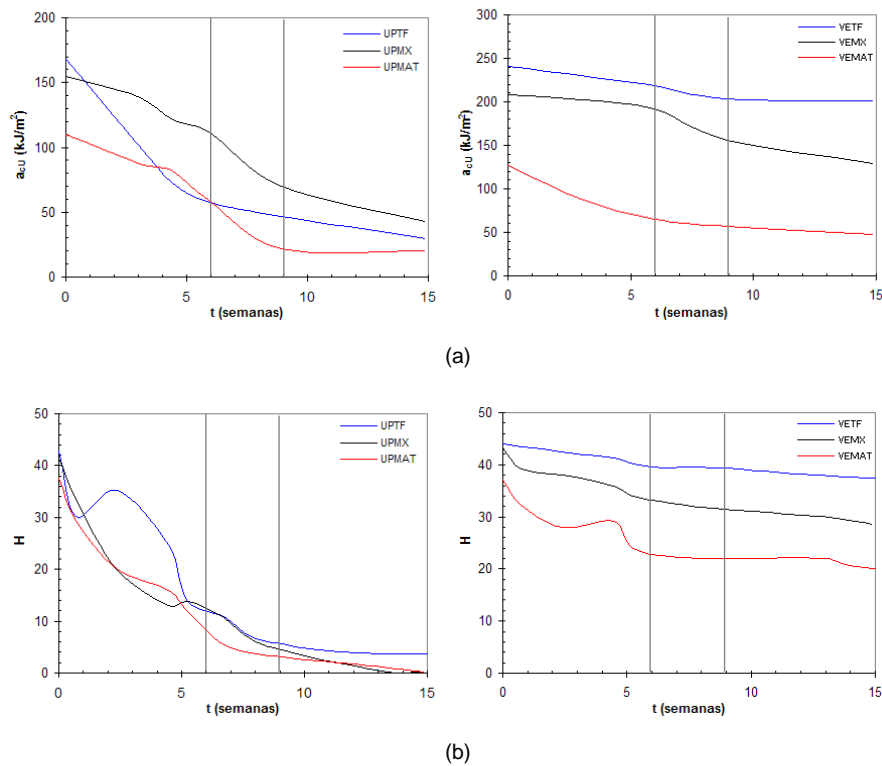


Figura V.41. Influencia del refuerzo en compuestos expuestos a NaOH: (a) resistencia a impacto (b) dureza.

La resistencia a impacto Charpy y dureza Barcol según el tipo de refuerzo utilizado, Figura V.40 y Figura V.41, muestra que las **mejores** propiedades se obtienen con refuerzos tipo **TF**. El **MAT** es el que presenta las **menores** propiedades mecánicas. Por último, el MX tiene propiedades similares al TF o comprendidas entre TF y MAT. Esto confirma los diferentes rangos de propiedades obtenidos previamente en flexión y tracción en función del tipo de refuerzo presente en el compuesto.

El nivel de **agresividad** de las **disoluciones** de estos indicadores se analiza a partir de la Figura V.42 y Figura V.43, para refuerzos TF y MAT como representativos del comportamiento obtenido.

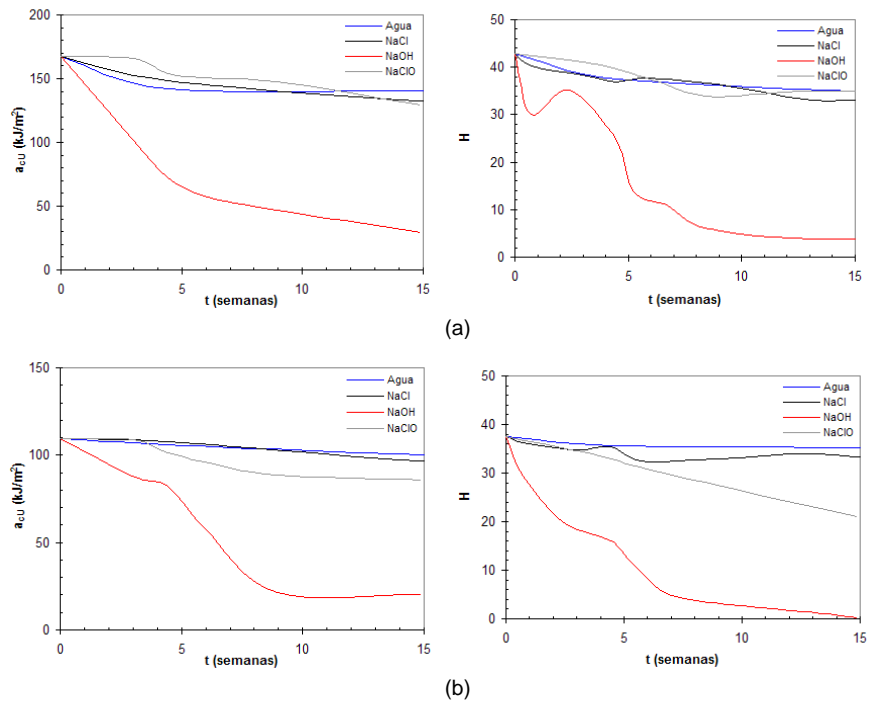
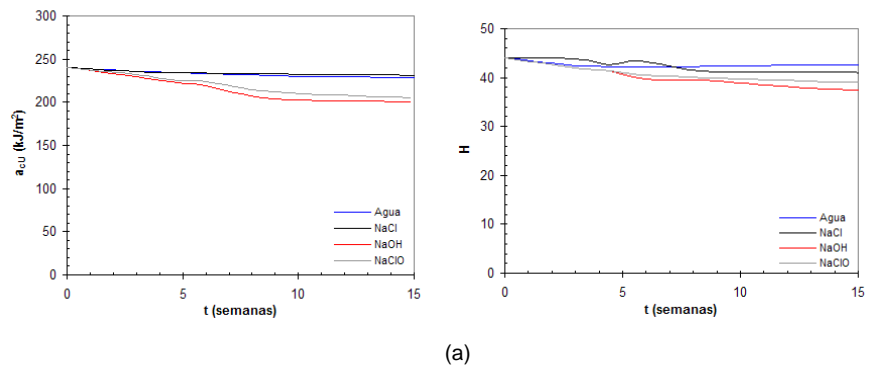


Figura V.42. Nivel de agresividad de las disoluciones a partir de la resistencia a impacto y dureza: (a) UPTF y (b) UPMAT.



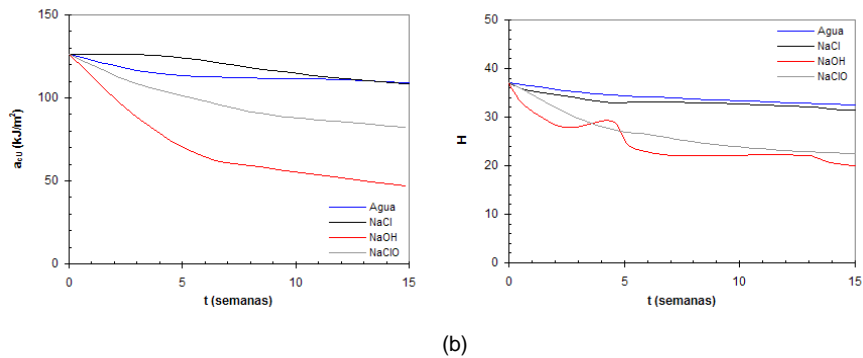
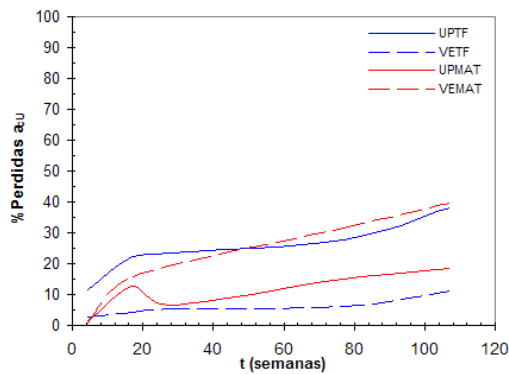


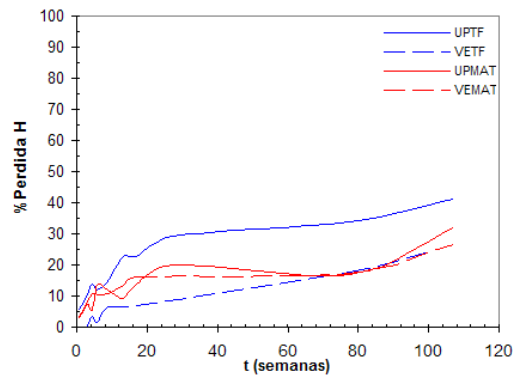
Figura V.43. Nivel de agresividad de las disoluciones a partir de la resistencia a impacto y dureza: (a) VETF y (b) VEMAT.

Para estas propiedades, de nuevo los medios **más agresivos** son los **alcalinos**, basado en que producen mayores pérdidas de propiedades, con el NaOH como medio más agresivo seguido del NaClO. De otro lado están los medios neutros, agua y NaCl, con una agresividad sobre los compuestos similar entre ellos y claramente inferior a la presentada por los medios alcalinos.

En la Figura V.44 y Figura V.45 se analiza la **influencia de la resina** para compuestos expuestos a NaCl y NaOH.

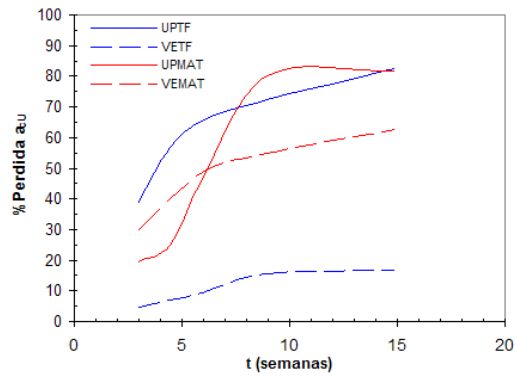


(a)



(b)

Figura V.44. Influencia de la resina en NaCl en: (a) resistencia a impacto y (b) dureza.



(a)

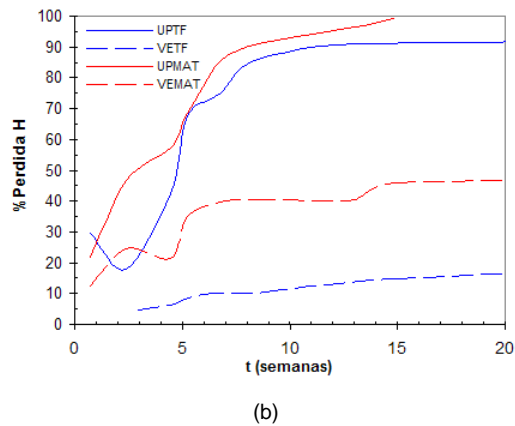


Figura V.45. Influencia de la resina en NaOH en: (a) resistencia a impacto y (b) dureza.

Como se mencionó anteriormente el NaOH es el que producirá sobre los compuestos un mayor deterioro al ser una disolución más agresiva para estos materiales, sobre todo en UP, donde para tiempos superiores a 10 semanas las pérdidas registradas superan el 70-80% en resistencia a impacto y el 85-90% en valores de dureza, siendo estas pérdidas del mismo orden de magnitud a las registradas en valores de resistencia a flexión y tracción. En el caso de los compuestos de VE las pérdidas son más moderadas, para tiempos superiores a 10 semanas con refuerzo TF se tienen pérdidas superiores al 15 y 10% en resistencia a impacto y dureza respectivamente, mientras que en el MAT estos valores son mucho más importantes, del 55% (impacto) y 40% (dureza). Para la disolución NaCl las pérdidas que registran los compuestos son mucho menores que en el caso de NaOH. Para los compuestos de UP serán superiores al 10-20% y al 15-25% en resistencia a impacto y dureza respectivamente. En los compuestos de VE, las pérdidas son inferiores a las registradas en UP, 5-15% (impacto) y 7-15% (dureza).

De ahí que los compuestos con resina **VE** presenten una **mejor respuesta** frente a la degradación por inmersión en disoluciones acuosas, debido a que las pérdidas de propiedades registradas son menores.

Las dos zonas de comportamiento de las propiedades mecánicas con el tiempo de exposición, aparecen indicadas en la Figura V.40 y Figura V.41. Estos tiempos (expresados en semanas) se recogen en la Tabla V.6.

Tabla V.6. Tiempo intermedio en resistencia a impacto y dureza.

Medio	UPTF	UPMX	UPMAT	VETF	VEMX	VEMAT
Agua	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
NaCl	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
NaOH	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9
NaClO	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9	6.0-8.9

Los tiempos establecidos entre las dos zonas de comportamiento son similares en todos los ensayos de caracterización realizados, lo que marca que las **propiedades mecánicas** presentan una **tendencia similar con el tiempo de exposición**. Además, los medios que producen una degradación más severa (NaOH y NaClO) son los que presentan tiempos inferiores, debido a que el mayor deterioro del compuesto lo producen en periodos más cortos de exposición.

1.3. MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO

A la vista de la evolución general de las propiedades mecánicas con el tiempo se diferencian dos zonas con comportamiento diferente con el tiempo de exposición: la primera para tiempos cortos de exposición y la segunda cuando los periodos de inmersión son prolongados. Los tiempos que diferencian estas dos zonas para cada uno de los ensayos de caracterización mecánica se muestran en la Tabla V.4, Tabla V.5 y Tabla V.6.

En la primera zona los compuestos sufren un deterioro importante, que se pone de manifiesto por la mayor pérdida de propiedades mecánicas producida por la degradación. Una segunda zona para tiempos superiores en la que se producen menores pérdidas, y donde las propiedades tienden hacia un valor asintótico.

El análisis de los resultados nos permite modelizar el comportamiento mecánico con el tiempo de exposición, de los compuestos realizados con UP y VE, de acuerdo con un **modelo exponencial decreciente**, de acuerdo con la tendencias referenciadas [Sonowala 1996a, Van de Velde 2001, Kootsookos 2004b] no habiendo encontrado en éstos modelos predictivos de la respuesta final del compuesto.

El modelo predictivo que se propone para los resultados experimentales se ajusta a un modelo exponencial decreciente, cuya expresión general se muestra en la expresión V.1:

$$y = A + B \cdot e^{(k \cdot x)} \quad (V.1)$$

Para obtener los parámetros del modelo se ha linealizado la expresión, de la forma:

$$\ln (y-A) = \ln (B) + (k \cdot x) \quad (V.2)$$

Donde:

y = propiedad mecánica

x = tiempo de exposición

A = valor asintótico de la propiedad para tiempos largos de exposición

B = pérdida de propiedad, obtenida a partir de la ordenada en el origen,

k = constante de decrecimiento (velocidad de deterioro de la propiedad mecánica), obtenida a partir de la pendiente.

De igual manera, para las propiedades módulo de elasticidad y tensión de los ensayos de flexión y tracción las expresiones de ajuste quedan de la siguiente forma:

$$E = E_r + E_p \cdot e^{(k \cdot x)} \quad (V.3)$$

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_p \cdot e^{(k \cdot x)} \quad (V.4)$$

Para la resistencia a impacto Charpy y la dureza Barcol, el ajuste también se realiza según un modelo exponencial decreciente de acuerdo con las expresiones V.6 y V.7 para impacto y dureza respectivamente.

$$a_{cU} = I_r + I_p \cdot e^{(k \cdot x)} \quad (V.5)$$

$$H = H_r + H_p \cdot e^{(k \cdot x)} \quad (V.6)$$

Los resultados del ajuste del **modelo exponencial** para el comportamiento mecánico a **flexión** en función del tiempo en compuestos de **UP** se muestra en las Tablas V.7-V.12.

Tabla V.7. Compuestos UPTF: módulo de elasticidad a flexión modelo exponencial.

Medio	E_r (Mpa)	E_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R^2
Agua	13000	4789	-0,0430	0,842
NaCl	12529	6178	-0,0167	0,922
NaOH	9596	10994	-0,2219	0,970
NaClO	11838	9148	-0,1651	0,979

Tabla V.8. Compuestos UPTF: resistencia a flexión modelo exponencial.

Medio	σ_r (Mpa)	σ_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R^2
Agua	306	141	-0,0442	0,983
NaCl	255	160	-0,0381	0,772
NaOH	95	305	-0,2283	0,901
NaClO	0	538	-0,0868	0,983

Tabla V.9. Compuestos UPMX: módulo de elasticidad a flexión modelo exponencial.

Medio	E_r (Mpa)	E_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R^2
Agua	3643	10485	-0,0086	0,902
NaCl	3013	11597	-0,0079	0,965
NaOH	0	16305	-0,0380	0,915
NaClO	0	15224	-0,0223	0,891

Tabla V.10. Compuestos UPMX: resistencia a flexión modelo exponencial.

Medio	σ_r (Mpa)	σ_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R^2
Agua	183	284	-0,0148	0,889
NaCl	202	251	-0,0163	0,977
NaOH	0	452	-0,1353	0,881
NaClO	187	277	-0,0613	0,941

Tabla V.11. Compuestos UPMAT: módulo de elasticidad a flexión modelo exponencial.

Medio	E_r (Mpa)	E_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R^2
Agua	4897	2670	-0,0414	0,979
NaCl	4397	3842	-0,0236	0,978
NaOH	6635	2411	-0,2832	0,964
NaClO	4015	5167	-0,1148	0,908

Tabla V.12. Compuestos UPMAT: resistencia a flexión modelo exponencial.

Medio	σ_r (Mpa)	σ_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R^2
Agua	126	91	-0,0362	0,956
NaCl	97	102	-0,0429	0,942
NaOH	15	225	-0,1949	0,992
NaClO	83	165	-0,1419	0,981

En las Tablas V.13-V.18 se muestran los resultados del ajuste del **modelo exponencial** para **flexión** en compuestos de **VE**:

Tabla V.13. Compuestos VETF: módulo de elasticidad a flexión modelo exponencial.

Medio	E_r (Mpa)	E_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R^2
Agua	12284	5298	-0,0162	0,741
NaCl	8352	9803	-0,0086	0,834
NaOH	0	21019	-0,0307	0,952
NaClO	0	20904	-0,0323	0,837

Tabla V.14. Compuestos VETF: resistencia a flexión modelo exponencial.

Medio	σ_r (Mpa)	σ_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R ²
Agua	365	143	-0,0234	0,933
NaCl	283	229	-0,0136	0,873
NaOH	235	353	-0,1143	0,861
NaClO	358	207	-0,1190	0,820

Tabla V.15. Compuestos VEMX: módulo de elasticidad a flexión modelo exponencial.

Medio	E _r (Mpa)	E _p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R ²
Agua	5959	6610	-0,0152	0,966
NaCl	8124	4259	-0,0099	0,937
NaOH	4893	8074	-0,0601	0,947
NaClO	9570	2884	-0,0956	0,955

Tabla V.16. Compuestos VEMX: resistencia a flexión modelo exponencial.

Medio	σ_r (Mpa)	σ_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R ²
Agua	316	91	-0,0187	0,905
NaCl	315	106	-0,0128	0,907
NaOH	263	219	-0,1891	0,873
NaClO	164	290	-0,0514	0,923

Tabla V.17. Compuestos VEMAT: módulo de elasticidad a flexión modelo exponencial.

Medio	E _r (Mpa)	E _p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R ²
Agua	5027	2198	-0,0194	0,880
NaCl	5048	2223	-0,0130	0,858
NaOH	5746	2011	-0,1525	0,952
NaClO	5375	2169	-0,1383	0,925

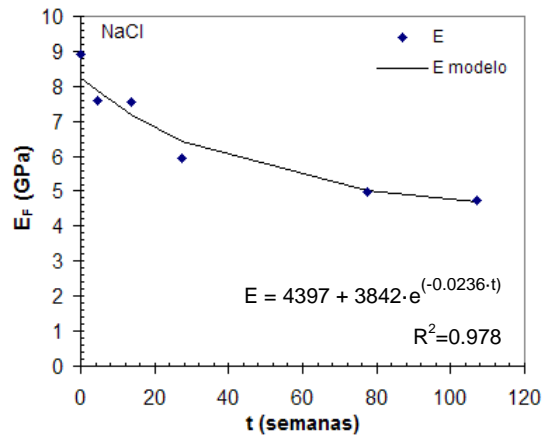
Tabla V.18. Compuestos VEMAT: resistencia a flexión modelo exponencial.

Medio	σ_r (Mpa)	σ_p (Mpa)	k (semana ⁻¹)	R ²
Agua	107	72	-0,0171	0,887
NaCl	144	35	-0,0223	0,823
NaOH	95	117	-0,1995	0,964
NaClO	137	61	-0,3043	0,855

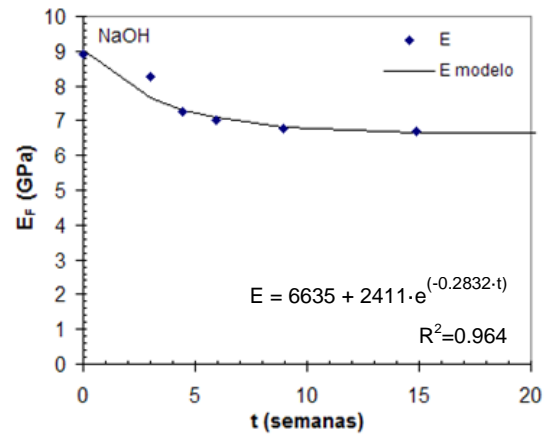
El **modelo exponencial decreciente** propuesto para el comportamiento a flexión muestra un nivel de **correlación satisfactorio** con los resultados experimentales obtenidos, tal y como reflejan los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos, con valores superiores en todos los casos al 0.80 y en general la mayoría de los valores son próximos al 0.90, para todos los compuestos y las disoluciones estudiadas, tal y como muestran las Tablas V.7-V.18.

Se considera un buen nivel de correlación entre valores experimentales y modelo predictivo propuesto, teniendo en cuenta que se trata de compuestos obtenidos por proceso de laminación manual, y donde la estimación promedio del error entre los valores reales y del modelo es inferior al 10%.

A modo de ejemplo de la buena correlación obtenida se muestra la Figura V.46 y Figura V.47.

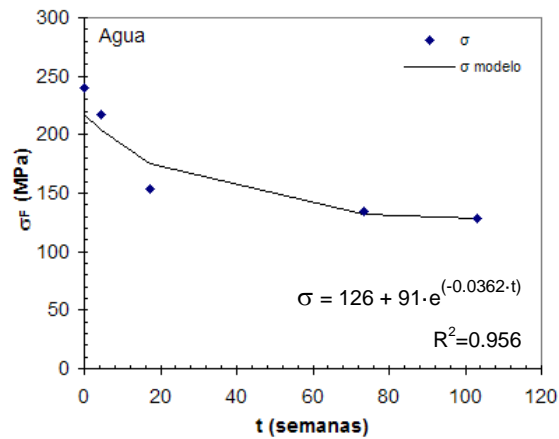


(a)

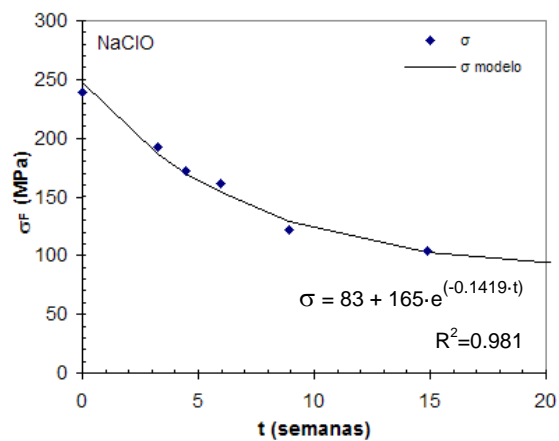


(b)

Figura V.46. Correlación de resultados experimentales de flexión (E) con el modelo propuesto para compuestos UPMAT: (a) NaCl y (b) NaOH.



(a)



(b)

Figura V.47. Correlación resultados experimentales de flexión (σ) con el modelo propuesto para compuestos UPMAT: (a) Agua y (b) NaClO.

Para discriminar el nivel de degradación producido por las disoluciones y analizar las variables, no sólo es importante considerar el valor k (constante de decrecimiento) del modelo propuesto, sino también el valor B , que corresponde con las pérdidas en la propiedad respecto al valor del material en origen. De este modo, el producto de estos dos parámetros nos permite

definir un **indicador de pérdidas ($E_p \cdot k$ ó $\sigma_p \cdot k$)**, que recoge las pérdidas de una propiedad por unidad de tiempo, es decir estar relacionado con la velocidad del proceso de degradación. Este indicador nos permitirá diferenciar la agresividad manifestada por las disoluciones, la influencia del refuerzo y de la matriz empleada.

La Figura V.48 y Figura V.49 muestran los resultados de flexión de este indicador para las disoluciones neutras y básicas respectivamente.

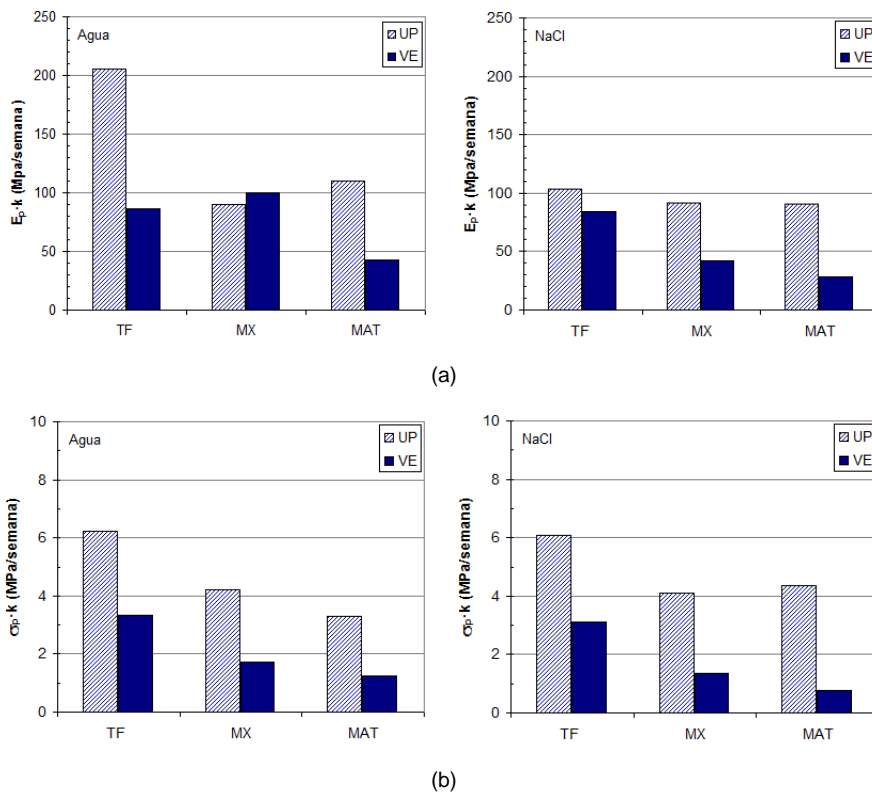


Figura V.48. Indicador de pérdidas para compuestos inmersos en agua y NaCl: (a) módulo y (b) tensión.

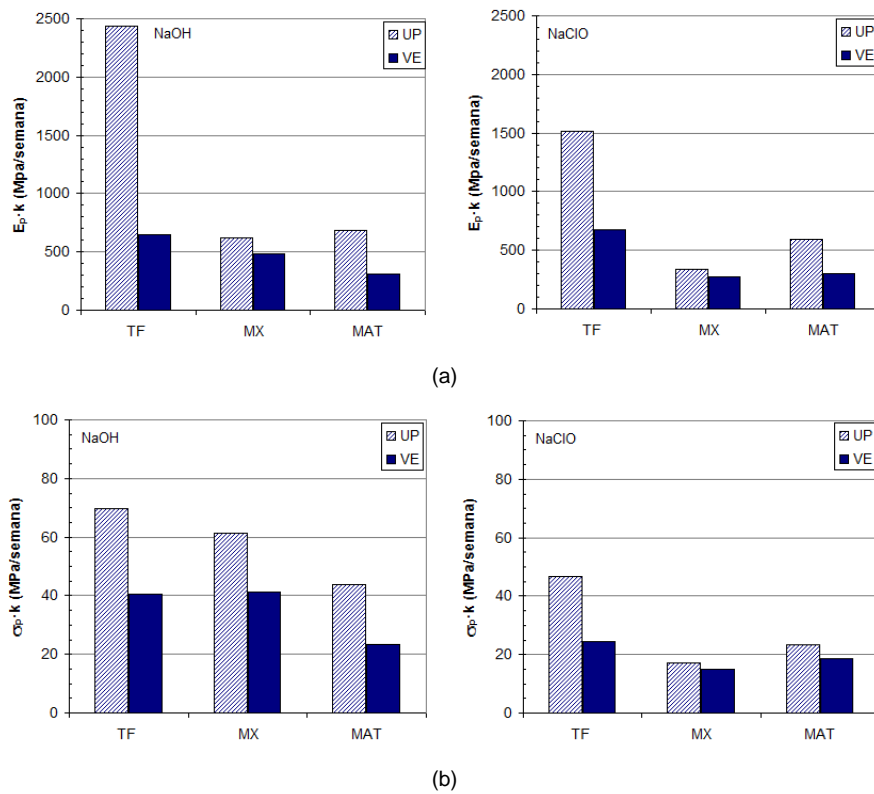


Figura V.49. Indicador de pérdidas para compuestos inmersos en NaOH y NaClO: (a) módulo y (b) tensión.

Atendiendo a la **disposición del refuerzo**, los compuestos reforzados con **TF** son los que presentan mayores propiedades mecánicas, por la orientación de fibras en la dirección de los esfuerzos, aunque también son los que tienen un **mayor indicador de pérdidas**, Figura V.48 y Figura V.49, debido a que el efecto de la degradación es más evidente en compuestos con mejor comportamiento mecánico. Debido a que el deterioro de alguno de los componentes del material compuesto tendrá mayor influencia en las propiedades finales del compuesto y sobretodo donde el rango de mejora de propiedades respecto al material origen debido al refuerzo es superior,

ya que la merma en propiedades repercute más significativamente en el correcto funcionamiento del material compuesto y de sus componentes.

Los compuestos reforzados con **MAT**, además de ser los compuestos en origen con propiedades inferiores, por la orientación no preferencial de las fibras, también presentan **menores indicadores de pérdidas**, tal y como muestran las Figura V.48 y Figura V.49, y por tanto una menor tendencia a perder propiedades.

La diferencia de indicadores de pérdida para estos compuestos, permite establecer que en los compuestos de TF la pérdida por unidad de tiempo es aproximadamente el doble que en MAT, entre 2.0 y 2.4 veces, tal y como se puede observar en la Figura V.48 y Figura V.49.

Lo que permite definir a estos dos refuerzos, **TF** y **MAT**, como **representativos** de los tres estudiados al marcar el umbral máximo y mínimo de pérdidas.

La **agresividad de las distintas disoluciones** frente a los compuestos como era de esperar también va a ser diferente. El efecto de la degradación en los compuestos dependerá por tanto de la disolución con la que estén en contacto, de este modo el indicador de pérdidas nos permite clasificar las disoluciones en función de la agresividad manifestada, y por tanto en función de la rapidez del deterioro producido.

En la Figura V.48, podemos comparar el distinto nivel de agresividad de las dos disoluciones neutras estudiadas, agua y NaCl. En esta figura, se observa que ambas disoluciones presentan comportamiento similar [Chin 1999] como así lo indican los valores del indicador obtenido, aunque el **NaCl** es quién presenta **menores valores de indicadores**, lo que supone menor

pérdida de propiedades por unidad de tiempo [Kajorncheappunngam 2002]. Las disoluciones de NaOH y NaClO, cuyos indicadores de pérdidas pueden verse representados en la Figura V.49, muestran que la disolución de **NaOH** es la más agresiva de las dos, basándonos en la **mayor magnitud** de los **indicadores**.

Si comparamos la agresividad de los medios neutros con la de los alcalinos tenemos para el indicador de pérdida del módulo en medios neutros que se sitúa entorno a los 100 MPa/semana, mientras que en el caso de los medios alcalinos estamos en valores superiores a los 500 MPa/semana, lo que supone un deterioro al menos 5 veces superior en los medios con pH altamente alcalino. Para el caso de la tensión en neutros tenemos valores de 3-4 MPa/semana y en alcalinos 20-40 MPa/semana, lo que supone un orden de magnitud más en el nivel de degradación producida, con valores 10 veces superiores. Por tanto la degradación de los medios alcalinos en flexión es entre 5 y 10 veces superior a la manifestada por las disoluciones neutras. El NaOH se manifiesta como la disolución más agresiva de las estudiadas, de acuerdo también a lo obtenido en otras investigaciones [Chu 2006, Van de Velde 2001]. Esto permite establecer atendiendo a la discusión anterior que las disoluciones **NaCl** y **NaOH** son las que definen los **umbrales superior e inferior de deterioro** en los compuestos. Las otras dos disoluciones presentan un comportamiento intermedio a estas dos, donde el agua presenta un comportamiento más próximo al NaCl y mientras que el NaClO tiene un comportamiento más similar al NaOH.

Además de la diferente agresividad de las disoluciones, también se puede determinar la **influencia de la resina** en la degradación de los compuestos a partir de la Figura V.48 y Figura V.49. Así la degradación sufrida por los compuestos con matriz UP es más severa que la producida en los de VE para todos los refuerzos considerados [Chin 2001, Salvador 2005b,

Salvador 2005d, Sahuquillo 2007b, Banna 2011], basado en los valores superiores de indicador de pérdidas obtenido para los compuestos de UP. Pudiendo cuantificar la diferencia observada entre los compuestos de UP y VE, con ligeras diferencias entre medios neutros y alcalinos. La diferencia en el caso de medios neutros está comprendida entre 2.0-3.5 y entre 1.5-2.5 para las disoluciones alcalinas. La degradación más severa de las disoluciones alcalinas, también hace que la diferencia en el indicador de pérdidas entre UP y VE sea inferior, ya que ante disoluciones más agresivas el componente o componentes del compuesto se ven más afectados por la degradación.

La pérdida de propiedades mecánicas producida por el tiempo de exposición no se produce con la misma intensidad en todos los indicadores. Los valores de **tensión** sufren una **pérdida más rápida** si se compara con los valores de módulo, hecho que constatan los valores k obtenidos en el modelo, donde mayores valores de k supone una pérdida más rápida de indicadores, tal y como muestra a modo de ejemplo la Figura V.50 para compuestos de VE para NaCl y NaOH. Los mayores valores de k denotan que los valores de **tensión** son **más sensibles** al efecto de la degradación.

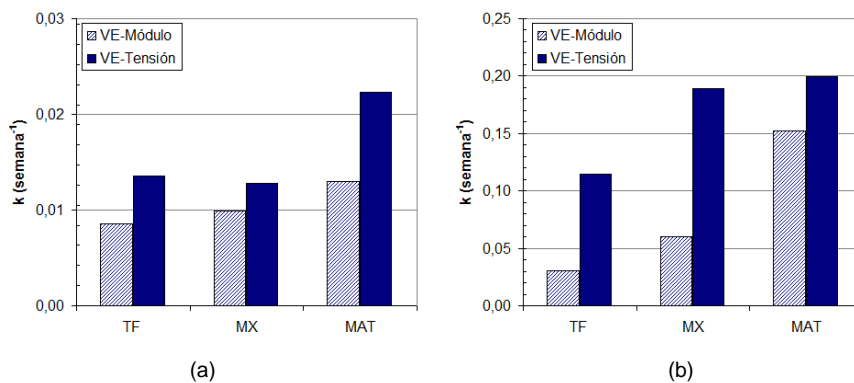
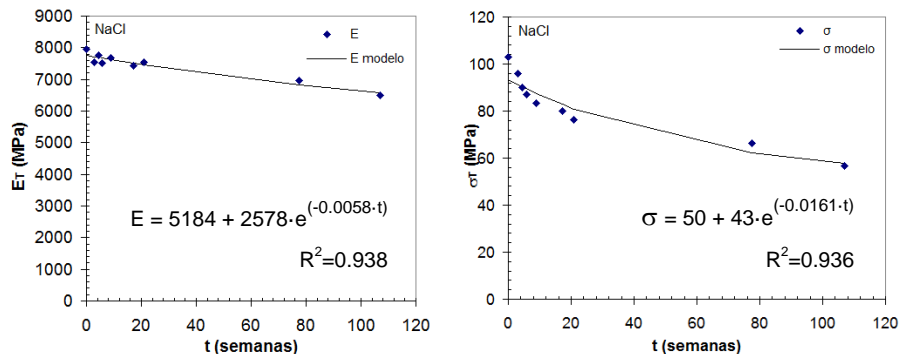


Figura V.50. Sensibilidad a la degradación de módulo y tensión de flexión: (a) NaCl y (b) NaOH.

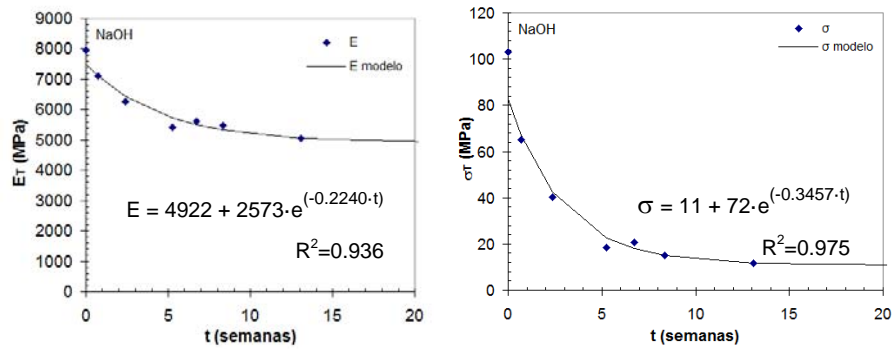
En el **resto de propiedades mecánicas** analizadas, también se obtiene un buen nivel de correlación. En **tracción** el nivel mínimo de correlación obtenido es superior al 0.80, aunque de forma general, en la mayoría de los casos los valores obtenidos son superiores al 0.90. Obteniendo valores del mismo orden, con correlaciones igualmente satisfactorios, en resistencia a **impacto y dureza**.

La buena correlación obtenida entre los valores experimentales y los valores del modelo propuesto se constata también con el valor del error estimado, siendo inferior al 9% en el caso de tracción, y ligeramente superior, en el entorno al 12% para resistencia a impacto y dureza, teniendo en cuenta que para estas últimas propiedades la dispersión de resultados es superior.

En la Figura V.51 y Figura V.52 se muestran a modo de ejemplo gráficas para NaCl y NaOH donde se puede observar la buena correlación entre resultados experimentales y modelo predictivo propuesto, en tracción, impacto y dureza.

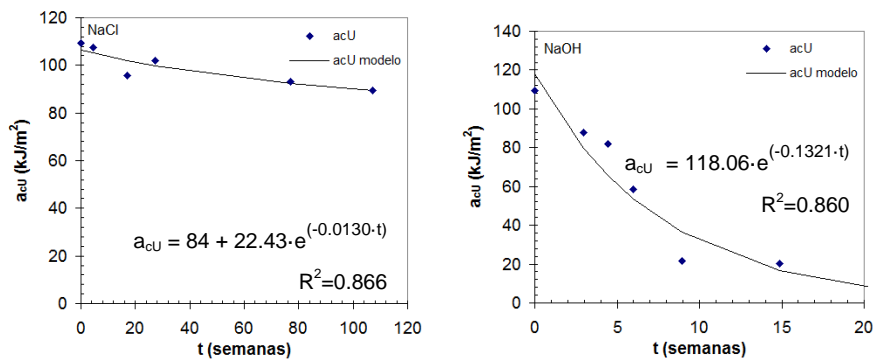


(a)

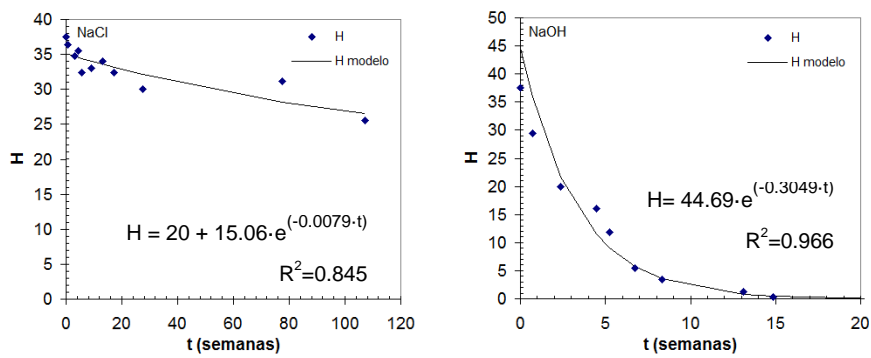


(b)

Figura V.51. Comparación resultados experimentales de tracción UPMAT: (a) NaCl y (b) NaOH.



(a)

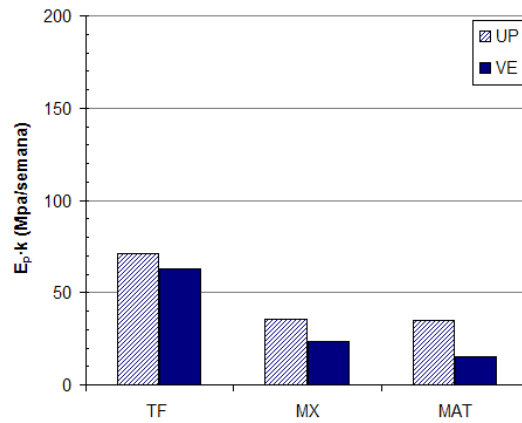


(b)

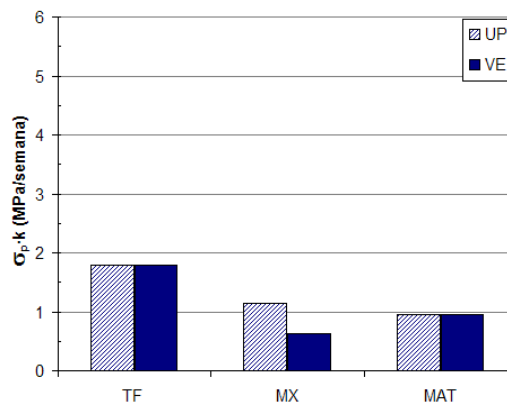
Figura V.52. Comparación resultados experimentales en UPMAT inmersos en NaCl y NaOH: (a) resistencia a impacto y (b) dureza.

Para el resto de propiedades mecánicas, tracción, resistencia a impacto y dureza, la influencia de las distintas variables coincide con el análisis obtenido en flexión.

La influencia del tipo de **refuerzo** utilizado, se muestra la Figura V.53 para propiedades de tracción.



(a)



(b)

Figura V.53. Indicador de pérdidas en tracción para compuestos inmersos en NaCl: (a) módulo y (b) tensión.

Los compuestos expuestos en **NaCl**, los compuestos de UP y VE reforzados con **TF** son los que manifiestan un **mayor indicador de pérdidas**, se ven

afectados por el efecto de la degradación. Siendo los compuestos reforzados con **MAT** los que presentan **menores** pérdidas de las tres disposiciones de refuerzo de fibra de vidrio empleadas; y los compuestos reforzados con MX los que presentan un deterioro intermedio debido a la degradación. Con pérdidas por unidad de tiempo prácticamente del doble en TF si se compara con el MAT, confirmando lo obtenido previamente en el análisis de los resultados de flexión, aunque ligeramente inferiores a los obtenidos en flexión, puesto que en tracción tiene gran influencia el efecto que han sufrido las fibras y la interfase, y ese deterioro requiere de una degradación previa de la resina externa.

En el caso de las **disoluciones alcalinas**, que en flexión se constató que eran las disoluciones más agresivas estando relacionado con el deterioro a nivel de superficie, también son en las que se va a producir el ataque a las fibras de forma más temprana y con ello la pérdida de propiedades se produce de manera más acusada en los primeros tiempos de inmersión, esto se observa con claridad si se comparan los índices de pérdidas para el refuerzo TF y MAT en compuestos de UP, Figura V.54.

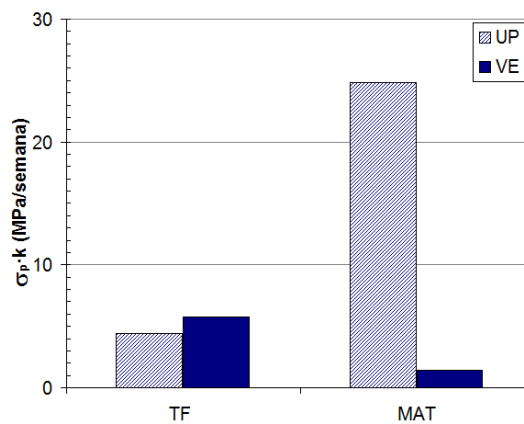


Figura V.54. Indicador de pérdidas de tensión de tracción para compuestos inmersos en NaOH.

En **MAT**, el hecho de que las fibras tengan **menos tratamiento superficial**, simplemente para mantener la configuración aleatoria además de mejorar la unión en la interfase, hace que presente unos **indicadores de pérdidas elevados** en los compuestos de **UP**, debido a que esta resina es más sensible al efecto de la degradación, y permite que el ataque a las fibras se produzca de forma más inmediata [Yilmaz 1992]. En cambio, en los compuestos VE se mantiene la tendencia general observada en flexión y tracción para medios neutros, por el mejor comportamiento de esta resina frente a la degradación.

Este mejor comportamiento de la resina de VE frente a la degradación hace que los **indicadores de pérdidas en función de la resina** de los compuestos, sean **inferiores** en **VE** que UP [Banna 2011], se puede comprobar en la Figura V.53 y Figura V.54. Debido a que en VE los grupos éster, susceptibles de ataque hidrolítico en los extremos de la cadena, reduciendo así las posibilidades de degradación si se compara con el UP [Liao 1998, Siddaramaiah 1999, Chin 2001, Mouritz 2004, Rodriguez 2006, Al-Assafi 2005, Sahuquillo 2007a].

Ante la inmersión en disoluciones químicas, todas las respuestas mecánicas nos se van a ver afectadas de igual modo por la degradación. La Figura V.55 muestra que las propiedades de **flexión** son **más susceptibles** al efecto de la **degradación que** las propiedades de **tracción**. Confirmando lo analizado en la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de exposición, basándonos en las Figuras V.30-V.33.

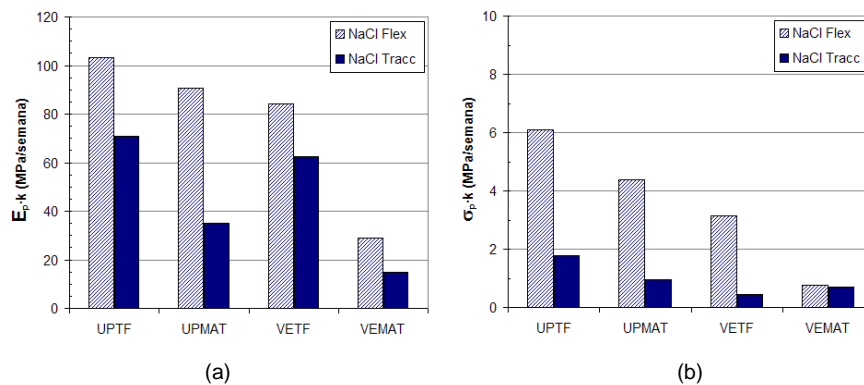
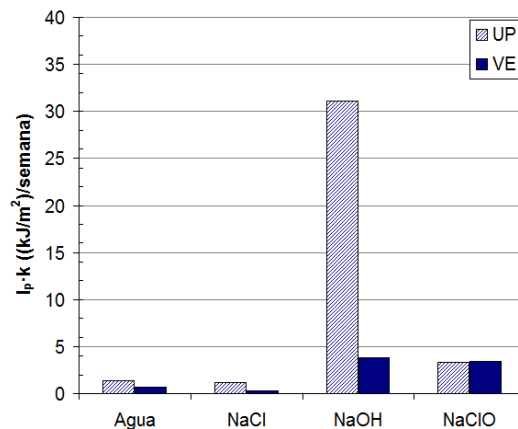


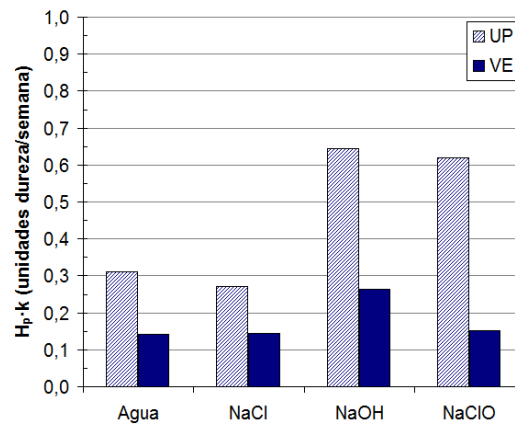
Figura V.55. Efecto de la degradación sobre el Indicador de pérdidas para flexión y tracción en NaCl: (a) módulo y (b) tensión.

Debido a que las **perdida** de propiedades en **flexión** y particularmente en valores de resistencia esta relacionado con el **daño** producido por la disolución a nivel **superficial** en la parte más externa del compuesto. Aunque también las **pérdidas** en resistencia a **tracción**, aunque de menor magnitud nos indica que también se produce **dañado** en las **fibras** y en la zona de la **interfase** de los compuestos [Sonowala 1996b].

El efecto de la degradación estará en función de la naturaleza de la **disolución** en la que se produce la inmersión, de este modo la Figura V.56 representa el indicador de pérdidas para las propiedades de resistencia a impacto y dureza Barcol.



(a)



(b)

Figura V.56. Influencia de la disolución en la degradación en compuestos de TF: (a) resistencia a impacto y (b) dureza.

El comportamiento frente a la degradación se puede correlacionar con el pH de las disoluciones, siendo la degradación más agresiva cuanto más elevado es el pH de la disolución, tal y como se analizó previamente para otras propiedades mecánicas. De este modo, las disoluciones con carácter neutro, agua y NaCl, presentan un comportamiento similar, con menores pérdidas en los compuestos expuestos en NaCl [Kajorncheappunngam

2002], siendo esta la disolución de menor pH. De otro lado la degradación es mucho más severa en los medios fuertemente alcalinos, es decir con pH elevado, siendo la disolución de NaOH la más agresiva para esto compuestos [Salvador 2005d, Chu 2006, Seung 2007].

En la Figura V.57, se puede observar que la resistencia a **impacto** muestra una sensibilidad **superior** a la **degradación** que el indicador de **dureza**, más similar en el caso de medios no tan agresivos como el NaCl (Figura V.57 (a)) y con diferencias más significativas si la disolución muestra una agresividad elevada, como en NaOH (Figura V.57 (b)).

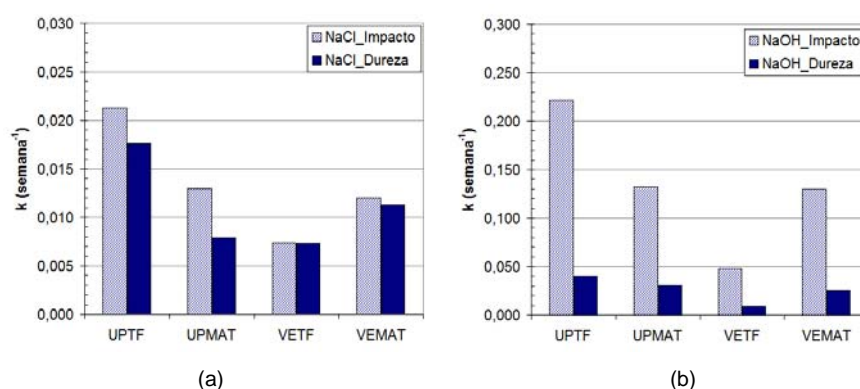


Figura V.57. Efecto de la degradación el parámetro k del modelo exponencial para resistencia a impacto y dureza: (a) NaCl y (b) NaOH.

2. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN

2.1. ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN DE MASA

Analizando los cambios en masa de los compuestos después de la inmersión en las disoluciones, empleando la expresión IV.14, se observa en los compuestos de **UP en NaOH** una **pérdida de masa** con el tiempo de exposición desde los primeros tiempos de inmersión [Gu 2001], como puede observarse en la Figura V.58 (b). La **máxima pérdida** de masa se produce aproximadamente a las **5 semanas** de inmersión, con valores superiores al 13% para UPTF y al 22% en UPMAT. Este tiempo muestra una buena correspondencia con los tiempos que marcan las dos etapas diferenciadas en las propiedades mecánicas (~7-9 semanas). Para **tiempos superiores** se alcanzan valores de pérdidas de masa ligeramente inferiores, tendiendo a **mantenerse** aproximadamente **constante**.

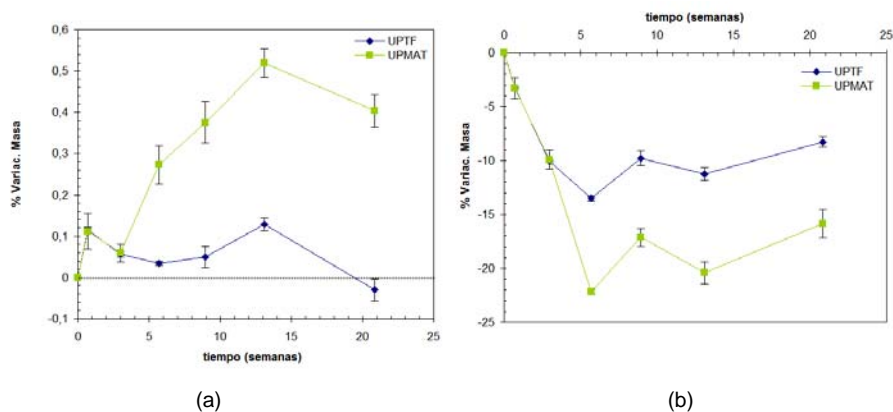


Figura V.58. Porcentaje de variación de la masa de compuesto de UP: (a) NaCl y (b) NaOH.

Las **pérdidas de masa** son **superiores** en los compuestos con refuerzo **MAT** que en el caso de TF, debido a que estos son compuestos con **mayor número de defectos y mayor cantidad resina superficial**, que es donde se van a ver afectados los compuestos en primera instancia.

La **disminución en masa** observada está justificada por mecanismos de lixiviación de cadenas cortas originadas por hidrólisis al estar en contacto con las disoluciones acuosas [Sonowala 1996a, Sahuquillo 2007b]. Ambos mecanismos **hidrólisis** y **lixiviación** son los **responsables de la degradación** de los compuestos de **UP** en medios **alcalinos** [Bellenger 1995, Chin 2001, Salvador 2004a, Chu 2006].

La lixiviación es el mecanismo de degradación más evidente atendiendo a la importante pérdida de masa registrada en los compuestos con matriz UP [Sahuquillo 2008b], como se aprecia en la Figura V.58 (b). La hidrólisis de los grupos éster, produce rotura de la cadena, reduce la longitud de la misma y el nivel de entrecruzamiento entre las distintas cadenas de resina [Abeyasinghe 1982, Chu 2006].

Algunas cadenas de bajo peso molecular y fragmentos solubles en agua de la resina pasan a la disolución por lixiviación [Chin 1999, Gu 2001], dando como resultado pérdidas de masa en el compuesto con el tiempo de exposición.

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 Figura V.59.

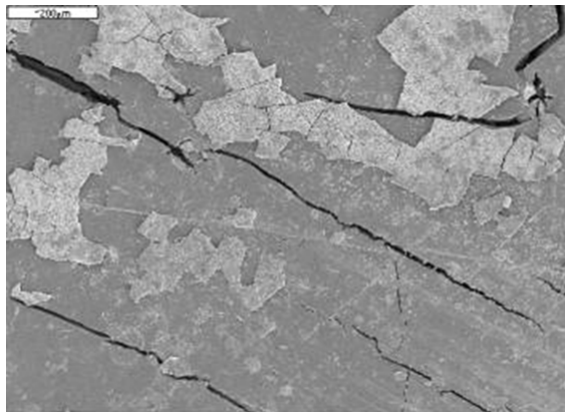


Figura V.59. Imagen SEM superficie de UPTF expuesto en NaOH durante 83 semanas.

Por tanto, si la disolución continua penetrando, es más probable que se produzca degradación en otros componentes del compuesto, fibra o interfase Figura V.60.

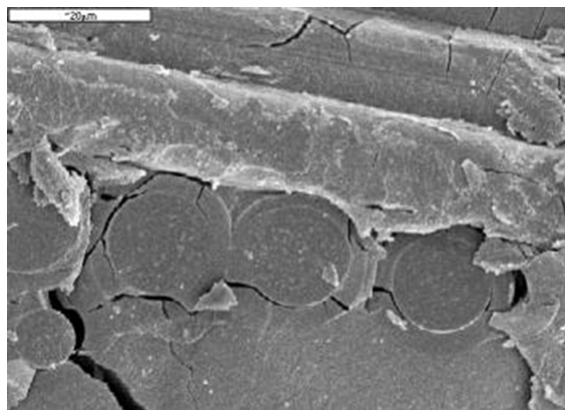


Figura V.60. Imagen SEM fractura de UPTF expuesto en NaOH durante 83 semanas.

Por consiguiente es una degradación más extendida y de mayor intensidad que la producida por disoluciones donde la lixiviación no tiene lugar, o se produce de manera mucho más moderada [Gu 2001], como se aprecia en la

Figura V.61 la comparativa a nivel superficial entre materiales con largos tiempos de inmersión en diferentes disoluciones.

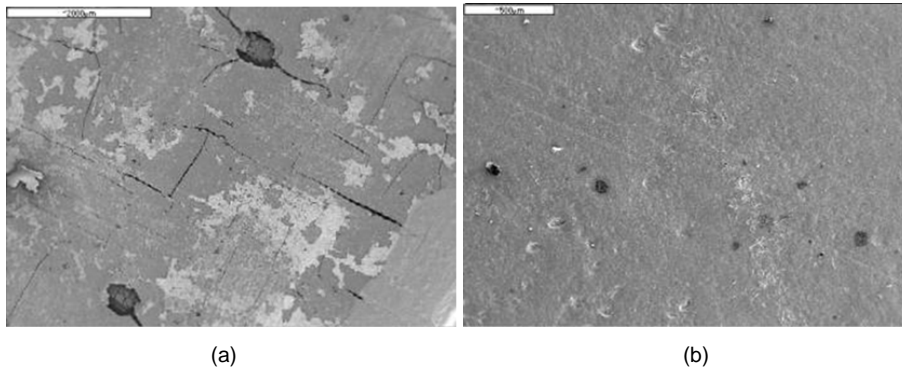


Figura V.61. Imágenes SEM de UPTF expuesto en:
(a) NaOH-83 semanas y (b) NaCl-77 semanas.

Estos mecanismos de degradación, hidrólisis y lixiviación, justifican la pérdida de propiedades mecánicas con el tiempo de inmersión al hacer que se reduzca la integridad presentada en origen por el compuesto, como se muestra en la Figura V.61 (a).

La pérdida de masa obtenida en los compuestos de UP, que especialmente tiene lugar en la superficie del compuesto, Figura V.59, justifican la mayor sensibilidad a la degradación del comportamiento a flexión comparado con la tracción, al estar relacionada la resistencia a flexión con el deterioro superficial.

En los compuestos de **VE** en **NaOH**, la **hidrólisis** es el mecanismo predominante, según los cambios de masa observados en la Figura V.62 (b), donde se produce un incremento de masa con el tiempo debido a la **absorción de disolución**, tras la 3-6 primeras semanas de exposición. Para tiempos superiores se produce una ligera pérdida de masa, inferior al 0.2%.

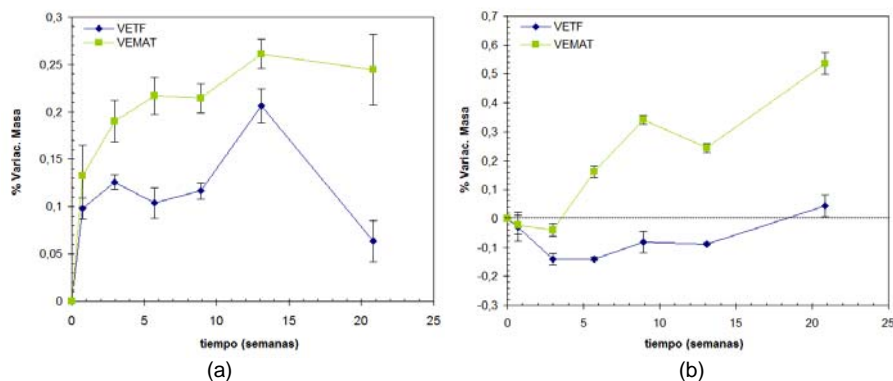


Figura V.62. Porcentaje de variación de la masa de compuesto de VE: (a) NaCl y (b) NaOH.

Por los mecanismos que justifican la variación de masa registrada en compuestos de UP y VE, es más dramático el caso de los compuestos de **UP**, no sólo por lo visto en la **mayor pérdida de propiedades mecánicas** producida, sino también porque va **acompañado de una pérdida de masa** del 14-22%, lo que supone a su vez una pérdida de en la integridad del compuesto.

Sin embargo, para los compuestos de **poliéster** y **viniléster** en disoluciones con carácter neutro, como ejemplo **NaCl**, destaca sobretodo el incremento en masa que se produce con el tiempo de inmersión [Al-Assafi 2005, Nacher 2007]. Aunque en compuestos de ambas resinas para tiempos superiores a las 13 semanas, se produce una ligera disminución de la masa del compuesto Figura V.58 (a) y Figura V.62 (a), de acuerdo con [Mouritz 2004, Gu 2009a] y con [Chin 1999, Chin 2001] para ensayos acelerados en cloruro sódico al 60°C.

El tiempo de exposición donde se observa el cambio en la tendencia de ganancia a pérdida de masa (~13 semanas), Figura V.58 (a) y Figura V.62 (a), coincide con el tiempo intermedio establecido en propiedades mecánicas entre las dos etapas observadas con diferente tendencia (13-17 semanas). La primera con caída más pronunciada de propiedades para

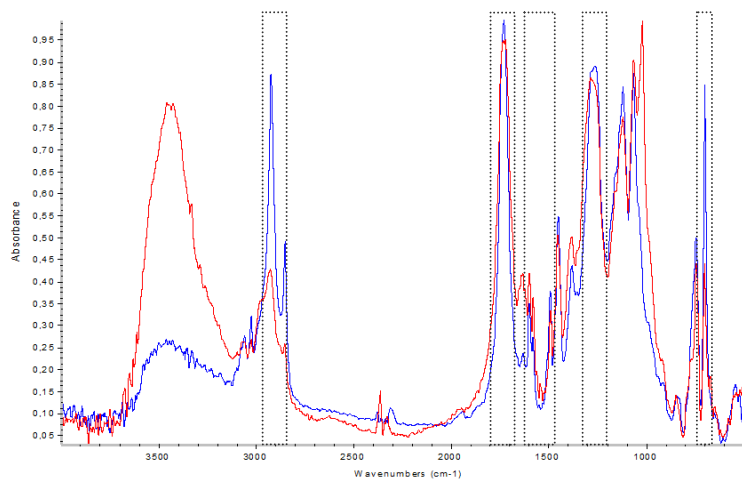
tiempos inferiores y una segunda que tiende hacia un valor asintótico para tiempos superiores. Cuando las muestras están inmersas en NaCl o disoluciones con carácter neutro, las moléculas de disolvente pueden penetrar en el material induciendo una ganancia de masa en el compuesto. Sin embargo, la extracción de segmentos solubles por lixiviación es la responsable de la pérdida de masa tras el periodo inicial de 13 semanas donde se produce una absorción clara de disolvente.

El comportamiento frente a la **absorción de agua** de disoluciones neutras hacen que se produzca el hinchamiento de la matriz, pudiendo generar tensiones internas además de atacar a la matriz de resina por **hidrólisis** [Ghorbel 1993], de forma que la disolución puede continuar entrando en el compuesto, pudiéndose producir **pérdidas de peso por lixiviación** de segmentos solubles para **tiempos mayores que en disoluciones alcalinas** [Mouritz 2004] y además con pérdidas de masa muy reducidas si se compara con los compuestos expuestos en NaOH en UP. Estos tiempos intermedios observables en la variación de masa, 13 semanas en medios neutros y entre 3-6 para medios alcalinos, como ocurría en las propiedades mecánicas, son inferiores en medios alcalinos que en neutros. Lo que denota también el **mayor nivel de agresividad de la disolución de NaOH**, en virtud de la **pérdida de masa del compuesto registrada**, lo que supone una reducción de la masa del orden de la sexta parte de la masa del compuesto en los reforzados con UPTF y de la cuarta parte en UPMAT.

Para los compuestos **VEMAT en NaCl**, se produce un **aumento** rápido en la **masa del compuesto** [Maurin 2009], con una ganancia en peso del 0.20-0.25%, alcanzando posteriormente un *plateau* [Mouritz 2004] o tendiendo hacia valores inferiores como ocurre en los compuestos **VETF** donde a su vez la absorción de disolución es inferior a la obtenida en VEMAT. En el caso de que se pérdida de masa, es una evidencia de que se tiene lugar el mecanismo de **lixiviación**.

2.2. ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA FTIR Y MASAS

El estudio realizado por FTIR confirmar estos mecanismos de degradación propuestos. En la Figura V.63 se muestra el resultado de infrarrojos para NaCl.



(—) UPTF sin degradar (—) UPTF NaCl 107 semanas

Figura V.63. Espectro de infrarrojos de muestra sin degradar y NaCl durante 107semanas.

En los compuestos de **poliéster** degradados en medios **neutros**, se muestra NaCl, se observa un aumento en la intensidad de la banda a 1700 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} [Gu 2001], asociado a los enlaces de ésteres aromáticos y en la banda de 2900 cm^{-1} relacionada con los grupos alifáticos. Estas variaciones respecto al material sin degradar es consistente con la rotura de enlaces éster y la formación de cadenas hidrocarbonadas, debidos al predominio del mecanismos de degradación de **hidrólisis** en disoluciones con carácter neutro.

Este incremento también se refleja en la banda de 700 cm^{-1} , correspondiente a hidrocarburos aromáticos, aunque es inferior a valores observados para tiempos intermedios. Además se produce un descenso del del doblete del carboxilato (COO^-) para valores $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, indicando

que se forman sales de ácido carboxílico [Gorbhel 1993, Chin 1999, Gu 2001, Cabral 2011], que junto con el descenso con el tiempo de inmersión confirma la **lixiviación** como se comprobó en el análisis de variación de masa, donde dentro de la tendencia general de incremento de masa, a partir de 13 semanas se producía un descenso de la misma. El mismo comportamiento se observa en los compuestos degradados en agua [Salvador 2005c, Salvador 2006b].

El análisis de los registros de Py-GC-MS, para los compuestos de UPTF expuestos en NaCl, se muestra en la Figura V.64.

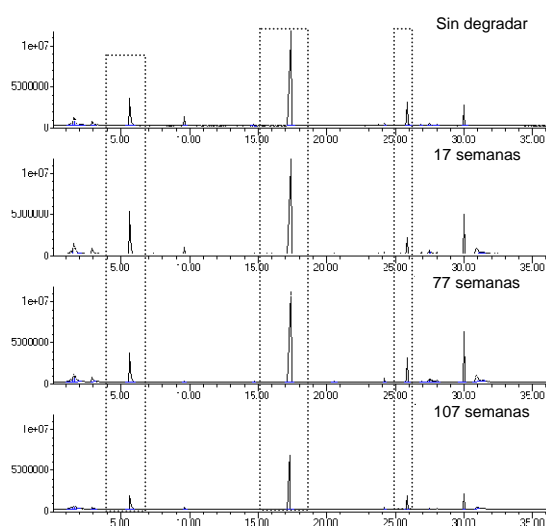


Figura V.64. Registro comparativo de espectroscopia de masas de compuestos UPTF expuestos en NaCl.

El análisis realizado de los picos para los tiempos de retención más significativos, se muestra en la Figura V.65.

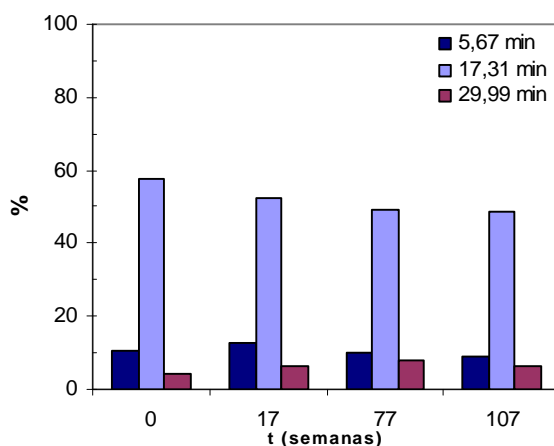


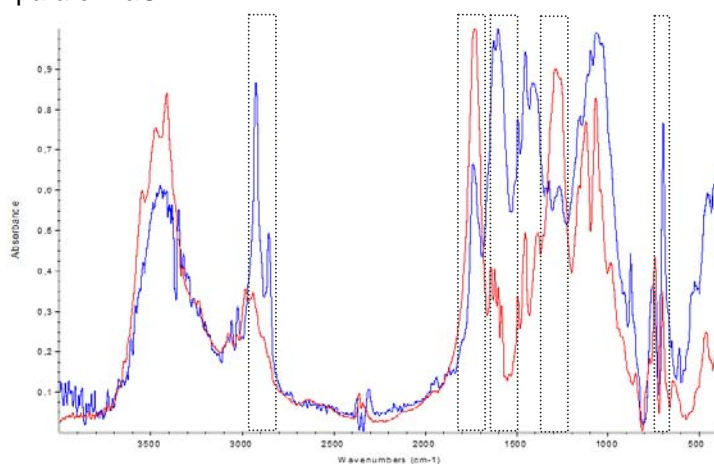
Figura V.65. Porcentaje para distintos tiempos de retención de compuestos expuestos UPTF en NaCl.

Para el tiempo de retención 29.99 min, indicativo de los ésteres aromáticos con cadenas hidrocarbonadas [Hiltz 1991], muestra un aumento, observándose una disminución para tiempo largos. Este aumento se justifica por los mecanismos de **hidrólisis** y la disminución debida a la **lixiviación** producida. Confirmando la variación observada en los picos 1700 y 1250 cm^{-1} en FTIR.

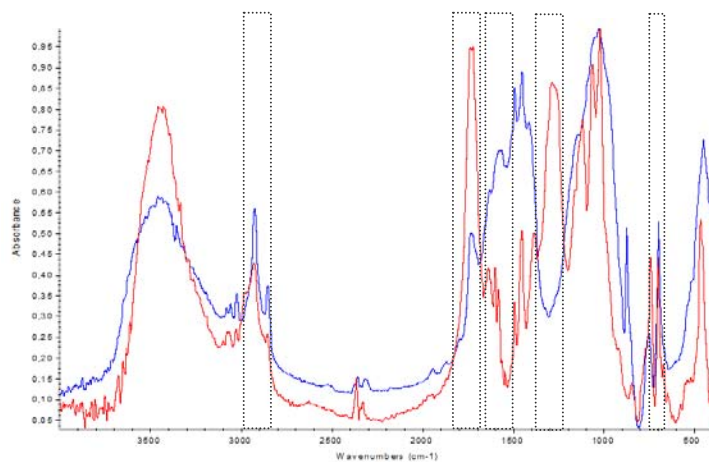
Para 5.67 min de tiempo de retención, asociados a hidrocarburos aromáticos (derivados del estireno) [Hiltz 1991], aunque inicialmente sufren un ligero aumento, con el tiempo de exposición tienden a disminuir, tal y como ocurre para la banda 700 cm^{-1} en FTIR, Además la disminución observada con el tiempo de exposición en tiempos de retención de 17.31 min, es consistente con la formación de sales de ácido carboxílico [Gu 2001, Cabral 2011], producto del mecanismo de **hidrólisis** propuesto. Y que se ve a su vez reflejado en la tendencia descendente de las bandas de FTIR 1600 y 1450 cm^{-1} .

La tendencia descendente de los tiempos de retención de 5.67 y 17.31 min, confirman la **lixiviación** de trozos de cadena, que produce una rigidización de la resina.

Las diferencias debidas a la degradación son mucho más evidentes en el caso de disoluciones alcalinas, en la Figura V.66 se muestran los resultados de FTIR para el NaOH.



(—) UPTF sin degradar (—) UPTF NaOH 9 semanas



(—) UPTF sin degradar (—) UPTF NaOH 114 semanas

Figura V.66. Espectro de infrarrojos de muestra sin degradar y NaOH durante 9 y 114 semanas.

En los compuestos de **poliéster** degradados **NaOH**, se observó un descenso en la intensidad del enlace 1700 cm^{-1} y de 1250 cm^{-1} (enlaces de ésteres aromáticos), siendo más evidente con el tiempo de exposición, observándose que desaparece la banda de este último para tiempos largos de exposición, como es el caso de 114 semanas [Salvador 2006b]. Lo que confirma y pone de manifiesto los mecanismos de degradación por **lixiviación** con pérdida de cadenas [Hiltz 1991] y por consiguiente con la pérdida de masa observada. Los resultados son extensibles a los compuestos de poliéster degradados en NaClO, aunque la variación no es tan notable ya que la degradación es menos severa en este medio [Chin 1999, Salvador 2006b].

Al igual que en medios neutros se observa un incremento en la banda de 2900 cm^{-1} , asociado a grupos alifáticos y que pone de manifiesto la **hidrólisis de ésteres**, observado tanto para los medios neutros como alcalinos. Teniendo en cuenta que para tiempos largos de exposición es superior a la observada en muestras sin degradar, pero a su vez inferior a la que presentan muestras con menores tiempos de inmersión, dicha tendencia, parcialmente descendente, confirma los mecanismos de **lixiviación**.

Los iones carboxilato (COO^-) relacionados con las bandas 1600 y 1450 cm^{-1} , indican la formación de sales de ácidos carboxílicos [Gorbhel 1993, Chin 1999, Gu 2001], y la banda de 700 cm^{-1} (hidrocarburos aromáticos), aumentan con la exposición a la disolución, aunque se reduce conforme aumenta el tiempo de exposición, es decir, para tiempos largos de inmersión, justifica por los mecanismos de **hidrólisis** y **lixiviación** sobre

estos materiales. Observándose que para 114 semanas la banda de 1450 cm^{-1} desaparece.

Los resultados de espectroscopía de masas para muestras expuestas en NaOH, se muestran en la Figura V.67.

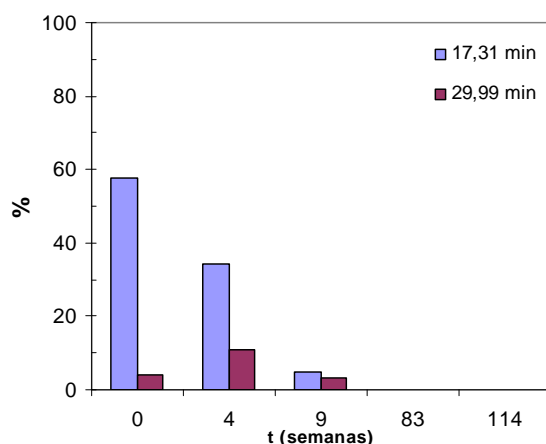


Figura V.67. Porcentaje para distintos tiempos de retención de compuestos UPTF expuestos en NaOH.

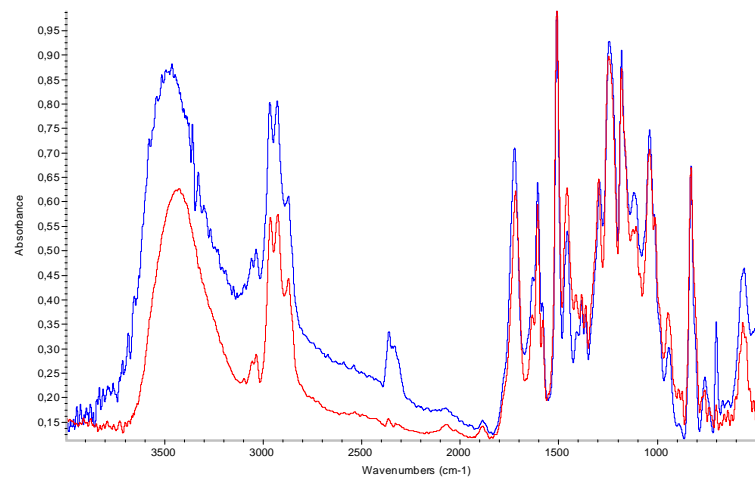
Los mecanismos de **lixiviación** de segmentos de cadena son mucho más evidentes en disoluciones alcalinas. El estudio de espectroscopía de masas muestra para el tiempo de retención de 29.99 min, ésteres aromáticos con cadenas hidrocarbonadas, un ligero aumento y posteriormente una disminución hasta su desaparición para tiempos superiores a 9 semanas. Confirmando la disminución de las bandas 1700 y 1250 cm^{-1} de FTIR y la desaparición de esta última para tiempos superiores a las 9 semanas.

A su vez un comportamiento similar se obtiene para tiempos de retención de 17.31 min, debidos a la formación de sales carboxílicas por los mecanismos de la hidrólisis mencionados, donde se observa una disminución con el tiempo de exposición hasta su desaparición para tiempos superiores a las 9

semanas. Corroborando la disminución obtenida en FTIR de las bandas 1600 y 1450 cm^{-1} y desaparición de esta última para tiempos largos de exposición.

La desaparición de estos componentes es consistente con la pérdida de masa registrada debido a la **lixiviación**.

Para el caso de los compuestos de **viniléster**, los efectos son similares a los observados en poliéster pero con un menor efecto sobre la variación de la intensidad de los picos, debido a su estructura química [Salvador 2005c, Salvador 2006b], Figura V.68, debido a la estructura química de la cadena de VE [Chin 2001, Mouritz 2004].



(—) VETF sin degradar (—) VETF NaCl 107 semanas

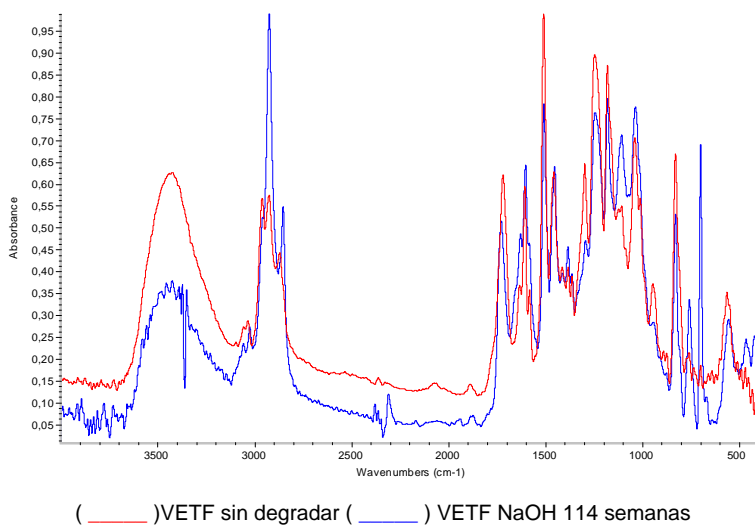


Figura V.68. Espectro de infrarrojos de muestra sin degradar y NaCl-107 semanas y NaOH-114 semanas.

Los resultados de espectroscopia de masas para compuestos de VE, se muestran en la Figura V.69.

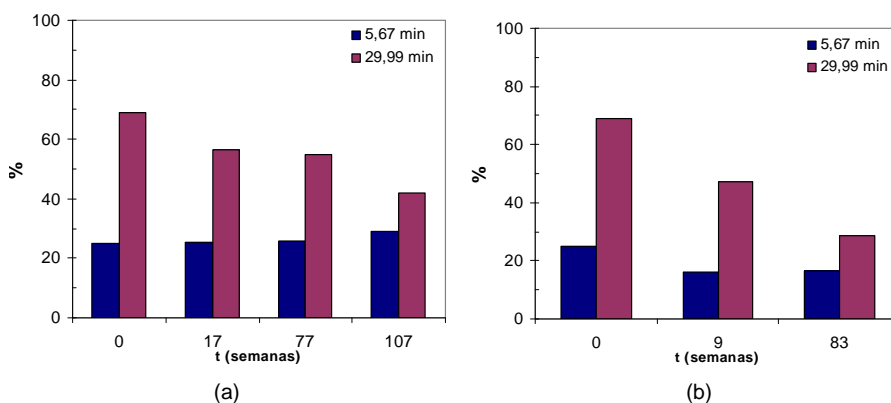


Figura V.69. Porcentaje para distintos tiempos de retención de compuestos VETF expuestos en: (a) NaCl y (b) NaOH.

En medios neutros el ligero aumento con el tiempo de exposición para 5.67 min de tiempo de retención [Reinier 1995], así como la disminución

producida para tiempos de retención de 29.99 min, Figura V.69 (a), confirman la **hidrólisis** y **lixiviación** que justifica la pérdida de masa registrada para tiempos de exposición superiores a las 13 semanas. La disminución más importante en los compuestos de VETF se registra para tiempos de retención de 29.99 min en NaOH, Figura V.69 (b), lo que vuelve a poner de manifiesto la degradación más severa en medios alcalinos.

2.3. DETERIORO DE LAS FIBRAS

En los compuestos de UP en inmersión en disoluciones neutras, como el NaCl, para tiempos prolongados aparecen marcas de color blanco en el compuesto. Estas son observables mediante una inspección óptica como muestra la Figura V.70, un resultado similar se encontró en compuestos degradados de forma acelerada, en disolución salina a 60°C [Maurin 2009].

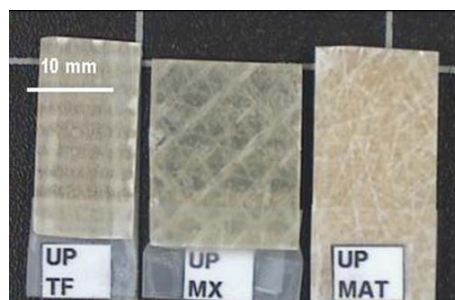


Figura V.70. Compuestos de UP expuestos durante 77 semanas en NaCl.

Estas marcas no aparecen únicamente en los compuestos expuestos en NaCl, sino que también se presentan en los expuestos en las soluciones alcalinas de una forma más evidente incluso para tiempos mucho más cortos de exposición [Sahuquillo 2008a], como se aprecia en la Figura V.71 para NaOH.

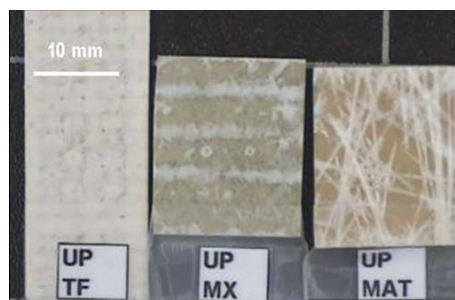


Figura V.71. Compuestos de UP expuestos durante 5 semanas en NaCl.

La observación externa de los compuestos pone de manifiesto el mayor efecto de la degradación de la disolución con pH superior, el **NaOH**, produciendo un ataque **más agresivo** [Van de Velde 2001], siendo mucho más visibles las marcas blancas en el compuesto comparado con el caso de la disolución NaCl, y siempre respecto al material origen donde no hay evidencia de este tipo de marca, esto se puede observar en la comparativa de la Figura V.72.

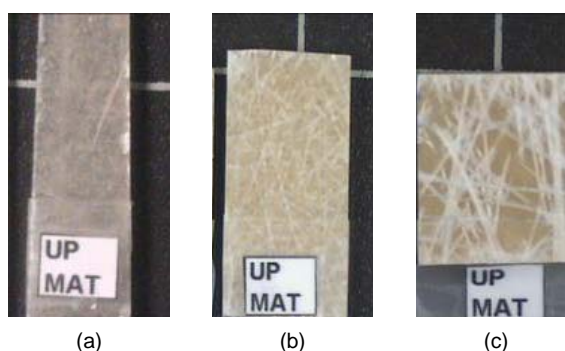


Figura V.72. Compuestos de UPMAT expuestos: (a) Origen, (b) NaCl (77 semanas), (c) NaOH (5 semanas).

Algunos autores [Fraga 2003, Mouritz 2004, Gu 2009a] atribuyen dichas marcas a los procesos de lixiviación, con los que tiene lugar la extracción de segmentos solubles de bajo peso molecular procedentes de la resina del compuesto. Lo que es coherente con las pérdidas de masa registradas con el tiempo de exposición.

Aunque atendiendo a la morfología de dichas **marcas** se puede apreciar que **definen** perfectamente el contorno de las **fibras** de refuerzo en el interior del material, siendo indicativo de que la **degradación** además de en la **matriz**, se está produciendo en la propia **fibra** y/o en las zonas adyacentes, la **interfase fibra-matriz** [Sahuquillo 2008a]. En concordancia

con [Chu 2005], que establece que largos periodos de exposición producen hidrólisis, desunión en la interfase, microgrietas y la degradación de la fibra.

Para comprobar como se ve afectada la fibra se procede a su degradación sin resina. En las fibras de refuerzo sometidas a inmersión, externamente se observan diferencias a nivel macroscópico, como muestra la Figura V.73.

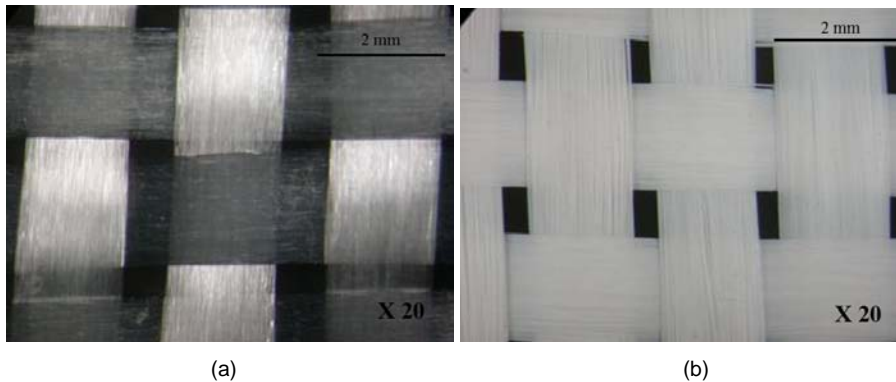


Figura V.73. Tejido fibras TF expuestos 17 semanas: (a) NaCl) y (b) NaOH.

Mientras que las fibras expuestas a NaCl mantienen un aspecto prácticamente inalterado, las expuestas a NaOH muestran cambios en la superficie de las fibras, destacando la pérdida de brillo y el cambio de color Figura V.73 (b).

En la Figura V.74, se muestra el estado superficial de las fibras expuestas en NaOH con el tiempo de exposición. Para tiempos superiores a las 3 semanas se aprecia de forma significativa los cambios en la superficie de la fibra mencionados anteriormente.

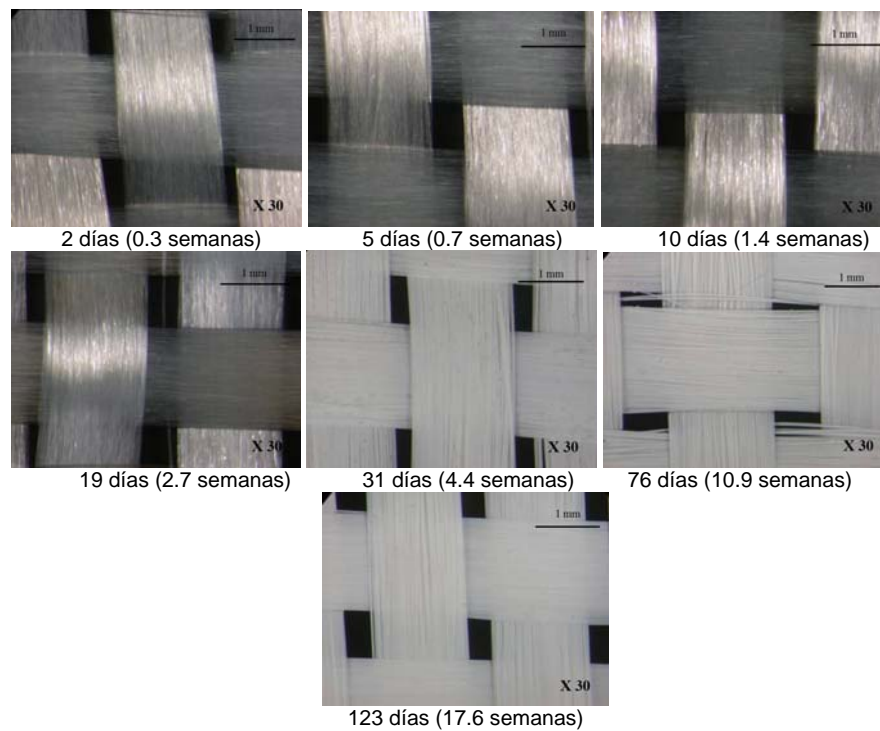


Figura V.74. Tejido fibras TF expuestos en NaOH evolución con el tiempo de exposición.

En las **disoluciones neutras**, el tiempo de inmersión hace aumentar el grado de degradación irreversible por afectar a la interfase fibra-matriz e incluso a la fibra. La disolución absorbida ataca a la superficie de la fibra con los hidróxidos libres formados, además de degradar la estructura de la fibra (Si-O-Si) [Segovia 2007]. Las reacciones reportadas por [Ishai 1975], conducen a la división de las uniones silicio-oxígeno, formando hidrosilanos:

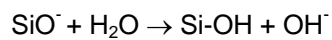
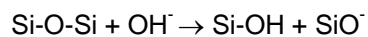
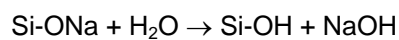


Figura V.75. Reacción de ataque del agua a la superficie de la fibra.

El inicio de picaduras en la superficie de la fibra es debido a la pérdida por **disolución de iones alcalinos de la fibra**, como el calcio, potasio, sodio o magnesio [Sonowala 1996, Chu 2005], produciendo en la fibra una pérdida de masa con el tiempo de exposición como muestra la Figura V.76.

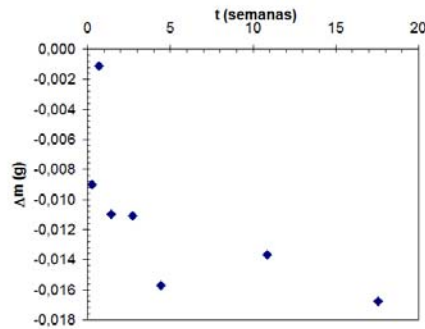


Figura V.76. Variación de masa de fibra TF expuestos en NaCl con el tiempo de exposición.

El análisis por energías dispersivas (EDX) de las fibras degradadas sin resina, corrobora el mecanismo propuesto de pérdida de iones Figura V.77.

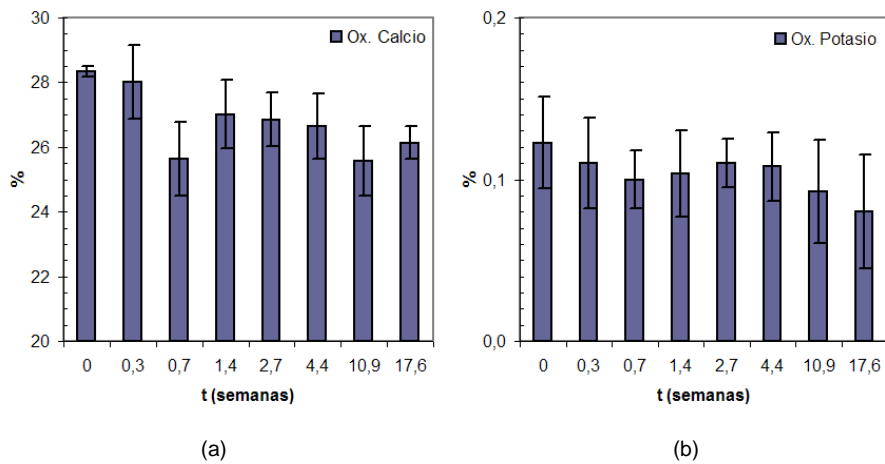


Figura V.77. Variación en la composición de la fibra de vidrio por exposición en NaCl: (a) óxido de calcio y (b) óxido de potasio.

Los iones alcalinos presentes en la fibra al ser reemplazados por protones, dan como resultado un incremento de la tensión a lo largo de la fibra, lo que

provoca el debilitamiento de las mismas y la reducción en su resistencia a tracción de las fibras [Chua 1992a, Chua 1992b, Sonowala 1996], y por tanto también del compuesto.

Aunque a nivel macroscópico en las fibras expuestas en NaCl no se aprecian diferencias con el tiempo de exposición, sí son apreciables mediante SEM, Figura V.78.

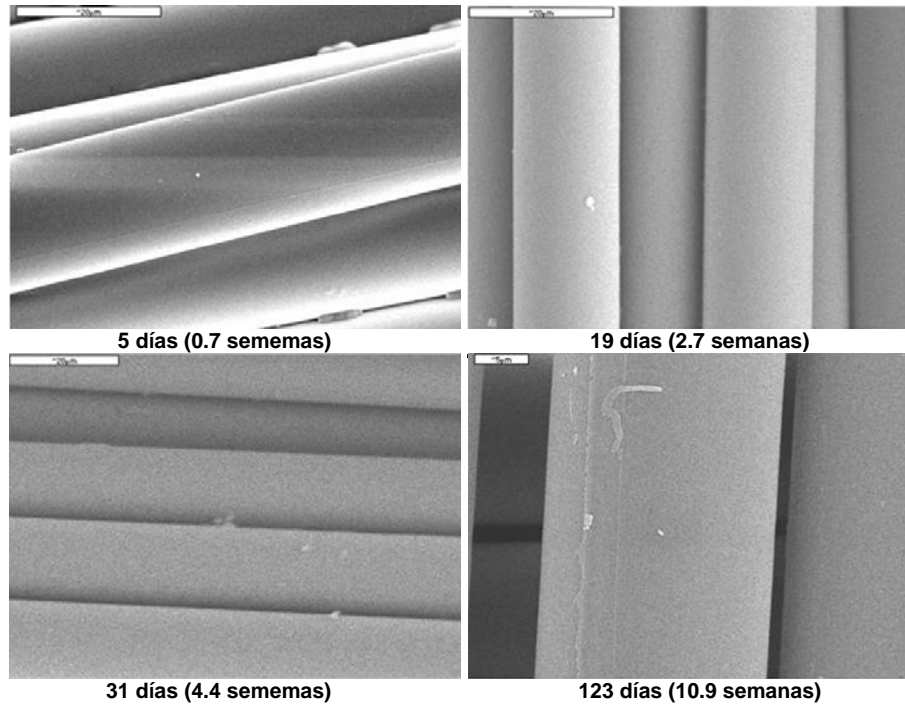


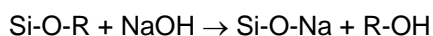
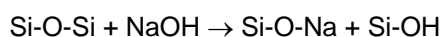
Figura V.78. Imágenes SEM fibras TF expuestas diferentes tiempos en NaCl.

Con el tiempo de exposición se observa un cambio en la morfología superficial de la fibra respecto a tiempos cortos de exposición Figura V.78 (5 días). Se produce un aumento de la rugosidad en la superficie de la fibra, visible como una pérdida de brillo que empieza a observarse a partir de 10 días de exposición (1.4 semanas), Figura V.78 (19 días). El efecto de la degradación es más evidente para tiempos superiores Figura V.78 (31 y 123

días). Esta morfología (defectología) superficial que hace perder el aspecto liso de las fibras, es coherente con la pérdida de masa producida en las fibras y con disolución de iones alcalinos de la fibra mencionado anteriormente.

La exposición a **disoluciones alcalinas**, sin embargo, provocan un daño irreversible más significativo, con mayor nivel de degradación superficial y de picaduras. El ataque a las fibras se produce por a través de la rotura de los enlaces Si-O de la red del vidrio [Karbhari 2005], lo que conduce a ataque superficial y picaduras profundas en las zonas en contacto con disoluciones con altos pH [Chu 2004].

La pérdida de propiedades mecánicas, fundamentalmente la resistencia a tracción [Salvador 2005d], está íntimamente relacionada con la caída en la resistencia de las fibras, además el debilitamiento de las fibras aumenta cuando aumenta con pH de la disolución [Chua 1992a, Chua 1992b]. Para disoluciones con pH superiores a 9-10, los enlaces Si-O-Si, así como los Si-O-R se van a ver afectados [Yilmaz 1992, Sonowala 1996a, Mukherjee 2007] según la reacción:



El análisis por EDX, de las fibras sin resina sometidas a inmersión en la disolución de NaOH, corrobora el mecanismo propuesto de intercambio de iones Figura V.79.

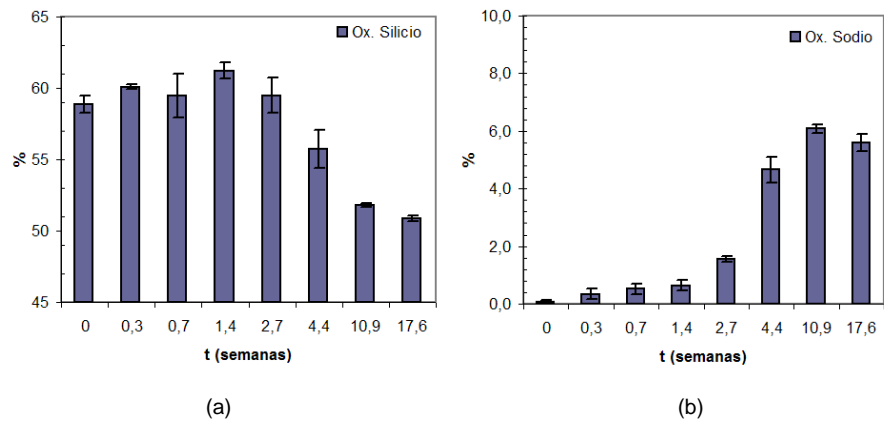


Figura V.79. Variación en la composición de la fibra de vidrio por exposición en NaOH: (a) óxido de silicio y (b) óxido de sodio.

Los cambios más significativos en la composición de la fibra que se producen para tiempos superiores a 1.5-3 semanas, concordando con el tiempo de exposición donde se observa el cambio en el aspecto superficial de las fibras mostradas en la Figura V.74.

Como resultado se produce un ligero incremento en la masa de la fibra, como muestra la Figura V.80.

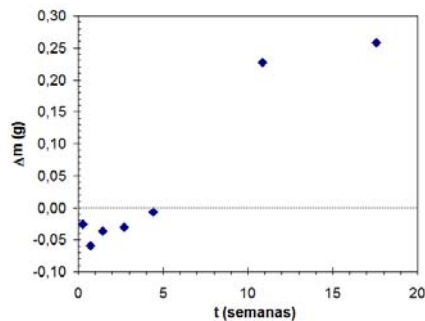


Figura V.80. Variación de masa de fibra TF expuestos en NaOH con el tiempo de exposición.

Las imágenes de SEM nos permiten observar los cambios producidos en la superficie de la fibra Figura V.81. En ellas se aprecia como a los 19 días las fibras han perdido parte del brillo original. El cambio de coloración y de aspecto superficial observado en la Figura V.74 para tiempos superiores, puede observarse en la Figura V.81 (para 31 y 123 días) que se debe a una morfología esponjosa con forma de escamas en la superficie de la fibra.

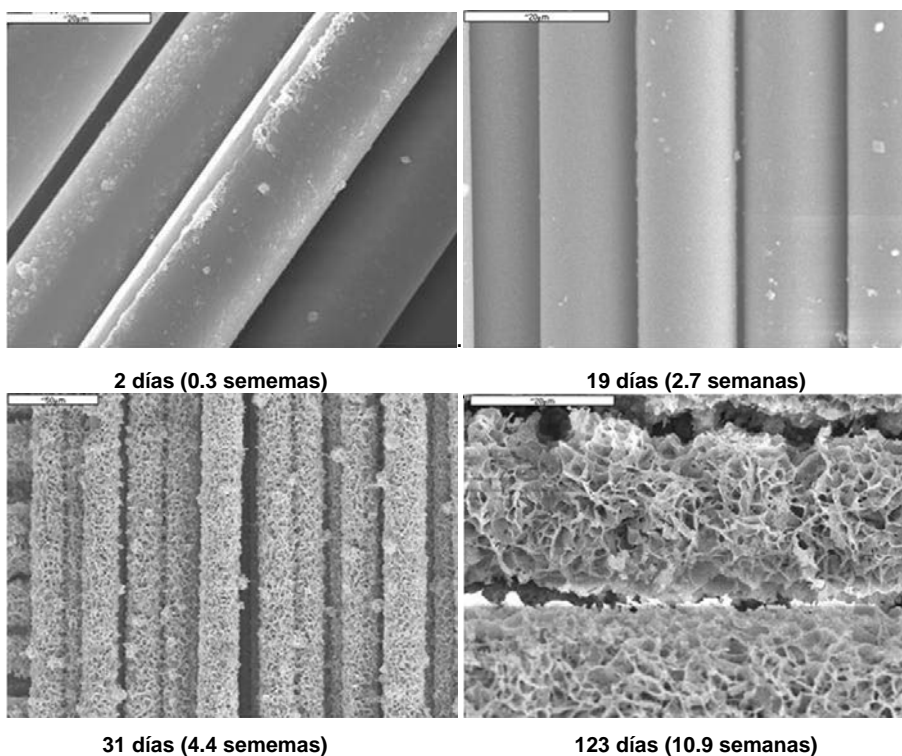


Figura V.81. Imágenes SEM fibras TF expuestas diferentes tiempos en NaOH.

Las soluciones alcalinas, cuando están en contacto directo con las fibras de vidrio, debido al ataque pueden producir picaduras y generar lixiviados procedentes de las fibras, dejando una morfología superficial como muestra la Figura V.81, y que hace variar la composición de las mismas, como se vio en la Figura V.79.

Esto provoca una pérdida de integridad en un corto periodo de tiempo dejando su parte exterior más reactiva [Engineers 2001], además de facilitar el acceso a la disolución lo que acelera los mecanismos de lixiviación, en la Figura V.82 (a), se muestra una fibra donde empieza a formarse una capa exterior producto de la degradación, mientras que en la Figura V.82 (b) aparece la fibra desnuda con una capa compacta exterior. Las picaduras pueden llegar a producir la rotura total de las fibras, provocando la caída dramática de indicadores mecánicos, como se pudo observar en la caracterización mecánica tanto para valores de resistencia como de módulo.

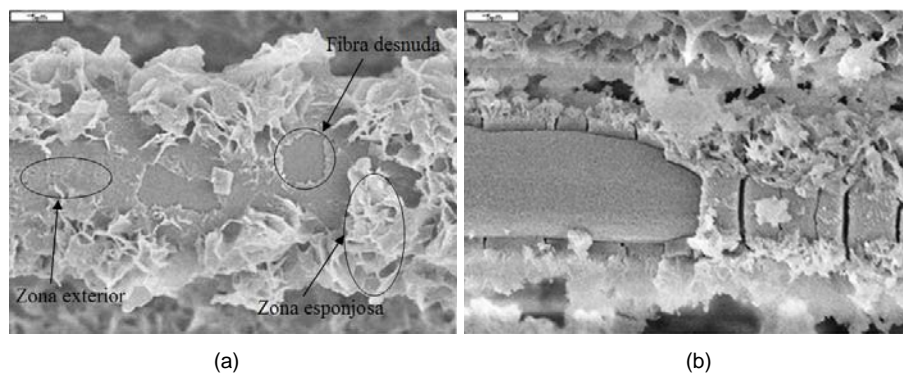


Figura V.82. Imágenes SEM fibras TF expuestas en NaOH: (a) 31 días (4.4 semanas) y (b) 123 días (17.6 semanas).

2.4. MORFOLOGÍA DE FRACTURA

La morfología de las fracturas de los compuestos ayuda y complementa la información sobre los mecanismos responsables de la degradación.

En la Figura V.83 se muestran micrografías de fracturas de compuestos de UP y VE en NaCl.

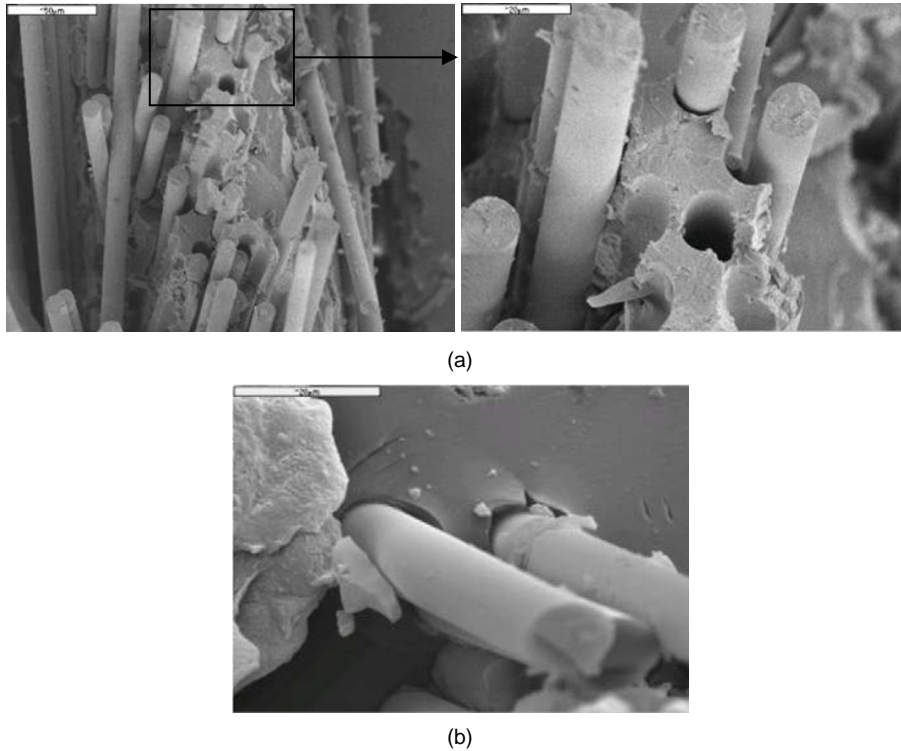


Figura V.83. Imágenes SEM fracturas en NaCl 77 semanas: (a) UPMAT y (b) VEMAT.

En las fracturas de compuestos expuestas a **NaCl**, se observa claramente que el mecanismo de fractura es **pull-out**, tanto para los compuestos de **UP** como para los de **VE**, viéndose **afectada** la **interfase** fibra-matriz [Gellert 1999, Salvador 2005b, Arun 2010]. La entrada de disolución en el compuesto tiene un efecto plastificante sobre la **resina** produciendo reacciones de **hidrólisis** [Sonowala 1996, Van de Velde 2001, Kajorncheappunngam 2002]. Las fibras no rompen por el mismo plano que

lo hace la matriz, mostrando una superficie lisa, pudiendo pensar que las fibras no sufren degradación, aunque se comprobó en el análisis de **fibras** degradadas sin resina que sí sufren degradación en base a la variación de composición y masa, aunque en mucho menor medida que en el caso de estar sometidas a disoluciones alcalinas.

En la Figura V.84 se muestran micrografías de fracturas de compuestos de UP y VE en NaOH.

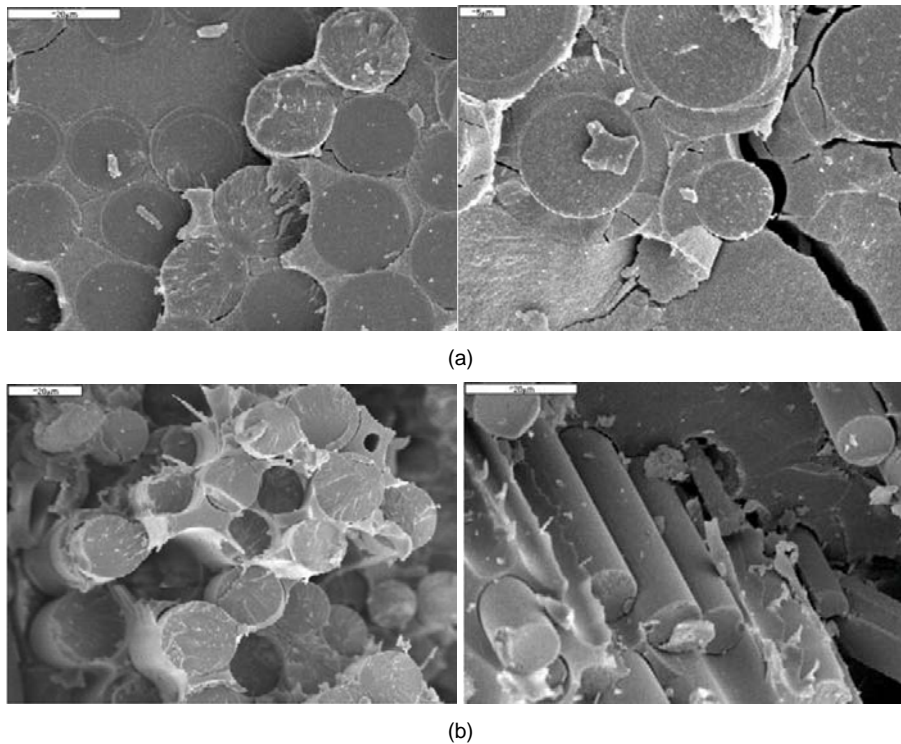


Figura V.84. Imágenes SEM fracturas en NaOH 83 semanas: (a) UPTF y (b) VETF.

En los compuestos de **UP disoluciones alcalinas** la fractura las fibras se produce por el mismo plano que la resina, lo que implica que las fibras se han visto afectadas por la degradación [Salvador 2005d], Figura V.84 (a),

esto se corresponde con los datos mecánicos, puesto que la caída en las propiedades de tracción está relacionado con la integridad de la fibra. En la imagen de la fractura Figura V.84 (a) se puede observar una capa alrededor de la fibra debido a la degradación de la misma, lo que justifica la el ataque a las fibras. Esta misma capa exterior formada por efecto de la degradación se puede ver en la Figura V.85 para fibras sin resinas expuestas en NaOH. Atendiendo a los resultados de pérdida de masa producida, degradación de fibras sin resina e imágenes de fractura de compuesto, se tiene que en **UP** en **alcalinos** se ve **afectado** tanto la **matriz**, la **fibra** como la **interfase**.

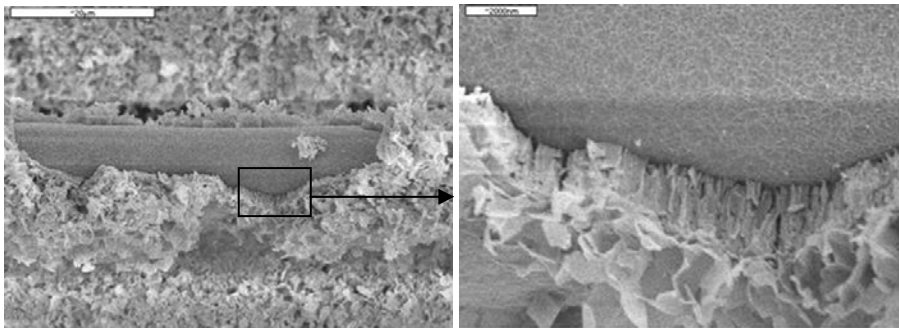
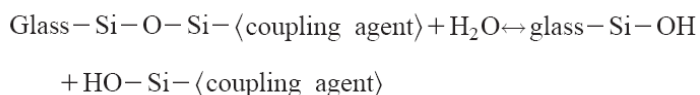


Figura V.85. Imágenes SEM fibra TF sin resina degradada en NaOH 76 días (10.9 semanas).

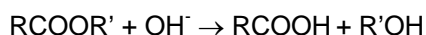
En los compuestos de **VE** las fibras no rompen exactamente por el mismo plano que la resina Figura V.84 (b), se observa fractura con mecanismo de **pull-out** de acuerdo con [Sonowala 1996], indicando que se ha producido **fallo** en la unión de la **interfase** fibra-matriz [Bagherpour 2009], produciendo pérdida en las propiedades [Engineers 2001].

La **degradación** en la **interfase** se produce por la **entrada** de **disolución**, produciendo la desunión en la interfase fibra-matriz por la hidrólisis entre el agente de acoplamiento y la fibra [Chateauminois 1995, Van de Velde 2001, Karbhari 2004a, Bagherpour 2009], dando como resultados mecanismos de fractura de pull-out Figura V.84 (b).

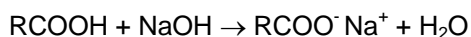


Las **disoluciones alcalinas**, como el NaOH, en las resinas de **UP** no sólo producen la **rotura** de los enlaces SiO₂ de la **fibra** sino también la **hidrólisis** de la **resina**, causando la destrucción de la misma como se observó en el apartado de absorción de agua. La resistencia a medios alcalinos es la principal deficiencia de las resinas de UP, ya que sus enlaces éster son propensos a la hidrólisis en presencia de disoluciones alcalinas [Sonowala 1996].

El efecto sobre la resina tras la exposición a NaOH puede ser explicado por mecanismos de hidrólisis alcalina de los grupos éster [Chin 1999, Gu 2001]. Dando como resultado grupos carboxilos de la hidrólisis de los enlaces éster:



Y puede además reaccionar con los hidróxidos, como la NaOH o KOH, para dar el anión carboxilato COO⁻ según la siguiente reacción:

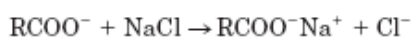
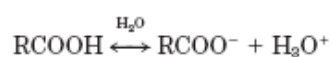
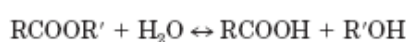


En general, pequeños fragmentos producidos por la reacción de **hidrólisis** cerca de las zonas terminales de la cadena (alcoholes, ácidos) son disueltos por disoluciones alcalinas durante la inmersión por **lixiviación** [Gu 2001], provocando la pérdida de masa en el compuesto.

Los compuestos de **VE** en **NaOH**, su reducción en la tensión de tracción se atribuye al mismo mecanismo que la degradación en solución salina, plastificación de la resina con **hidrólisis** inducida por el agua, seguida de

fallo en la **interfase** fibra-matriz por desunión, en la Figura V.84 (b) se puede apreciar el mecanismo de pull-out justificativo del tipo de degradación sufrida. Los enlaces fenil éter son más resistentes a la hidrólisis, especialmente en disoluciones alcalinas [Sonowala 1996], de ahí que la degradación sea menos acusada.

En compuestos expuestos a **disoluciones** con carácter **neutro**, como el NaCl, también se producen pérdidas de masa con tiempos prolongados de exposición, debido a la **degradación hidrolítica de la resina** [Chin 1999, Gu 2001], según la siguiente reacción:



En medios neutros la hidrólisis de los enlaces éster es mucho más lenta que en disoluciones de elevado pH, como también lo era la pérdida de propiedades mecánicas.

La **degradación más rápida** de los compuestos UP en **disoluciones alcalinas que en solución salina**, se explica porque la presencia de OH⁻ presentes en la disolución alcalina, es mucho más nucleofílico que el agua en la solución neutra salina. Por tanto, la reacción de sustitución nucleofílica del carbono del carbonilo de grupo éster, es mucho más rápida en presencia de OH⁻ que en agua [Chin 1999], provocando una degradación más rápida.

El **VE** es **más estable** a la **hidrólisis que el UP**, ya que los grupos éster son terminales y se encuentran protegidos por grupos metilo [Chin 1999, Salvador 2005b, Sahuquillo 2008b], siendo estos un impedimento estérico

de acceso a los enlaces éster, haciendo de este modo que la resina de VE sea menos sensible a la degradación que la de UP. Esto se evidencia observando que no se produce o es muy reducida la pérdida de masa de los compuestos de viniléster, como se vio en el apartado de absorción de agua. De otro lado, los grupos éster en UP, están distribuidos por la cadena principal y son más accesibles y por tanto más vulnerables al ataque hidrolítico [Chin 2001, Salvador 2005a, Salvador 2005d, Sahuquillo 2008a].

2.5. ANÁLISIS TÉRMICO

En la Tabla V.19 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de los compuestos de poliéster y viniléster.

Tabla V.19. Temperatura de transición vítrea de los compuestos de UP y VE.

Compuesto	T _g (°C)
UPTF	64.1
UPMX	66.2
UPMAT	66.4
VETF	111.2
VEMX	114.8
VEMAT	115.0

Los diferentes valores de T_g están relacionados con la fabricación manual dando compuestos con distinto espesor, a mayor espesor (compuestos reforzados con MAT) y teniendo en cuenta que la reacción de curado es exotérmica, el valor de la T_g será superior.

Como aspecto más destacado obtenido a partir del análisis térmico mediante MDSC tenemos que en los compuestos de **UP** degradados en disoluciones **neutras**, agua y NaCl, se pueden diferenciar **dos temperaturas de transición vítrea** [Kajorncheappunngam 2002, Xian 2007], relativamente próximas, durante el primer calentamiento. En cambio, para los compuestos de poliéster y viniléster degradados en medios alcalinos, y los viniléster en medios neutros, únicamente encontramos una T_g.

Estas dos temperaturas de transición vítrea se pueden ver a partir de la derivada de la señal reversible con la temperatura, que mejora la sensibilidad de dicha señal [Zhang 2000a, Salvador 2006b].

En la Figura V.86 se muestra el registro MDSC y TGA para un compuesto de poliéster sin degradar, en la que únicamente se aprecia una T_g , apareciendo por tanto un único pico en la señal derivada (rosa con línea continua) en el registro de MDSC Figura V.86 (a), confirmado con el registro de TGA Figura V.86 (b), donde hay una única señal de descomposición del polímero en TGA y un único pico en la derivada de la variación de peso.

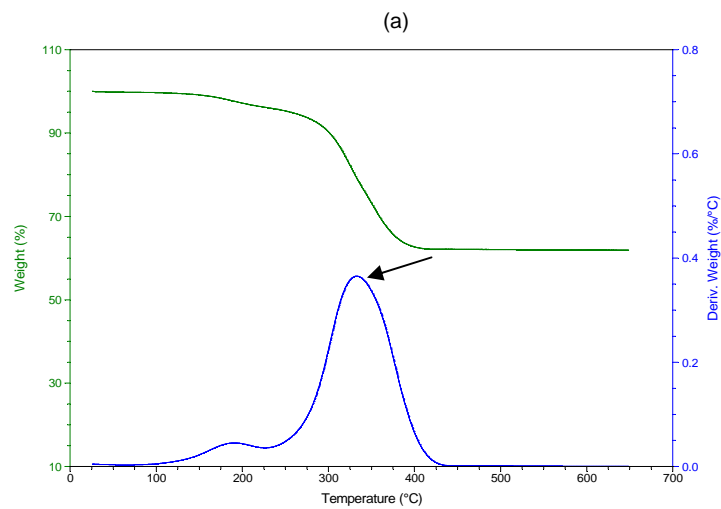
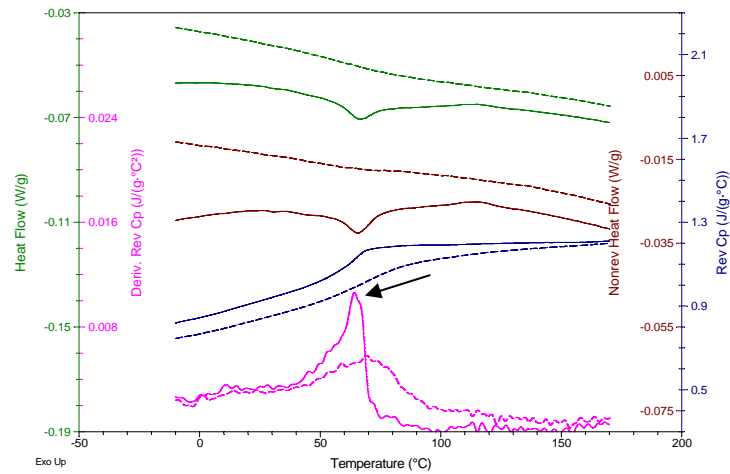
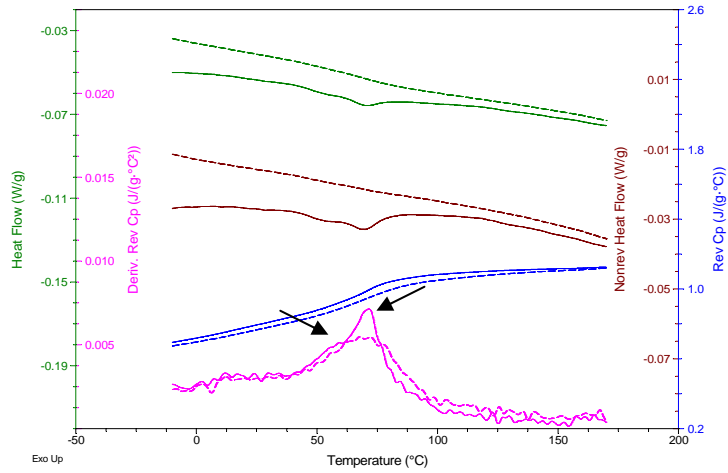
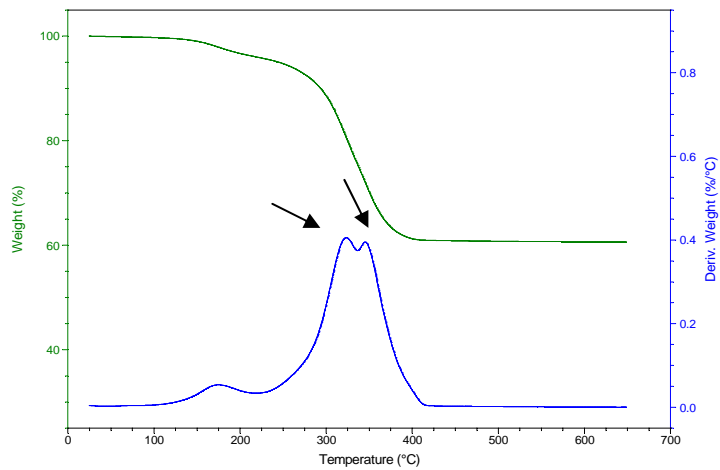


Figura V.86. Registros de UPTF sin degradar: (a) MDSC y (b) TGA.

Si comparamos los registros anteriores con lo de UPTF degradado en NaCl, Figura V.87, en este caso si que se observan las dos temperaturas de transición vítrea producto de la degradación.



(a)



(b)

Figura V.87. Registros de UPTF degradado 77 semanas en NaCl: (a) MDSC y (b) TGA.

De acuerdo con lo reportado [Zhang 2000a, Salvador 2005c], este resultado corresponde con dos fases en el compuesto [Funke 1983, Yang 1988, Yang 1991, Ganem 1994], la de menor Tg es la **fase rica en estireno** con menor peso molecular y otra **fase rica en poliéster** con un mayor grado de entrecruzamiento y por tanto con mayor Tg. Este hecho es consistente con la rotura de la cadena principal por mecanismos de **hidrólisis** [Chin 1999, Chin 2001, Van de Velde 2001, Chu 2006, Sahuquillo 2008a]. El análisis de espectroscopía de masas realizado, y tal y como se ha señalado en la Figura V.65, para tiempos de retención 29.99 min, correspondiente a ésteres aromáticos con cadena hidrocarbonada, apoya la justificación anterior, respecto a las dos fases presentes.

El tiempo de **degradación** en las disoluciones **neutras**, agua y NaCl, provoca un **aumento** en la **Tg**, en compuestos de **UP**, donde se alcanzan incrementos de 6 °C en inmersión en agua y NaCl, para tiempos de degradación de superiores a 100 semanas de exposición. El aumento en ambas disoluciones es similar Figura V.88 (a), de igual modo a como se comprobó en propiedades mecánicas.

El **aumento** en la **Tg** y la **reducción** en el valor de entalpía asociado al **curado residual** con el tiempo de exposición en estas disoluciones, es consistente con la degradación **hidrolítica** y la consecuente disolución por **lixiviación**, de segmentos de bajo peso molecular, mecanismo confirmado por el estudio de espectroscopía de masas, Figura V.65, con tiempos de retención de 5.67 min (disminución del curado residual) y 17.31 min (pérdida de cadenas y aumento en la Tg) y con la pérdida de masa producida a partir de las 13 semanas mediante ensayos de absorción de agua y de las 3000-4000 h (17-23 semanas) de exposición en la caracterización mediante nanoindentación (analizado en el apartado siguiente 2.5-Análisis superficial) donde se observa un repunte los valores de módulo.

Los ensayos de caracterización mecánica macroscópicos, flexión y tracción, no permiten observarlo. Esta pérdida de cadenas implica rigidización de la resina del compuesto por la pérdida de estas cadenas y conlleva un aumento de la T_g , con incrementos similares a los reportados [Chin 2001] de 6 °C y 4 °C en poliéster isoftálico y viniléster en medios neutros.

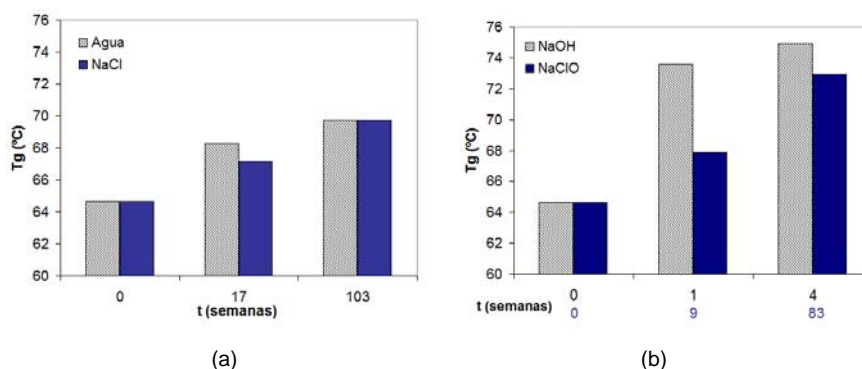


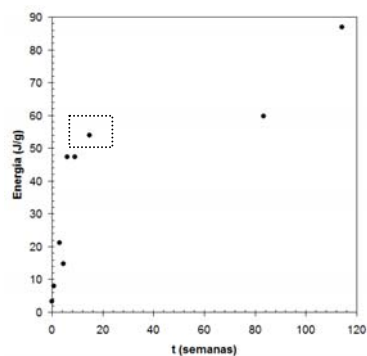
Figura V.88. Temperatura de transición vítrea para UPTF en: (a) disoluciones neutras y (b) disoluciones alcalinas.

Para el caso de las **disoluciones neutras** en **VE**, se tiene que con el tiempo de degradación **disminuye la relajación entálpica**, siendo coherente con los mecanismos de **hidrólisis** de la resina observada en la morfología superficial. Además no se observa en ningún caso curado residual, debido al curado completo de las resinas de VE tras el postcurado a 130 °C [Valea 1999]. La disminución en la T_g [Ghorbel 1993, Subramaniam 1993, Marais 1999, Karbhari 2005, Gu 2009b] es superior con refuerzo MAT que con TF, debido a que también es la que experimenta mayor absorción de agua.

En los compuestos de **UP** expuestos en **soluciones alcalinas**, se produce un **incremento** en la T_g con la exposición debido a la degradación Figura V.88 (b). El **mayor** incremento de T_g de todas la disoluciones investigadas se produce en **NaOH**. El aumento producido es consistente con la

degradación **hidrolítica** y posterior disolución por **lixiviación** [Chin 2001], de segmentos de bajo peso molecular que producen la fragilización de la resina y por tanto el aumento de la Tg [Sahuquillo 2008a], confirmado por espectroscopía de masas, Figura V.67, y donde la disminución del componente para tiempo de retención de 29.99 min (ésteres de hidrocarburos aromáticos), que desaparecen con el tiempo de exposición fragiliza la resina y produce un aumento en la Tg.

En el caso del NaOH no es posible obtener valores de Tg para tiempos superiores a 4 semanas, debido a que el valor de la relajación entálpica es muy elevada Figura V.89 (a) debido a la fragilización y deterioro producido constatado por microscopía; los valores superan los 40 J/g para tiempos cortos de inmersión, mientras que en disoluciones acuosas los valores máximos se sitúan entre 3-4 J/g. Por tanto, no es posible la cuantificación de la Tg para tiempos superiores, lo que denota la enorme agresividad de este medio Figura V.89 (b).



(a)

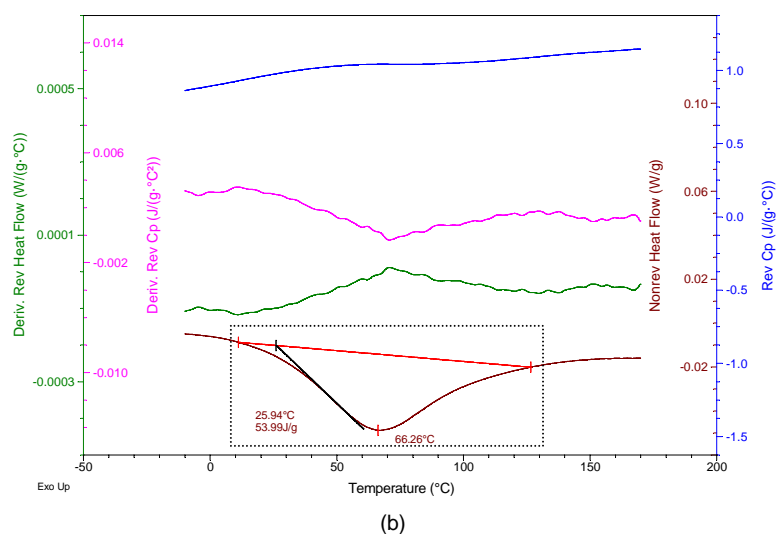


Figura V.89. Compuestos UPTF en NaOH: (a) relajación entálpica y (b) registro MDSC para compuesto expuesto 15 semanas.

El incremento en la T_g es más importante en los compuestos de UP que en VE, siendo coherente con la mayor sensibilidad a la degradación de esta resina.

Los resultados de **TGA confirman** la presencia de estas **dos T_g** como muestra la Figura V.87 (b), y que se pueden observar en compuestos de poliéster degradados en medios neutros. Observándose que la fase mayoritaria, atendiendo a los valores obtenidos como resultado de la cuantificación porcentual, es aquella que presenta una menor temperatura de descomposición. En el resto de compuestos analizados, viniléster en medios neutros y compuestos de poliéster y viniléster en medios alcalinos, vamos a tener una fase en el compuesto, debido a que únicamente hay una única pérdida de masa asociada al polímero, y por tanto un sólo pico en la derivada [Salvador 2006b].

2.6. ANÁLISIS SUPERFICIAL

2.6.1. Nanoindentación

Las propiedades de nanoindentación, modulo (E) y dureza (H), para muestras de origen sin degradación de UPMAT y VEMAT, se resumen en la Tabla V.20. Se obtienen valores comparables a los reseñados por otros autores para matrices similares [Hodzic 2001, Maurin 2009].

Tabla V.20. Propiedades nanoindentación de compuestos reforzados con MAT sin degradar.

Compuesto	E (GPa)	H (GPa)
UPMAT	4.58 ± 0.18	0.28 ± 0.01
VEMAT	4.81 ± 0.15	0.31 ± 0.02

Las pérdidas en las propiedades de nanoindentación, E y H, se muestra en la Figura V.90. Las pérdidas producidas van a estar en relación con el pH de la disolución. La disolución de **NaOH**, que es el medio analizado con el **pH** más elevado, **13.6**, es el que provoca el efecto más severo sobre los compuestos. Siendo la responsable de las pérdidas más significativas, para ambos parámetros evaluados en nanoindentación, módulo y dureza. En las primeras 2000 h de tiempo de exposición (~12 semanas) en UPMAT, se producen pérdidas del 60% en E y superiores al 80% en H Figura V.90 (a) y (b). Confirmando las desventajas de las matrices de poliésteres por la hidrólisis en disoluciones alcalinas [Abeysinghe 1982, Mortaigne 1997, Chin 1999].

Es importante mencionar que para UPMAT en NaOH no fue posible obtener resultados de nanoindentación para tiempos de exposición superiores a 2200 h (~12 semanas), debido al importante deterioro de la superficie del compuesto para tiempos superiores. Esto denota una notable reducción en la integridad del material compuesto por la importante disminución en el contenido de resina debido a la lixiviación [Sahuquillo 2008a], como ya se

comprobó en el análisis de la pérdida de masa del compuesto con el tiempo de exposición. Quedando capas de resina superficiales demasiado delgadas y quebradizas, no siendo posible caracterizar las muestras por medio de ensayos de nanoindentación.

Las **disoluciones neutras, agua (pH = 7.7) y NaCl (pH = 6.3)**, provocan un envejecimiento de menor intensidad comparado con las disoluciones alcalinas y en particular con la de NaOH. Para estas disoluciones la disminución en las propiedades a las 2000 h (~12 semanas) es menos importante, alrededor del 30-35% para ambas propiedades de E y H Figura V.90 (a). En las disoluciones neutras es necesario mayor tiempo de degradación para conseguir el mismo efecto que en NaOH en las citadas propiedades. Las pérdidas en E son 55% en solución salina y del 60% agua Figura V.90 (a), mientras que son del 50% y del 70% respectivamente en H Figura V.90 (b). Por lo tanto, las disoluciones neutras muestran un comportamiento similar de disminución general de las propiedades para muestras envejecidas [Hodzic 2001], teniendo en cuenta que la el agua, con un pH ligeramente superior al NaCl provoca mayor nivel de degradación, de igual modo que ocurría en las propiedades mecánicas a escala macro. La degradación en los extremos de la muestra es más evidente, debido a que es la zona más expuesta [Maurin 2009].

En general, se puede observar un incremento en las propiedades de nanoindentación Figura V.90 (a) y (b) en ambos compuestos en agua y solución salina para tiempos superiores a 4000 h (~24 semanas).

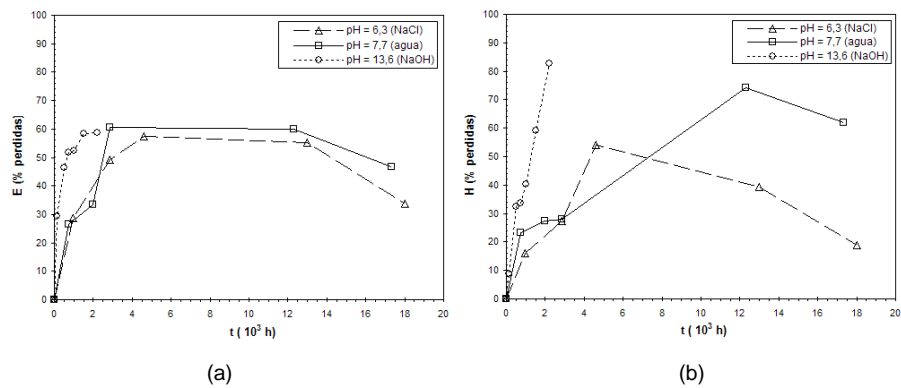


Figura V.90. Resultado de nanoindentación en UPMAT: (a) módulo (E) y (b) dureza (H).

Este aumento implica un aumento de la rigidez del material siendo coherente con la **degradación hidrolítica** que produce la plastificación de la matriz [Maurin 2009] y la posterior **disolución** de **cadena**s de bajo peso molecular por lixiviación. La pérdida de segmentos de bajo peso molecular está relacionado con la fragilidad del material, lo que revierte en una mayor E y H, y por lo tanto un aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) [Chin 2001]. Este aumento en la T_g con el tiempo de exposición se observó en los resultados de análisis térmico [Sahuquillo 2008a].

Este repunte en propiedades, no es observable en las propiedades mecánicas macroscópicas con el tiempo de exposición, y puede deberse a la rigidización a nivel superficial por efecto de la degradación y ser detectable a escala nano o micrométrica, por ejemplo mediante nanoindentación, y no mediante ensayos mecánicos que reportan parámetros macroscópicos [Maurin 2009]. Este cambio en el comportamiento sólo se ha observado por nanoindentación y análisis térmico por medio del aumento de T_g [Sahuquillo 2008a]. Los ensayos mecánicos macroscópicos, flexión y tracción, muestran propiedades similares para estos dos medio neutros, con una degradación más

importante para los compuestos de UP que en los de VE, de acuerdo con los resultados de nanoindentación obtenidos en la Figura V.90 (a) y (b).

Además, el efecto de la degradación está relacionado con el pH de la disolución, de forma que el pH más alto es el que produce mayor efecto sobre los compuestos. En la Figura V.91 para VEMAT se pueden observar pérdidas en E y H de al menos en 80% para tiempos de exposición superiores a 19000 h (113 semanas) en disoluciones acuosas de NaOH. Para medios neutros, las pérdidas de propiedades son más bajas Figura V.91 (a) y (b). Del mismo modo, los compuestos de viniléster expuestos en agua presentan menores valores de pérdidas de E y H alcanzando valores de pérdidas del 60% y 55% respectivamente para tiempos largos de exposición. Con valores del 40% y 45% para la solución de NaCl. Con lo que es posible observar que existe una correlación entre el carácter de disolución, neutra o alcalina, y el efecto que produce en los compuestos a nivel de superficie, con un efecto más importante sobre las resinas cuando el pH aumenta.

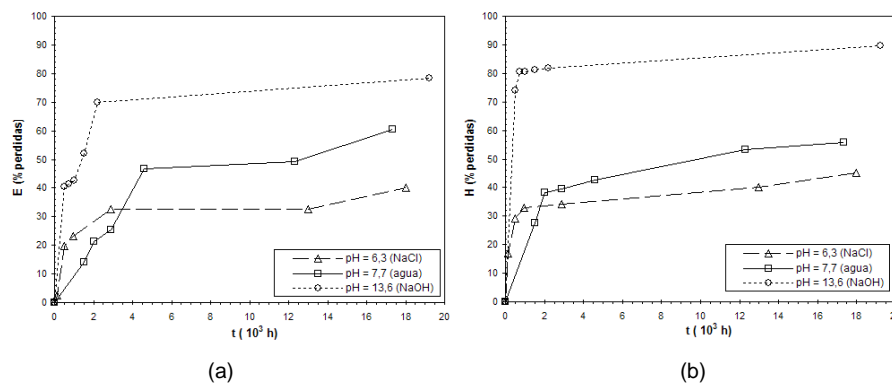


Figura V.91. Resultado de nanoindentación en VEMAT: (a) módulo (E) y (b) dureza (H).

2.6.2. Microscopía de fuerza atómica

Resultados de AFM se representan como la variación de la rugosidad con el tiempo, definido como rugosidad (R_a) por el tiempo de exposición Figura V.92.

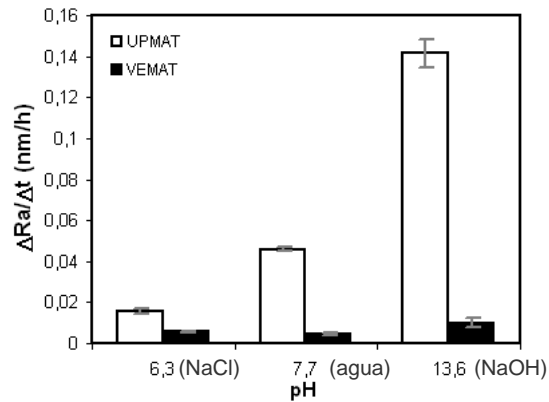


Figura V.92. Variación de la rugosidad superficial con el pH (en regiones $71 \times 71 \mu\text{m}^2$).

Los cambios más significativos en la rugosidad, se producen en las disoluciones con un mayor pH la disolución de NaOH, como muestra en la Figura V.92, en concordancia con los resultados de nanoindentación.

El cambio de **rugosidad** de la superficie es **mayor** para los compuestos inmersos en una disolución **alcalina** respecto de las neutras, con valores de 1.42×10^{-1} nm/h para UPMAT y 1.01×10^{-2} nm/h para VEMAT.

La mayor agresividad de las **disoluciones alcalinas** se refleja también en un **mayor deterioro superficial** [Abyinghe 1982, Chin 1999] aumentando su rugosidad, y por lo tanto produciendo un efecto más dañino para la superficie de la resina [Gu 2001], como muestra la Figura V.93 (b). Esta imagen revela una superficie irregular mostrando zonas más claras a mayor altura, así como picaduras (pequeñas) y poros (de mayor tamaño), zonas más oscuras [Gu 2001, Sahuquillo 2009a]. Los cambios importantes en el

estado superficial con la exposición mostrando una morfología superficial irregular en AFM Figura V.93 (b), la pérdida de masa producida en los compuestos UP en alcalis y los resultados de nanoindentación obtenidos corroboran los mecanismos de **hidrólisis y lixiviación** propuestos para las **disoluciones alcalinas** [Sahuquillo 2009b].

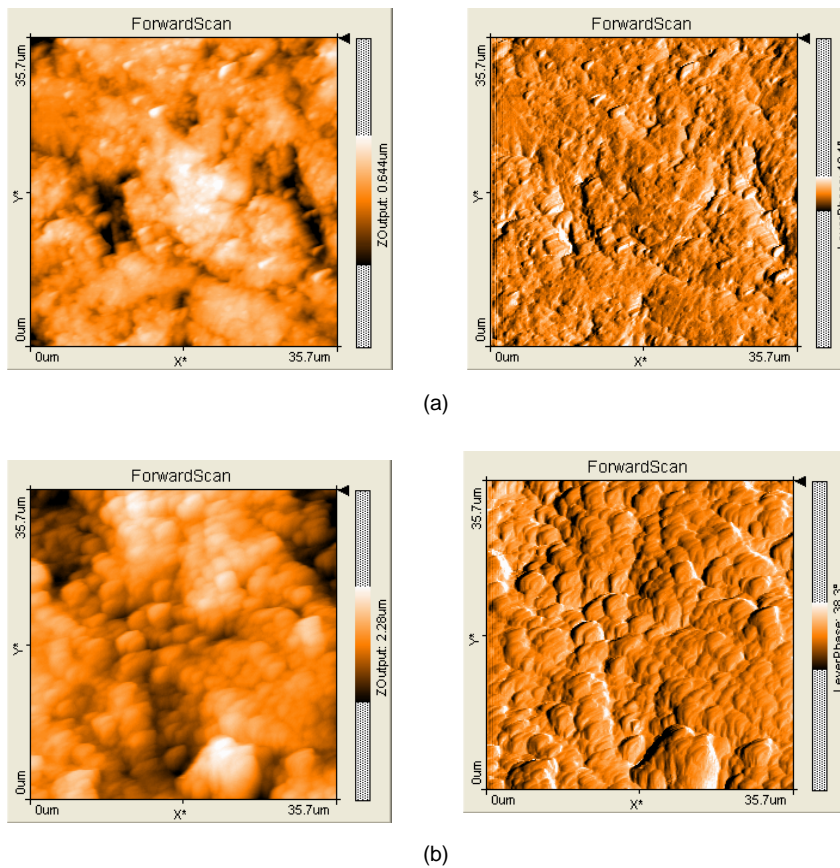


Figura V.93. Imágenes SEM de UPMAT: (a) 18000 h (95 semanas) en NaCl y (b) 2200h (13 semanas) en NaOH.

La mayor agresividad de las **disoluciones alcalinas** se refleja también en un **mayor deterioro superficial** [Abysinghe 1982, Chin 1999] aumentando

su rugosidad, y por lo tanto produciendo un efecto más dañino para la superficie de la resina [Gu 2001], como muestra la Figura V.93 (b). Esta imagen revela una superficie irregular mostrando zonas más claras a mayor altura, así como picaduras (pequeñas) y poros (de mayor tamaño), zonas más oscuras [Gu 2001, Sahuquillo 2009a]. Los cambios importantes en el estado superficial con la exposición mostrando una morfología superficial irregular en AFM Figura V.93 (b), la pérdida de masa producida en los compuestos UP en alcalis y los resultados de nanoindentación obtenidos corroboran los mecanismos de **hidrólisis y lixiviación** propuestos para las **disoluciones alcalinas** [Sahuquillo 2009b].

Los valores de la **rugosidad** del UPMAT en **disoluciones neutras**, agua (pH 7.7) y solución salina (pH 6.3), Figura V.92, son 4.59×10^{-2} nm/h y 1.57×10^{-2} nm/h, respectivamente. Que supone **un orden de magnitud menor que** las obtenidas en **NaOH**, confirmando la mayor agresividad de esta disolución. La variación de la rugosidad por la degradación, confirma que en las disoluciones neutras también se produce **lixiviación** de segmentos de bajo peso molecular, aunque a una velocidad muy inferior a la de medios alcalinos.

Las imágenes de AFM muestran que los materiales expuestos a disoluciones de NaCl tienen una superficie más lisa Figura V.93 (a), representada con una escala de alturas mucho menor, se aprecia que las irregularidades en la superficie en forma de crestas y valles provocados por la degradación no son tan importantes como las de compuestos expuestos en NaOH Figura V.93 (b), obteniendo compuestos con menos rugosidad [Raghavan 2000, Sahuquillo 2010] como se muestra en la Figura V.92. Confirmando que los **mecanismos** responsables de la **degradación** son mucho **más severos en NaOH** que en los medios neutros [Chin 1999], observándose que se produce una correlación entre el efecto de la

degradación y el pH de las disoluciones al igual que ocurría en nanoindentación. Por esta razón, en las soluciones alcalinas es posible observar mayores cambios de nivel sobre la superficie del compuesto Figura V.93 (b). En las imágenes de fase Figura V.93 (imágenes de la derecha) es posible observar en los dos compuestos, un material bastante homogéneo tras el período de degradación debido a que la superficie es la zona más expuesta, aunque con diferencias mecánicas entre ellas, como se obtuvo en nanoindentación.

Los compuestos **VE** sufren **cambios** en la **rugosidad**, aunque como en otras propiedades evaluadas **menos** evidentes que los observados en **UP** [Chin 2001, Mouritz 2004]. La rugosidad de la superficie de VEMAT, muestra un valor de 4.56×10^{-3} nm/h para el agua (pH 7.7) y 5.69×10^{-3} nm/h para la solución salina (pH 6.3) y 1.01×10^{-2} nm/h para disolución NaOH (pH 13.6), Figura V.92. Lo que significa diferencias son **un orden de magnitud inferior comparando** los resultados de compuestos **UP** en todas las disoluciones consideradas. Confirmando que los compuestos de viniléster son menos susceptibles a la degradación que los de poliéster, puesto que los grupos funcionales están localizados en el extremo de la cadena polimérica y están protegidos por los grupo metilo, mientras que en los compuestos de poliéster estos grupos están distribuidos a lo largo de la cadena siendo más accesibles [Chin 1999, Chin 2001, Salvador 2005a, Sahuquillo 2008a, Sahuquillo 2009b]. Por lo tanto, los compuestos de matriz de viniléster son menos sensibles a los mecanismos de degradación, de acuerdo con la estructura de sus cadenas, de acuerdo con los resultados de nanoindentación donde se obtuvieron menores variaciones en las propiedades de los compuestos de VE.

2.6.3. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

En las imágenes de FESEM, se puede observar que la disolución de **NaOH** provoca el **mayor deterioro** a nivel **superficial**, principalmente en los compuestos de UP [Van de Velde 2001, Gu 2001], como muestra la comparativa de imágenes FESEM con la superficie del material origen y expuesto en NaCl Figura V.94. Una superficie heterogénea y con defectos ayuda al medio de degradación en el inicio del deterioro [Mortaigne 1997]. Como resultado del ataque químico, la **superficie** externa tiene un aspecto **rugoso** con morfología esponjosa como se muestra Figura V.94 (c).

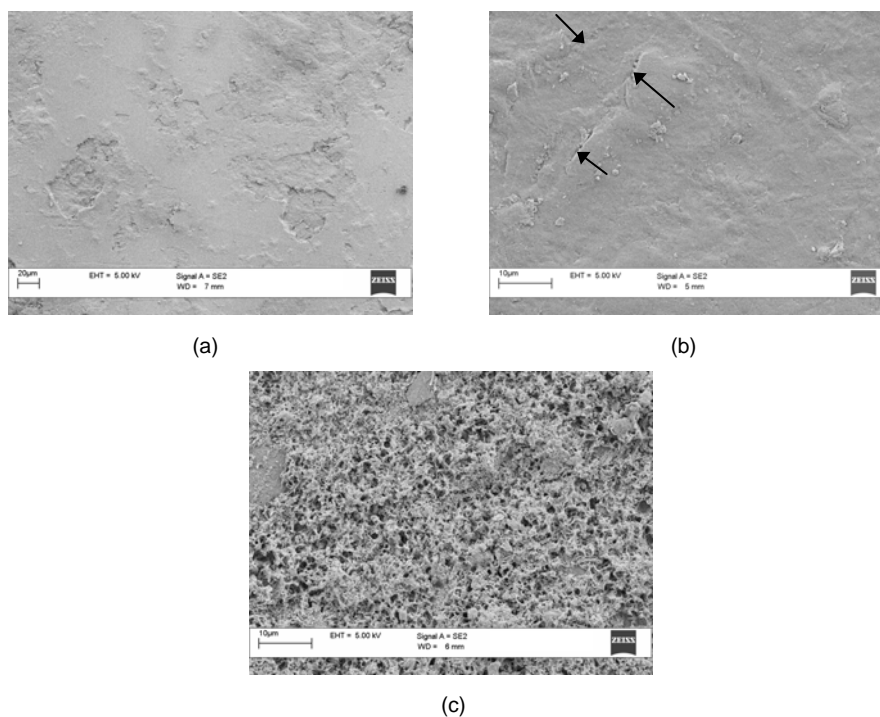


Figura V.94. Imágenes FESEM de UPMAT: (a) Material origen, (b) NaCl -73 semanas y (c) NaOH-13 semanas.

Esto se justifica como consecuencia de la **disolución de la matriz** producida por el predominio de mecanismos de **lixiviación** de cadenas cortas procedentes de la resina y aparición de picaduras, donde la integridad del compuesto y sus propiedades se ven seriamente comprometidas [Van de Velde 2001]. Además esta pérdida de material facilita la entrada de la disolución en el compuesto pudiendo acceder a otros constituyentes del mismo y haciendo mucho más extensiva y perjudicial para el compuesto. Los efectos del deterioro se corroboran por la pérdida de masa del compuesto que deja una morfología superficial porosa, irregular y con zonas de falta de material [Gu 2001], con el consiguiente incremento en la rugosidad evidenciada por AFM y la importante disminución en las propiedades mecánicas obtenidas en nanoindentación y macroscópicas sobre todo en flexión relacionado con el efecto de la degradación a nivel superficial.

Otro aspecto bastante diferente se obtiene comparando con los compuestos UPMAT expuestos a soluciones salinas Figura V.94 (b). El daño en disoluciones acuosas no es tan severo como en Figura V.94 (c), presentando una superficie lisa [Hodzic 2000]. En este caso, la superficie se caracteriza por presentar algún poro señalado en la Figura V.94 (b) que puede convertirse en pequeñas microgrietas, por la extracción de segmentos solubles de la matriz [Sahuquillo 2009b].

Del mismo modo, en los compuestos de VE y de acuerdo con su estructura molecular, se ven menos afectados por la acción del agua o la solución salina comparada con los compuestos de UP [Sahuquillo 2010]. Los compuestos de VEMAT presentan una superficie menos deteriorada con una morfología lisa similar a la que muestra en Figura V.94 (b) para UPMAT, siendo menos susceptible a la degradación y por tanto con menor rugosidad.

2.6.4. Ángulo de contacto

De acuerdo con la estructura general de las resinas de poliéster, estas resinas son más hidrofílicas, Figura V.95 con un menor ángulo de contacto para las resinas no expuestas. Este ángulo es aproximadamente de 85° para UPMAT y 95° para VEMAT.

En general, hay una reducción en el ángulo de contacto con el tiempo de exposición. El ángulo de contacto de los compuestos de **UPMAT** se reduce hasta los 55° en el NaOH y hasta los 70° en agua y NaCl para tiempos cortos de exposición de alrededor de 2500h (~13 semanas), como muestra la Figura V.95. La caracterización del ángulo de contacto de los compuestos para tiempos superiores sólo es posible en las disoluciones neutras, ya que en disoluciones alcalinas y debido al deterioro superficial tan importante no es posible.

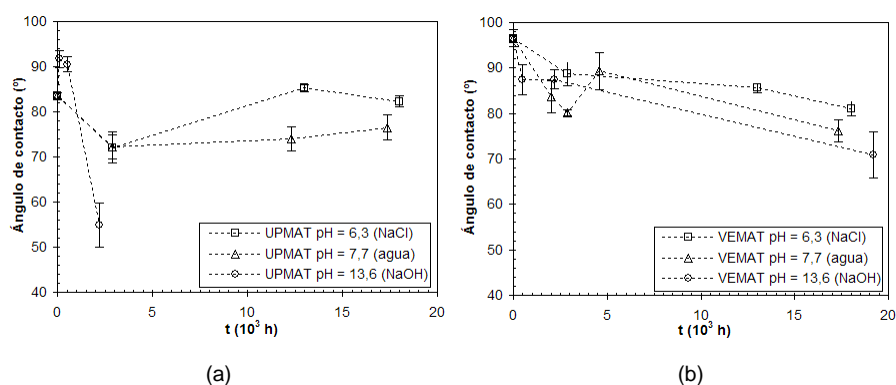


Figura V.95. Ángulo de contacto: (a) UPMAT Y (b) VEMAT.

En VEMAT, se produce una disminución hasta los 80° y 90° para periodos cortos en todas las disoluciones. Para tiempos largos de exposición, estos caen hasta los 80 - 85° en medios neutros y hasta los 70° para medios alcalinos. Lo que reafirma que el deterioro superficial es superior en los

compuestos UP que en VE, ya que menores ángulos de contacto aumentan la mojabilidad. Como resultado de las buenas propiedades de las resinas de viniléster, los compuestos VEMAT muestran una tendencia de descenso progresivo del valor del ángulo de contacto durante todo el periodo de inmersión, mientras que la caída es más pronunciada en los compuestos de UP.

Los mecanismos de hidrólisis y lixiviación asociados a la degradación del UPMAT en NaOH, produce mayores cambios en los ángulos de contacto, como muestra la Figura V.95 (a), debido al importante aumento de la rugosidad, por la falta de material y huecos causados por la lixiviación que hace más fácil la penetración de la disolución [Gu 2001], y por tanto el ángulo de contacto disminuye rápidamente.

Para el UPMAT en **disoluciones neutras**, en agua (pH=7.7) y en NaCl (pH=6.3), se produce una **disminución del ángulo de contacto** debido a la **hidrólisis**, dando como resultado una material más hidrofílico Figura V.95 (a). Aunque para periodos de exposición largos se obtiene un ligero aumento de dicho ángulo de contacto. Esto implica un cambio en la superficie que se convierte en hidrófoba. Esto se explica porque para **tiempos** de exposición **prolongados** la extracción de especies solubles por **lixiviación**, tales como las especies, por ejemplo, ésteres aromáticos, grupos hidroxilo de fin de cadena [Fraga 2003, Mouritz 2004, Gu 2009a, Gu 2009b], producen este **aumento** en el ángulo de contacto [Sahuquillo 2009b].

El mecanismo de **hidrólisis** es el responsables de la degradación en los compuestos de **VE** que produce la rotura de la cadena principal Figura V.95 (b), de forma que el compuesto **aumenta** carácter **hidrofílico** que se refleja en **menores** valores de **ángulo de contacto** con el tiempo de exposición lo que confirma este mecanismo de degradación.

VI. CONCLUSIONES

1. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes de esta investigación respecto a las diferentes variables investigadas, al modelo de comportamiento propuesto y a los diferentes mecanismos de degradación involucrados en el deterioro de materiales compuestos de UP y VE reforzados con fibra de vidrio y sometidos a la inmersión en de medios neutros y alcalinos:

- **MATERIAL INICIAL FABRICADO POR MOLDEO MANUAL**

- En los materiales de partida, los **mayores indicadores** mecánicos se obtienen con la disposición **TF** y las **menores** con **MAT**, mientras que el **MX** presenta propiedades intermedias; consiguiendo mejores propiedades con mayores fracciones de refuerzo y fibras orientadas en la dirección de los esfuerzos soportados.

- **EFECTO DEL TIEMPO DE DEGRADACIÓN**

- La evolución de las propiedades mecánicas ha permitido diferenciar **dos zonas** de comportamiento, dentro del descenso general producido en las propiedades:

- La **primera**, donde el deterioro producido es más significativo, y se produce un **descenso acusado** en las propiedades mecánicas y se produce en para periodos cortos de exposición.

- Una **segunda zona**, para tiempos superiores, donde las propiedades mecánicas tienden hacia un **valor asintótico** dentro de la tendencia descendente continúa con el tiempo de exposición.

- El tiempo entre estas dos zonas donde se produce el cambio de comportamiento es similar para medios con similar carácter químico. Situándose entorno a **13-17 semanas** en disoluciones con carácter neutro y

de **7-9 semanas** para las alcalinas, los tiempos menores están relacionados con una degradación más acusada.

- **MODELO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO**

- El análisis del comportamiento mecánico observado ha permitido proponer un *modelo predictivo* de la respuesta mecánica, basado en los resultados experimentales de flexión, tracción, impacto y dureza, que se ajusta a un **modelo exponencial decreciente**, consiguiéndose un **buen nivel de correlación**, con valores de coeficiente de correlación entre el 0.80 y próximos o superiores al 0.90 y un valor estimado de error inferior al 10%.

- Se ha definido un **indicador de pérdidas**, a partir de parámetros del modelo, que nos permite estimar la **velocidad** del proceso de degradación y analizar el efecto de las diferentes variables.

- Una tendencia similar del comportamiento de los indicadores mecánicos con el tiempo de inmersión, a nivel macroscópico, se ha encontrado en los estudios de **nanoindentación** realizados. Para doce semanas de exposición se registraron pérdidas en UPMAT del **60%** en **módulo** y del **80%** en **dureza** en NaOH, sin embargo en agua y NaCl las pérdidas para este mismo tiempo de exposición rondan el **30-35%**.

- **EFEECTO DEL REFUERZO**

- Atendiendo a la disposición de refuerzo en los compuestos, los reforzados con **MAT** son los que muestran los **menores indicadores de pérdidas**, mientras que los reforzados con **TF** los que presentan **mayor indicador de pérdidas** y por tanto la merma en propiedades se produce de forma más rápida.

- El efecto de la degradación es más **evidente** en compuestos que desde el principio tienen un mejor comportamiento mecánico, refuerzo con **TF**, ya que la merma en propiedades, producida por haberse visto afectado algún constituyente del material compuesto, repercute más **significativamente** en el correcto funcionamiento del compuesto.

- Las pérdidas de propiedades de flexión por unidad de tiempo, definidas por el indicador de pérdidas, en TF son el **doblo** que en MAT. Para el comportamiento en tracción esa diferencia entre ambos refuerzos es ligeramente inferior, ya que se precisa una degradación con mayor profundidad y que se consigue con tiempos más largos.

- De las tres disposiciones de refuerzos empleadas, son **TF** y **MAT**, los más **representativos** al marcar el umbral máximo y mínimo de pérdidas respecto a la orientación del refuerzo.

- **AGRESIVIDAD DE LAS DISOLUCIONES**

- Todas las disoluciones utilizadas en la inmersión de los compuestos, con el **tiempo de exposición** producen pérdidas en las propiedades mecánicas respecto al material de partida. Provocando **cambios irreversibles** que suponen el deterioro permanente de los mismos.

- El **nivel de agresividad** manifestado por las disoluciones está en función del grado de deterioro producido en el compuesto. El indicador de pérdidas, que relaciona la pérdida en propiedades por unidad de tiempo, permite **clasificar** los medios en función de la agresividad mostrada, y por tanto en función de la rapidez del deterioro producido.

- Este indicador se correlaciona con el **pH**, siendo la degradación más agresiva cuanto mayor es el pH de la disolución. Las disoluciones neutras, agua y NaCl, presentan una evolución de propiedades similares, siendo el **NaCl** el que tiene un **menor indicador de pérdidas**.

- Las **disoluciones** con carácter **alcalino** producen el **mayor deterioro** en los compuestos, independientemente de la resina utilizada como matriz. Estas suponen un peligro mayor para estos materiales al reducir de forma considerable su tiempo de vida útil. La disolución **NaOH** es la más agresiva. En su comportamiento a flexión el indicador de pérdidas es entre **5 y 10 veces superior** a la manifestada por las disoluciones **neutras**, pudiendo definir el comportamiento en NaCl y NaOH como las disoluciones más representativas.

- **EFEECTO DE LA RESINA**

- Los compuestos con resinas de **VE** presentan **indicadores de pérdidas** de propiedades con el tiempo de exposición inferior a los de **UP**, **resistiendo mejor** el efecto de la **degradación**, lo que se justifica por su estructura química.

- En la resina de **VE**, los grupos éster, susceptibles de ataque **hidrolítico** están situados en los extremos de la cadena, y protegidos por grupos metilo, dificultando así el ataque por las disoluciones, si se compara con el **UP** que cuenta con una estructura mucho más accesible.

- La diferencia de velocidad de degradación de compuestos UP respecto al VE es entre **2.0-3.5 veces superior** en los **medios neutros** y entre **1.5-2.5** en las disoluciones **alcalinas**. La degradación más severa de las disoluciones alcalinas, hace que la diferencia entre el indicador de pérdidas entre UP y VE sea inferior.

- **MECANISMOS DE DEGRADACIÓN**

-La degradación de los compuestos se evidencia por el **deterioro superficial**, pérdida de brillo, que conducen a un **cambio de color**, que continúa hasta la aparición de manchas o señales blancas visibles en la superficie del material. Esto se traduce en un **aumento de la rugosidad**, comprobado por los estudios de **AFM** realizados.

- La observación de la superficie por FESEM, así como la observación de picaduras y porosidad superficial, detecta que la variación de rugosidad es un orden de magnitud superior en resinas de **UP** frente a **VE**, y también en medios **alcalinos** frente a **neutros**.

- Las manchas superficiales son el resultado de la **lixiviación** de la resina y extracción de segmentos solubles de bajo peso molecular y de ataque a las fibras refuerzo, lo cual es coherente con las pérdidas de masa registradas con el tiempo de exposición.

-El daño se produce a través de la rotura de los enlaces Si-O de la red del vidrio, con **intercambio de iones**, que provoca profundas picaduras o deterioro superficial, en las zonas en contacto y cambios en la composición de la fibra para tiempos superiores a 1.5-3 semanas en NaOH.

-La intensidad del ataque aumenta con el tiempo de inmersión y produce degradación de la interfase mediante mecanismos de **hidrólisis** que provocan la desunión en la interfase fibra-matriz, con generación de microgrietas en la resina y el deterioro de la fibra, como lo demuestran los análisis de EDX realizados y los propios registros de microscopia.

- En disoluciones **alcalinas**, **NaOH**, con resinas de **UP**, se produce la rotura de enlaces de la fibra, además de la **hidrólisis** de los grupos éster de la resina, dando pequeños fragmentos de cadena que son disueltos por **lixiviación**, causando la consiguiente pérdida de masa e integridad del material compuesto. Esta es más rápida que en soluciones salinas, debido al mayor carácter nucleofílico del grupo OH^- , que favorece la reacción de sustitución.

- En disoluciones de carácter **neutro**, se produce la degradación **hidrolítica** de los enlaces éster de las resinas. Este es el mismo mecanismo de degradación encontrado en disoluciones **alcalinas**, con resinas de **VE**, que produce el fallo en la interfase.

- Los mecanismos involucrados en los procesos de deterioro, atendiendo a la agresividad del medio, se detectan fácilmente a través de la **medida del ángulo de contacto**. Tras 13 semanas de inmersión se produce una disminución del mismo en UPMAT, hasta los **55°** en NaOH, y hasta **70°** en disoluciones de agua y NaCl, lo que evidencia la agresividad del ataque superficial mediante mecanismos de **hidrólisis y lixiviación**.

- **ANÁLISIS TÉRMICO**

- El aspecto más destacado obtenido a partir del análisis térmico por MDSC, es que, en los compuestos de **UP** expuestos a disoluciones **neutras**, se pueden diferenciar **dos Tg**, que se corresponden con dos fases presentes en el compuesto. De un lado una fase rica en estireno y otra rica en poliéster con mayor grado de entrecruzamiento, comprobado con los resultados de espectroscopía de masas obtenidos.

- Esto es consistente con el mecanismo de degradación de rotura de la cadena polimérica por **hidrólisis**. El **aumento** en la **Tg** y la disminución del curado residual registrado con el tiempo de exposición, justifican la disolución de segmentos de cadena por lixiviación que rigidizan la matriz, tal y como ha puesto de manifiesto el estudio de espectroscopía de infrarrojos.

- En medios **neutros** en **VE**, se produce la disminución en la Tg coherente con el mecanismo de **hidrólisis**, siendo de mayor magnitud en refuerzo MAT que en TF, al ser los compuestos que experimentan mayor absorción de agua.

- En disoluciones **alcalinas** los compuestos **UP** también registran un aumento de la Tg, superior al observado en medios neutros, que corrobora los mecanismos de hidrólisis y lixiviación más intensa sufridos por los compuestos, que producen una mayor fragilización de la resina. El incremento es superior al obtenido en VE en virtud de su mayor susceptibilidad a la degradación.

- **MORFOLOGÍA DE LA FRACTURA**

- En disoluciones **neutras**, en compuestos de **UP** y **VE** se observan mecanismos de **pull-out** por deterioro de la interfase, además de la hidrólisis de la resina con un leve ataque de fibras verificado con pérdida de masa y análisis composicional.

- En los compuestos de **UP** en disoluciones **alcalinas** es evidente el ataque a las fibras, lo cual se corresponde con el comportamiento mecánico analizado, mostrando un aspecto similar al de las fibras que hubieran estado expuestas sin resina, con fuerte deterioro de la matriz e interfase. En

las resinas de **VE** hay fallo en la interfase y **pull out** similar al obtenido en medios neutros.

VII. REFERENCIAS

REFERENCIAS

- A. Ishisaka, M. K. (2004). "Examination of the time-water content superposition on the dynamic viscoelasticity of moistened polyamide 6 and epoxy." *Journal of Applied Polymer Science* 93(2): 560-567.
- Abeysinghe, H. P., W. Edwards, et al. (1982). "Degradation of Crosslinked Resins in Water and Electrolyte-Solutions." *Polymer* 23(12): 1785-1790.
- Agrawal, S., A. Mishra, et al. (2003a). "Effect of diluents on the curing behavior of vinyl ester resin." *Journal of Applied Polymer Science* 87(12): 1948-1951.
- Agrawal, S., A. Mishra, et al. (2003b). "Effect of diluents on the decomposition behavior of vinyl ester resin." *Journal of Applied Polymer Science* 87(12): 1952-1956.
- Akay, M., S. K. Ah Mun, et al. (1997). "Influence of moisture on the thermal and mechanical properties of autoclaved and oven-cured Kevlar-49/epoxy laminates." *Composites Science and Technology* 57(5): 565-571.
- Akil, H. M. (2010). "Water absorption study on pultruded e-glass fibre reinforced unsaturated polyester composites." *Advanced Composites Letters* 19(3): 67-73.
- Al-Assafi, S. (2005). "Analysis of aged vinylester and polyester pultruded composites." *Journal of Advanced Materials* 37(4): 70-75.
- Alvarez, V., E. Rodriguez, et al. (2006). "Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 85(2): 383-389.
- Apicella, A., C. Migliaresi, et al. (1983). "The water aging of unsaturated polyester-based composites - influence of resin chemical-structure." *Composites* 14(4): 387-392.
- Arun, K. V., Basavarajappa, S. , Sheregara, B. S. (2010). "Damage characterisation of glass/textile fabric polymer hybrid composites in sea water environment." *Materials & Design* 31(2): 930-939.
- ASM_International (2003). *Characterization and failure analysis of plastics*, ASM International.

- Assche, G. V. and B. V. M. a. Y. Saruyama (2001). "Frequency dependent heat capacity in the cure of epoxy resins." *Thermochimica Acta* 377(s 1-2): 125.
- Bagherpour, S., R. Bagheri, et al. (2009). "Effects of concentrated HCl on the mechanical properties of storage aged fiber glass polyester composite." *Materials & Design* 30(2): 271-274.
- Banna, M. H., J. Shirokoff, et al. (2011). "Effects of two aqueous acidic solutions on polyester and bisphenol A epoxy vinyl ester resins." *Materials Science and Engineering: A* 528(4-5): 2137-2142.
- Bellenger, V., B. Mortaigne, et al. (1992a). "Structure Property Relationships for Styrene Cross-Linked Polyesters .1. Network Structure and Rubbery Elastic-Modulus." *Journal of Applied Polymer Science* 44(4): 643-651.
- Bellenger, V., B. Mortaigne, et al. (1992b). "Structure Property Relationships for Styrene Cross-Linked Polyesters .2. Glass-Transition Temperature." *Journal of Applied Polymer Science* 44(4): 653-661.
- Bellenger, V., M. Ganem, et al. (1995). "Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters." *Polymer Degradation and Stability* 49(1): 91-97.
- Bergeret, A., M. P. Bozec, et al. (2004). "Study of interphase in glass fiber - Reinforced poly(butylene terephthalate) composites." *Polymer Composites* 25(1): 12-25.
- Bertini, F. and V. V. Zuev (2007). "Thermal behaviour and degradation of a liquid crystalline alkylene-aromatic polyester."
- Boinard, E., R. A. Pethrick, et al. (2000). "Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fibre reinforced composites-polyester and vinyl ester laminates." *Journal Of Materials Science* 35(8): 1931-1937.
- Bottcher, A. and L. A. Pilato (1997). "Phenolic resins for FRP systems." *Sampe Journal* 33(3): 35-40.
- Cabral-Fonseca, S., J. R. Correia, et al. (2011). "Artificial Accelerated Ageing of GFRP Pultruded Profiles Made of Polyester and Vinylester Resins: Characterisation of Physical-Chemical and Mechanical Damage." *Strain*. In press.

- Camino, G., A. Y. Polishchuk, et al. (1998). "Water ageing of SMC composite materials: a tool for material characterisation." *Polymer Degradation And Stability* 61(1): 53-63.
- Cardona, F., D. Rogers, et al. (2007a). "Investigation of the effect of styrene content on the ultimate curing of vinylester resins by TGA-FTIR." *Journal of Composite Materials* 41(2): 137-152.
- Cardona, F. (2007b). "Investigation by TGA-FTIR of the effect of styrene content and thickness on the UV-curing of vinylester resins." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 20(6): 601-615.
- Carter, H. G. (1978). "Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins." *Journal of Composite Materials* 12(APR): 118-131.
- Collings, T. A. (1991). "The use of resin hybrids to control moisture absorption in fiber-reinforced plastics." *Composites* 22(5): 369-372.
- Cook, W. D., Simon, G. P., Burchill, P. J., Lau, M., Fitch, T. J. (1997). "Curing kinetics and thermal properties of vinyl ester resins." *Journal of Applied Polymer Science* 64(4): 769.
- Czel, G. (2008). "A Study of Water Absorption and Mechanical Properties of Glass Fiber/Polyester Composite Pipes - Effects of Specimen Geometry and Preparation." *Journal of composite materials* 42(26): 2815-2827.
- Chang, D. H. and K. W. Lem (1983). "Chemorheology of thermosetting resins .1. The chemorheology and curing kinetics of unsaturated polyester resin." *Journal of Applied Polymer Science* 28(10): 3155-3183.
- Chateauinois, A. (1995). "Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: artifact and reality." *Polymer Composites* 16(4): 288-296.
- Chen, J. S. and T. L. Yu (1998). "Microgelation of unsaturated polyester resins by static and dynamic light scattering." *Journal of Applied Polymer Science* 69(5): 871-878.
- Chen, Y., J. F. Davalos, et al. (2006). "Durability prediction for GFRP reinforcing bars using short-term data of accelerated aging tests." *Journal of Composites For Construction* 10(4): 279-286.

- Chin, J. W., Nguyen, T. , Aouadi, K. (1999). "Sorption and Diffusion of Water, Salt Water, and Concrete Pore Solution in Composite Matrices." *Journal of Applied Polymer Science* 71: 483-492.
- Chin, J. W., Aouadi, K., Haight, M. R., Hughes, W. L., Nguyen, T. (2001). "Effects of water, salt solution and simulated concrete pore solution on the properties of composite matrix resins used in civil engineering applications." *Polymer Composites* 22(2): 282-297.
- Chu, W., L. X. Wu, et al. (2004). "Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinylester systems." *Composite Structures* 66(1-4): 367-376.
- Chu, W. and V. M. Karbhari (2005). "Effect of water sorption, on performance of pultruded E-glass/vinylester composites." *Journal Of Materials In Civil Engineering* 17(1): 63-71.
- Chu, W., L. X. Wu, et al. (2006). "Comparative degradation of pultruded E-glass/vinylester in deionized water, alkaline solution, and concrete leachate solution." *Journal-Of-Applied-Polymer-Science Physical-Chemical-and-Earth-Sciences*(4): 1405-1414.
- Chua, P. S., S. R. Dai, et al. (1992a). "Mechanical-Properties Of The Glass-Fiber Polyester Interphase .1. Effects Due To Silanes." *Journal of Materials Science* 27(4): 913-918.
- Chua, P. S., S. R. Dai, et al. (1992b). "Mechanical-Properties Of The Glass-Fiber Polyester Interphase .2. Effect Of Water On Debonding." *Journal Of Materials Science* 27(4): 919-924.
- d'Almeida, J. R. M., R. C. de Almeida, et al. (2008). "Effect of water absorption of the mechanical behavior of fiberglass pipes used for offshore service waters." *Composite Structures* 83(2): 221-225.
- Danley, R. L. (2003). "New modulated DSC measurements technique." *Thermochemica Acta* 402: 91-98.
- Davallo, M., H. Pasdar, et al. (2010). "Mechanical properties of unsaturated polyester resin." *International Journal of ChemTech Research* 2(4): 2113-2117.

- de Albuquerque, A. C., K. Joseph, et al. (2000). "Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites." *Composites Science And Technology* 60(6): 833-844.
- de la Osa, O., V. Alvarez, et al. (2006a). "Effect of hygrothermal history on water and mechanical properties of glass/vinylester composites." *Journal of Composite Materials* 40(22): 2009-2023.
- de la Osa, O. (2006b) "Loss of mechanical properties by water absorption of vinyl-ester reinforced with glass fiber." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 25(2): 215-221.
- Dean, L., S. Groves, et al. (1989). "Pyrolysis-GC and ms applied to study oligomer formation in the degradation of polystyrene and styrene copolymers." *Polymer Degradation and Stability* 25(2-4): 143-160.
- DiBenedetto, A. T. (2001). "Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review." *Materials Science and Engineering A* 302(1): 74-82.
- Dokun, O. D., L. J. Jacobs, et al. (2000). "Ultrasonic monitoring of material degradation in FRP composites." *Journal Of Engineering Mechanics-Asce* 126(7): 704-710.
- Engineers, A. S. o. C. (2001). "Analysis for durability of fiber reinforced polymer composites in civil infrastructure." *American Society Civil Engineers*.
- Enns, J. B. and J. K. Gillham (1983). "Time Temperature Transformation (Tt) Cure Diagram - Modeling The Cure Behavior Of Thermosets." *Journal Of Applied Polymer Science* 28(8): 2567-2591.
- Eung Ha, C. and L. M. Joshua (2007). "Durability of glass-fiber-reinforced polymer composites in an alkaline environment." *Journal of Vinyl and Additive Technology* 13(4): 221-228.
- Fischer-Cripps, A. C. (2006). "Review of analysis and interpretation of nanoindentation test data." *Surface & Coatings Technology* 200(14-15): 4153-4165.

- Flynn, J. H. and L. A. Wall (1966). "A Quick Direct Method For Determination Of Activation Energy From Thermogravimetric Data." *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Letters* 4(5PB): 323-&.
- Fraga, A. N. (2003). "Relationship between dynamic mechanical properties and water absorption of unsaturated polyester and vinyl ester glass fiber composites." *Journal of Composite Materials* 37(17): 1553-1574.
- Frisbie, C. D., L. F. Rozsnyai, et al. (1994). "Functional-group imaging by chemical force microscopy." *Science* 265(5181): 2071-2074.
- Funke, W. (1983). "Formation of polymer networks with non-uniform distribution of crosslinks." *Plastic and Rubber Processing and Applications* 3(3): 243-247.
- Ganem, M., B. Mortaigne, et al. (1993). "Influence of the styrene ratio on the copolymerization kinetics of dimethacrylate of diglycidyl ether of bisphenol a vinylester resins cross-linked with styrene." *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* A30(11): 829-848.
- Ganem, M., Lafontaine, E., Mortaigne, B. (1994). "Structure of Vinylester Networks: A Rubber Elasticity Study." *J. Macromol. Sci.-Phys.* 33(2): 155-172.
- Gellert, E. P. and D. M. Turley (1999). "Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications." *Composites Part A- Applied Science and Manufacturing* 30(11): 1259-1265.
- Ghorbel, I. and D. Valentin (1993). "Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins." *Polymer Composites* 14(4): 324.
- Gnauck, B., Fründt, P. (1992). *Iniciación a la química de los plásticos*, Ed. Hanser.
- Gopalan, R., B. R. Somashekar, et al. (1989). "Environmental-Effects On Fiber Polymer Composites." *Polymer Degradation and Stability* 24(4): 361-371.
- Gregory, J. R. (2005). "Nanoindentation of neat and in situ polymers in polymer-matrix composites." *Composites Science and Technology* 65(3-4): 595-607.
- Gros, X. E. and C. Pecorari (2001). "Ultrasonic and microscopic investigation of impact damage in GFRP composites." *Research in Nondestructive Evaluation* 13(1): 23-36.

- Gu, X., D. Raghavan, et al. (2001). "Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: exposure to alkaline solution at room temperature." *Polymer Degradation and Stability* 74(1): 139-149.
- Gu, H. (2009a). "Behaviours of glass fibre/unsaturated polyester composites under seawater environment." *Materials & Design* 30(4): 1337-1340.
- Gu, H. (2009b). "Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites." *Materials & Design* 30(7): 2774-2777.
- Hakkarainen, M., Gallet, G., Karlsson, S. (1999). "Prediction by multivariate data analysis of long-term properties of glassfiber reinforced polyester composites." *Polymer Degradation and Stability* 64: 91-99.
- Han, C. D. and K. W. Lem (1984). "Chemorheology Of Thermosetting Resins .4. The Chemorheology And Curing Kinetics Of Vinyl Ester Resin." *Journal of Applied Polymer Science* 29(5): 1879-1902.
- Helbling, C. S. (2008). "Investigation of the sorption and tensile response of pultruded E-glass/vinylester composites subjected to hygrothermal exposure and sustained strain." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 27(6): 613-638.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (2005). *Métodos espectroscópicos en química orgánica, Síntesis*.
- Hiltz, J. A. (1991). "Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry identification of styrene cross-linked polyester and vinyl ester resins." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 22(1-2): 113-128.
- Hodzic, A. (2000). "Nano-indentation of polymer-glass interfaces. Part I. Experimental and mechanical analysis." *Polymer* 41(18): 6895-6905.
- Hodzic, A. (2001). "Nano-indentation and nano-scratch of polymer/glass interfaces. II: model of interphases in water aged composite materials." *Polymer* 42(13): 5701.
- Hodzic, A., J. K. Kim, et al. (2004). "The effects of water aging on the interphase region and interlaminar fracture toughness in polymer-glass composites." *Composites Science and Technology* 64(13-14): 2185-2195.

- Hogg, P. J. (1990). "A Model For Stress-Corrosion Crack-Growth In Glass Reinforced-Plastics." *Composites Science And Technology* 38(1): 23-42.
- Hollaway, L. C. (2010). "A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties." *Construction and Building Materials* 24(12): 2419-2445.
- Hourston, D. J., Song, M., Pollock, H. M., Hammiche, A. (1997). "Modulated differential scanning calorimetry. III. Applications to measurements of the glass transition temperature and increment of heat capacity." *Journal of Thermal Analysis* 49: 209-218.
- Hsu, C. P. (1993a). "Free-radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins: 1. Phase separation and microgel formation." *Polymer* 34(21): 4496-4505.
- Hsu, C. P. and L. J. Lee (1993b). "Free-Radical Cross-Linking Copolymerization of Styrene Unsaturated Polyester Resins .3. Kinetics Gelation Mechanism." *Polymer* 34(21): 4516-4523.
- Huang, Y. J. and C. J. Chen (1993). "Curing Of Unsaturated Polyester Resins - Effects Of Comonomer Composition .2. High-Temperature Reactions." *Journal Of Applied Polymer Science* 47(9): 1533-1549.
- Huang, G. and H. Sun (2007). "Effect of water absorption on the mechanical properties of glass/polyester composites." *Materials & Design* 28(5): 1647-1650.
- Ishida, H. and J. L. Koenig (1979). "investigation of the coupling agent matrix interface of fiberglass reinforced-plastics by fourier-transform infrared spectroscopy." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 17(4): 615-626.
- Ishai, O. (1975). "Environmental effects of deformation, strength and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics." *Polym Eng Sci* 15(7): 486-499.
- Ismail, A. E., M. K. Awang, et al. (2007). "Tensile strength of natural fiber reinforced polyester composite." *Solid State Science and Technology* 909: 174-179.
- Jang, B. Z. (1994). *Advanced Polymer Composites: Principles and Applications*, ASM International.

- Jayet, Y., N. SaintPierre, et al. (1996). "Monitoring the hydrolytic degradation of composites by a piezoelectric method." *Ultrasonics* 34(2-5): 397-400.
- Kajorncheappunngam, S., R. K. Gupta, et al. (2002). "Effect of aging environment on degradation of glass-reinforced epoxy." *Journal of Composites for Construction* 6(1): 61-69.
- Karad, S. K., D. Attwood, et al. (2002). "Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part III. Effect of blend composition." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 33(12): 1665-1675.
- Karbhari, V. M., K. Murphy, et al. (2002). "Effect of concrete based alkali solutions on short-term durability of E-glass/vinylester composites." *Journal of Composite Materials* 36(17): 2101-2121.
- Karbhari, V. M. and S. Zhang (2003). "E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments – I: Experimental Results." *Applied Composite Materials* 10(1): 19-48.
- Karbhari, V. M. (2004a). "E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments: Effects on Short-Beam Shear Strength." *Journal of Composites for Construction* 8(2): 148-156.
- Karbhari, V. M. and Q. Wang (2004b). "Multi-frequency dynamic mechanical thermal analysis of moisture uptake in E-glass/vinylester composites." *Composites Part B-Engineering* 35(4): 299-304.
- Karbhari, V. M. and W. Chu (2005). "Degradation kinetics of pultruded E-glass/vinylester in alkaline media." *Aci Materials Journal* 102(1): 34-41.
- Karbhari, V. M. (2006). "Dynamic mechanical analysis of the effect of water on E-glass-vinylester composites." *JOURNAL OF REINFORCED PLASTICS AND COMPOSITES* 25(6): 631-644.
- Katya I. Ivanova, R. A. P. S. A. (2001). "Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis." *Journal of Applied Polymer Science* 82(14): 3477-3485.

- Kawada, H. and A. Kobiki (2003). "A study on stress-corrosion cracking using single fiber model specimen - (Degradation properties of GFRP caused by water absorption)." *Jsme International Journal Series A-Solid Mechanics And Material Engineering* 46(3): 303-307.
- Kawagoe, M. (1999). "Microspectroscopic evaluations of the interfacial degradation by absorbed water in a model composite of an aramid fibre and unsaturated polyester." *Polymer* 40(6): 1373-1380.
- Kenny, J. M. a. O. M. (1996). "Processing of short fibre/thermosetting matrix composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27(3): 229.
- Khanna, S. K., P. Ranganathan, et al. (2003). "Investigation of nanomechanical properties of the interphase in a glass fiber reinforced polyester composite using nanoindentation." *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme* 125(2): 90-96.
- Kim, J. K. (2003). "Nanoscale characterisation of thickness and properties of interphase in polymer matrix composites." *Journal-Of-Adhesion Physical-Chemical-and-Earth-Sciences*(4): 383.
- Kim, H. Y. (2008). "Short-term durability test for GFRP rods under various environmental conditions." *Composite Structures* 83(1): 37-47.
- Kootsookos, A. and A. P. Mouritz (2004a). "Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites." *Composites Science and Technology* 64(10-11): 1503-1511.
- Kootsookos, A. and P. J. Burchill (2004b). "The effect of the degree of cure on the corrosion resistance of vinyl ester/glass fibre composites." *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 35(4): 501-508.
- Le Lay, F. and J. Gutierrez (1999). "Improvement of the fire behaviour of composite materials for naval application." *Polymer Degradation and Stability* 64(3): 397-401.
- Li, X. (2002). "A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications." *Materials Characterization* 48(1): 11-36.

- Li, P., X. P. Yang, et al. (2004). "Cure kinetics, microheterogeneity, and mechanical properties of the high-temperature cure of vinyl ester resins." *Journal-of-Applied-Polymer-SciencePhysical-Chemical-and-Earth-Sciences*(2):1124.
- Li, Y., L. Feng, et al. (2006). "Mechanical, thermal, and morphological properties of bismaleimide/unsaturated polyester copolymers." *Journal of Applied Polymer Science* 100(1): 593-598.
- Liao, K. (1998). "Long-term durability of fiber-reinforced polymer-matrix composite materials for infrastructure applications: A review." *JOURNAL OF ADVANCED MATERIALS* 30(4): 3-40.
- Liao, K., C. R. Schultheisz, et al. (1999a). "Effects of environmental aging on the properties of pultruded GFRP." *Composites Part B-Engineering* 30(5): 485-493.
- Liao, K., C. R. Schultheisz, et al. (1999b). "Long-term environmental fatigue of pultruded glass-fiber-reinforced composites under flexural loading." *International Journal Of Fatigue* 21(5): 485-495.
- Liesa, F., Bilurbina, L. (1990). *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*, Marcombo, S.A.
- Lixin Wu, K. M., V. M. K., J. S. Z. (2002). "Short-term effects of sea water on E-glass/vinylester composites." *Journal of Applied Polymer Science* 84(14): 2760-2767.
- Lonroth, N., C. L. Muhlstein, et al. (2008). "Nanoindentation of glass wool fibers."
- Lopez, F. S., C. Ferrer, et al. (2002). "Flexural characteristics of sunlight-aged polyester composites: Influence of processing variables." *Journal of Testing And Evaluation* 30(1): 20-26.
- Lu, X., M. Q. Zhang, et al. (2003). "All-plant fiber composites. II: Water absorption behavior and biodegradability of unidirectional sisal fiber reinforced benzylated wood." *Polymer Composites* 24(3): 367-379.
- Marais, S., M. Metayer, et al. (1999). "Water diffusion in unsaturated polyester films. Effect of plasticization on the glass transition." *Polymer Engineering and Science* 39(8): 1508-1516.

- Marais, S., M. Metayer, et al. (2000). "Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins - influence of resin curing." *European Polymer Journal* 36(3): 453-462.
- Mark R. VanLandingham, J. S. V., William F. Guthrie, Greg F. Meyers (2001). "Nanoindentation of polymers: an overview." *Macromolecular Symposia* 167(1): 15-44.
- Maurin, R., Y. Perrot, et al. (2009). "Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites: Mechanical behaviour and nano-indentation studies." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40(8): 1024-1032.
- McConnell, V. P. (2010). "Vinyl esters get radical in composite markets." *Reinforced Plastics* 54(6): 34-38.
- Mendoza-Patlan, N., J. J. Martinez-Vega, et al. (2001). "Physico-chemical effects of hydrothermal ageing of sheet molding compounds between-60 and 250 degrees C." *Journal of Materials Science* 36(6): 1523-1529.
- Micelli, F. and A. Nanni (2004). "Durability of FRP rods for concrete structures." *Construction and Building Materials* 18(7): 491-503.
- Michaeli, W., Wegener, M. (1989). *Tecnología de los composites/plásticos reforzados*, Ed. Hanser.
- Miracle, D. B., Donaldson, S.L., ASM International Handbook Committee (2001). *ASM Handbook Composites Vol. 21*, Materials Park: ASM International.
- Miravete, A. (2000). *Materiales compuestos* Zaragoza.
- Miyazaki, N. and S. Funakura (1998). "Solid particle erosion behavior of FRP degraded by hot water." *Journal Of Composite Materials* 32(13): 1295-1305.
- Morii, T., T. Tanimoto, et al. (1993). "Weight changes of a randomly orientated GRP panel in hot-water." *Composites Science and Technology* 49(3): 209-216.
- Morii, T., H. Hamada, et al. (1994). "Weight Changes Of The Fibre/Matrix Interface In Grp Panels Immersed In Hot-Water." *Composites Science and Technology* 50(3): 373-379.

- Mortaigne, B., B. Feltz, et al. (1997). "Study of unsaturated polyester and vinylester morphologies using excimer laser surface treatment." *Journal of Applied Polymer Science* 66(9): 1703-1714.
- Mosiewicki, M. A., W. F. Schroeder, et al. (2006). "AFM fracture surface study of vinylester and unsaturated polyester based thermosets." *Journal of Materials Science* 41(18): 6154-6158.
- Mouritz, A. P. (2001). "Post-fire mechanical properties of glass-reinforced polyester composites." *Composites-Science-and-Technology Engineering-Computing-and-Technology*(4): 475.
- Mouritz, A. P., A. Kootsookos, et al. (2004). "Stability of polyester- and vinyl ester-based composites in seawater." *Journal of Materials Science* 39(19): 6073-6077.
- Mouzakis, D. E., H. Zoga, et al. (2008). "Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs)."
- Mueller, H. J. and D. Freeman (1995). "Ft-Ir Spectrometry In Materialography." *Materials Characterization* 35(2): 113-126.
- Mukherjee, A. and S. J. Arwkar (2007). "Performance of externally bonded GFRP sheets on concrete in tropical environments. Part II: Microstructural tests." *Composite Structures* (2007) Vol. 81 1: 33-40
- Murthy, H. N. N. (2010). "Seawater Durability of Epoxy/Vinyl Ester Reinforced with Glass/Carbon Composites." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29(10): 1491-9.
- Nacher, L. S. (2007). "Mechanical properties of polyester resins in saline water environments." *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 12(5): 373-390.
- Ngoy, E. K. (2009). "Modelling and prediction of the chemical and physical degradation of fibre reinforced plastics." *Journal of Materials Science* 44(9): 2393-2407.
- Nishizaki, I. and S. Meiarashi (2002). "Long-term deterioration of GFRP in water and moist environment." *Journal of Composites for Construction* 6(1): 21-27.

- Nunez Regueira, L., S. Gomez Barreiro, et al. (2005). "Study of the influence of isomerism on the curing properties of the epoxy system DGEBA (n=0)/1,2 DCH by DEA and MDSC." *Journal-of-Thermal-Analysis-and-Calorimetry Physical-Chemical-and-Earth-Sciences*(3): 797.
- Oliver, W. C., Pharr, G.M. (1992). "An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments." *Journal of Materials Research* 7(6): 1564-1583.
- Oliver, W. C. (2004). "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology." *Journal of Materials Research* 19(1): 3-20.
- Otero, E. (1997). *Corrosión y degradación de materiales*. Madrid, Editorial Síntesis.
- Pai, R., M. S. Kamath, et al. (1997a). "Acid resistance of glass fibre composites with different layup sequencing .1. Diffusion studies." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 16(11): 1002-1012.
- Pai, R., M. S. Kamath, et al. (1997b). "Acid resistance of glass fibre composites with different layup sequencing .2. Degradation studies." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 16(11): 1013-1019.
- Parvatareddy, H., J. Z. Wang, et al. (1995). "Environmental aging of high-performance polymeric composites - effects on durability." *Composites Science and Technology* 53(4): 399-409.
- Pharr, G. M. (2009). "Indentation methods in advanced materials research." *Journal of Materials Research* 24(3): 579-580.
- Prian, L. (1999). "Degradation mechanism of fiber-reinforced plastics and its implications to prediction of long-term behavior." *Journal of Materials Science* 34(16): 3977-3989.
- Puh, J. S., P. A. Wagner, et al. (1998). "The effect of biofouling on graphite/epoxy composites." *Journal of Composites Technology & Research* 20(1): 59-67.
- Pusatcioglu, S. Y., A. L. Fricke, et al. (1979). "Heats of Reaction and Kinetics of A Thermoset Polyester." *Journal of Applied Polymer Science* 24(4): 937-946.
- Qiu, Q. and M. Kumosa (1997). "Corrosion of E-glass fibers in acidic environments." *Composites Science and Technology* 57(5): 497-507.

- Raemaekers, K. G. H. and J. C. J. Bart (1997). "Applications of simultaneous thermogravimetry mass spectrometry in polymer analysis." *Thermochimica Acta* 295(1-2): 1-58.
- Raghavan, D., X. Gu, et al. (2000). "Mapping polymer heterogeneity using atomic force microscopy phase imaging and nanoscale indentation." *Macromolecules* 33(7): 2573-2583.
- Raiteri, R., H. J. Butt, et al. (1999). "Heterogeneous polymer-containing films: a comparison of macroscopic properties with microscopic properties determined by atomic force microscopy." *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(20): 4881-4887.
- Ramis, X., A. Cadenato, et al. (2003). "Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC." *Polymer* 44(7): 2067-2079.
- Ravey, M. (1983). "Pyrolysis of unsaturated polyester resin. Quantitative aspects." *Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry* 21(1): 1-5.
- Ray, D., B. K. Sarkar, et al. (2004). "Thermal behavior of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibers." *Journal of Applied Polymer Science* 94(1): 123-129.
- Reading, M. and A. L. a. R. Wilson (1993). "Modulated differential scanning calorimetry." *Thermochimica Acta* 238: 295.
- Reddy, E. V. S. (2010). "Chemical Resistance and Tensile Properties of Glass and Bamboo Fibers Reinforced Polyester Hybrid Composites." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29(14): 2119-2123.
- Regnier, N. and B. Mortaigne (1995). "Analysis by pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of glass fibre/vinylester thermal degradation products." *Polymer Degradation and Stability* 49(3): 419-428.
- Robert, M. (2010). "Physical, Mechanical, and Durability Characterization of Preloaded GFRP Reinforcing Bars." *Journal of Composites for Construction* 14(4): 368-375.
- Rodriguez, E., M. Larranaga, et al. (2006). "Relationship between the network morphology and properties of commercial vinyl ester resins." *Journal of Applied Polymer Science* 100(5): 3895-3903.

- Sagi-Mana, D., M. Narkis, et al. (1998). "The effect of marine environment on a vinyl ester resin and its highly filled particulate quartz composites." *Journal Of Applied Polymer Science* 69(11): 2229-2234.
- Sahli, A., R. Granger, et al. (1996). "Testing the kinetic and thermal parameters for the cure of an unsaturated polyester." *Thermochimica Acta* 285(2): 277-288.
- Sahuquillo, O., Salvador, M. D., Amigó, V., Segovia, F., Sanz, C. (2007a). "Caracterización del comportamiento mecánico y térmico de compuestos de poliéster reforzados por inmersión en medios ácidos." *Materiales Compuestos* 07. Valladolid, Asociación Española de Materiales Compuestos: 765-772.
- Sahuquillo, O., Salvador, M. D., Segovia, F., Sanz, C. (2007b). "Comportamiento a flexión de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio en diferentes medios químicos." *La investigación ante la sociedad del conocimiento. Sostenibilidad y medioambiente*: 277-280.
- Sahuquillo, O., Salvador, M. D., Segovia, F., Kenny, JM. (2008a). "Predictive model of GFRP mechanical response in contact with aggressive environments." *Recent Advances in Research on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites*. New York, Nova Publisher, Inc. Vol. 2 (14): 155-162
- Sahuquillo, O., Salvador, M. D., Segovia, F., Benavente, R., Sanz, C. (2008b). "Respuesta frente a la degradación por inmersión en soluciones acuosas de materiales compuestos termoestables reforzados con fibra de vidrio." *X Congreso Nacional de Materiales San Sebastián. II*: 751-754.
- Sahuquillo, O., Salvador, M. D., Rayón, E., Segovia, F., Kenny, J.M. (2009a). "Propiedades superficiales en materiales compuestos de matriz termoestable degradados en medios químicos." *Materiales Compuestos 09 / Science And Technology Of Composite Materials 09 San Sebastián*, Asociación Española de Materiales Compuestos: 1141-1144.
- Sahuquillo, O., Salvador, M. D., Segovia, F., Kenny, J.M. (2009b). "Analysis of degradation effect by surface characterization in thermosetting composites." *2nd International Conference on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites*, Alicante.

- Sahuquillo, O., Salvador, M. D., Segovia, F., Rayón, E. (2010). "Análisis del efecto de la degradación a nivel superficial en materiales compuestos termoestables." XI Congreso Nacional de Materiales.
- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2003). "Evaluación de la degradación de GPRF en disoluciones acuosas neutras y básicas." *Materiales Compuestos 03*. Zaragoza: 33-41.
- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C. M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2004a). "Efecto de la degradación en resinas de poliéster reforzado con fibra de vidrio." *Actas VIII Congreso Nacional de Materiales*. Valencia.
- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C. M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2004b). "Modelización del comportamiento de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio degradados por inmersión en medios ácidos." IX Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos: 62.
- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C.M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2004c). "Thermal analysis of polymer resin matrix reinforced with E-glass fibers degraded in neutral environment." 11th European Conference on Composite Materials, Rodas - Grecia.
- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C.M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2004d). "Modeling of long-term degradation of E-glass reinforced composites in organic environments." 11th European Conference on Composite Materials, Rodas - Grecia.
- Salvador, M. D., Amigó, V., et al. (2005a). "Modeling of long-term degradation behaviour of reinforced composites in chemical environments." *Polymer Analysis, Degradation and Stabilization*.
- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C.M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2005b). "Análisis mecánico y térmico de la degradación en resinas base poliéster reforzadas con fibra de vidrio en agua y solución salina." *Materiales Compuestos 05 Valencia*: 65-72

- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C.M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2005c). "Caracterización mecánica y térmica de compuestos poliméricos reforzados con fibra de vidrio en medios orgánicos." *Materiales Compuestos 05 Valencia*: 81-88.
- Salvador, M. D., Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C.M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2005d). "Análisis de la degradación de materiales reforzados con fibra de vidrio de matriz polimérica en medios básicos." *Materiales Compuestos 05 Valencia*: 89-96.
- Salvador, M. D., M, Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C. M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2006a). "Estudio de la degradación por inmersión en medios orgánicos de compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio mediante análisis térmico y químico." *Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el siglo XXI. IX Congreso Nacional de Materiales. S. d. P. d. U. d. Vigo. 1*: 595-598.
- Salvador, M. D., M, Amigó, V., Sahuquillo, O., Antolinos, C. M., Segovia, F., Vicente, A., Sanz, C. (2006b). "Efecto del envejecimiento por análisis térmico en compuestos base poliéster reforzados con fibra e vidrio inmersos en medios neutros y alcalinos." *Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el siglo XXI. IX Congreso Nacional de Materiales. S. d. P. d. U. d. Vigo. 1*: 599-602.
- Schutte, C. L. (1994). "Environmental durability of glass-fiber composites." *Materials Science & Engineering R-Reports 13(7)*: 265-323.
- Segovia, F., M. D. Salvador, et al. (2007). "Effects of long-term exposure on E-glass composite material subjected to stress corrosion in a saline medium." *Journal of Composite Materials 41(17)*: 2119-2128.
- Selley, J. and J. Kamody (1991). "Build A Durable Fgd System With Frp." *Chemical Engineering Progress 87(9)*: 86-92.
- Seung Yul, L., A. Byung Hyun, et al. (2007). "Study on the durability of E-glass fiber/vinylester resin composites in various environment." *Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena) 124-126*: 835-8.
- Shah, D. U. and P. J. Schubel (2010). "Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins." *Polymer Testing 29(6)*: 629-639.

- Shen, C. H. (1976). "Moisture absorption and desorption of composite-materials." *Journal of Composite Materials* 10(JAN): 2-20.
- Shull, P. J., D. H. Hurley, et al. (2000). "Spatial and temporal control of the degree of cure in polymer composite structures." *Polymer Engineering And Science* 40(5): 1157-1164.
- Siddaramaiah, S. V. Suresh, et al. (1999). "Effect of aggressive environments on composite properties." *Journal Of Applied Polymer Science* 73(5): 795-799.
- Simon, S. L. (2001). "Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application." *Thermochimica Acta* 374: 55-71.
- Sindee, L. S. (2001). "Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application." *Thermochimica Acta* 374(1): 55.
- Sonawala, S. P. and R. J. Spontak (1996a). "Degradation kinetics of glass-reinforced polyesters in chemical environments. 1. Aqueous solutions." *Journal of Materials Science* 31(18): 4745-4756.
- Sonawala, S. P. and R. J. Spontak (1996b). "Degradation kinetics of glass-reinforced polyesters in chemical environments. 2. Organic solvents." *Journal of Materials Science* 31(18): 4757-4765.
- Song, M., Hourston, D.J., Pollock, H.M., Schäfer, F.U., Hammiche, A. (1997). "Modulated differential scanning calorimetry: XI. A characterisation method for interpenetrating polymer networks." *Thermochimica Acta* 304/305: 335-346.
- Springer, G. S., B. A. Sanders, et al. (1980). "Environmental-Effects On Glass-Fiber Reinforced Polyester And Vinylester Composites." *Journal of Composite Materials* 14(JUL): 213-232.
- Stevens, M. G. (2009). "What is the best resin for FRP sodium hypochlorite storage tanks?" *Materials Performance* 48(2): 60-63.
- Subramaniam, N., F. D. Blum, et al. (1993). "Effects Of Moisture And Other Contaminants In Friction Composites." *Polymer Engineering and Science* 33(18): 1204-1211.

- Suherman, H., W. Martiana, et al. (2007). "Comparative studies of tensile strength on polyester resin matrix composites with planar and random orientation fibers." *Mechanical Behavior of Materials X, Pts 1 and 2* 345-346: 1503-1506.
- Sultania, M., S. B. Yadaw, et al. (2010). "Laminates based on vinyl ester resin and glass fabric: A study on the thermal, mechanical and morphological characteristics." *Materials Science and Engineering: A* 527(18-19): 4560-4570.
- Suyama, K., M. Kubota, et al. (2006). "Effect of alcohols on the degradation of crosslinked unsaturated polyester in sub-critical water." *Polymer Degradation and Stability* 91(4): 983-986.
- Suyama, K. (2007). "Degradation of crosslinked unsaturated polyesters in sub-critical water." *Polymer Degradation and Stability* 92(2): 317-322.
- Swain, R. E., Reifsnider, K.L., Jayaraman, K., El-Zein, M. (1990). "Interface/Interphase Concepts in Composite Material Systems." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 3(1): 13-23.
- Tarfaoui, M., S. Choukri, et al. (2008). "Effect of fibre orientation on mechanical properties of the laminated polymer composites subjected to out-of-plane high strain rate compressive loadings." *Composites Science and Technology* 68(2): 477-485.
- Ton-That, M. T., K. C. Cole, et al. (2000). "Polyester cure monitoring by means of different techniques." *Polymer Composites* 21(4): 605-618.
- Valea, A., I. Martinez, et al. (1998). "Influence of cure schedule and solvent exposure on the dynamic mechanical behavior of a vinyl ester resin containing glass fibers." *Journal Of Applied Polymer Science* 70(13): 2595-2602.
- Valea, A. (1999). "Vinyl ester and unsaturated polyester resins in contact with different chemicals: Dynamic mechanical behavior." *Journal of Applied Polymer Science* 71(1): 21-28.

- Van Assche, G., E. Verdonck, et al. (2000). "TMDSC and dynamic rheometry, gelation, vitrification and autoacceleration in the cure of an unsaturated polyester resin." *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry* 59(1-2): 305-318.
- Van de Velde, K. and P. Kiekens (2001). "Effects of chemical environments on pultruded E-glass reinforced polyesters." *Journal of Composites Technology & Research* 23(2): 92-101.
- Van den Abeele, K., K. Van de Velde, et al. (2001). "Inferring the degradation of pultruded composites from dynamic nonlinear resonance measurements." *Polymer Composites* 22(4): 555-567.
- Vergheese, K. N. E., M. D. Hayes, et al. (1999). "Influence of matrix chemistry on the short term, hydrothermal aging of vinyl ester matrix and composites under both isothermal and thermal spiking conditions." *Journal of Composite Materials* 33(20): 1918-1938.
- Visco, A. M., L. Calabrese, et al. (2008). "Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption."
- Waigaonkar, S. (2011). "Curing studies of unsaturated polyester resin used in FRP products." *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 18(1): 31-39.
- Won, J.-P., S.-J. Lee, et al. (2008). "The effect of exposure to alkaline solution and water on the strength-porosity relationship of GFRP rebar." *Composites Part B: Engineering* 39(5): 764-772.
- Worzakowska, M. (2007). "Study of polymerization kinetics of the unsaturated polyester resin using acetyl acetone peroxide and Co(II)octoate." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88(2): 441-448.
- Wunderlich, B. (2006). "The contributions of MDSC to the understanding of the thermodynamics of polymers." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 85(1): 179-187.
- Xian, G. J. and V. M. Karbhari (2007). "DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation." *Journal of Applied Polymer Science* 104(2): 1084-1094.

- Yang, Y. S. and L. J. Lee (1988). "Microstructure Formation In The Cure Of Unsaturated Polyester Resins." *Polymer* 29(10): 1793-1800.
- Yang, Y. S. and L. Suspene (1991). "Curing of unsaturated polyester resins - viscosity studies and simulations in pre-gel state." *Polymer Engineering and Science* 31(5): 321-332.
- Yang, H. and L. J. Lee (2001). "Comparison of unsaturated polyester and vinylester resins in low temperature polymerization." *Journal of Applied Polymer Science* 79(7): 1230-1242.
- Yedla, S. B., M. Kalukanimuttam, et al. (2008). "Effect of shape of the tip in determining interphase properties in fiber reinforced plastic composites using nanoindentation." *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme* 130(4).
- Yeng-Fong Shih and Ru-Jong, J. (2006). "Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of unsaturated polyester-based composites and IPNs by conventional and modulated thermogravimetric analysis." *Polymer Degradation and Stability* 91(4): 823.
- Yilmaz, V. T. (1992). "Chemical attack on alkali-resistant glass fibres in a hydrating cement matrix: characterization of corrosion products." *Journal of Non-Crystalline Solids* 151(3): 236.
- Yousefi, A., P. G. Lafleur, et al. (1997). "Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review." *Polymer Composites* 18(2): 157-168.
- Zhang, J., Richardson, M.O.W. (2000). "Micro-heterogeneity of urethane vinylester resin networks." *Polymer* 41(18): 6843-6849
- Zhang, S. and V. M. Karbhari (2000). "Evaluation of property retention in E-glass/vinylester composites after exposure to salt solution and natural weathering." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 19(9): 704-731.
- Zhao, Q., Z. Jia, et al. (2010). "Surface degradation of unsaturated polyester resin in Xe artificial weathering environment." *Materials & Design* 31(9): 4457-4460.
- Zhou, J. and J. P. Lucas (1999). "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature." *Polymer* 40(20): 5513-5522.

NORMAS Y FICHAS TÉCNICAS

Información técnica PALATAL P4 TV-29. BASF CHILE S.A.

Información técnica ATLAC A-430.01. BASF CHILE S.A.

ASTM D-792-86 Standard test methods for specific gravity (relative density) and density of plastics by displacement.

ASTM D-2734-70 Standard test methods for void content of reinforced plastics.

ASTM D-3171-76 Standard Test Methods for Fiber content of resin-matrix composites by matrix digestion.

UNE 53189-5. Placas de materiales termoestables. Determinación de la resistencia al impacto según el método Charpy, con probetas sin entalla.

UNE 53270. *Ensayo de dureza Barcol.*

UNE 53280 (EN 61). Plásticos reforzados con fibra de vidrio determinación de las propiedades en tracción.

UNE-EN-ISO 1172: Plásticos reforzados con vidrio textil. Preimpregnados, compuestos de moldeo y laminados. Determinación del contenido en vidrio textil y en carga mineral. Método de calcinación.

UNE-EN ISO 62 . Plásticos. Determinación de la absorción de agua.

UNE-EN ISO 175. Plásticos. Métodos de ensayo para la determinación de los efectos de la inmersión en productos químicos líquidos.

UNE-EN ISO 11357-1. Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 1: Principios generales. (ISO 11357-1:1997).

UNE-EN-ISO 11358:1997. Plásticos. Termogravimetría (TG) de polímeros. Principios generales.

UNE-EN ISO 14125. Compuestos plásticos reforzados con fibras. Determinación de las propiedades a flexión.

VIII. ANEXO

1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Tabla A.1. Indicadores de módulo y tensión a flexión y tracción de los materiales compuestos de partida.

Compuesto	E_F (MPa)	σ_F (MPa)	E_T (MPa)	σ_T (MPa)
UPTF	20300 ± 721	502 ± 21	20287 ± 201	305 ± 12
UPMX	15440 ± 762	460 ± 25	13032 ± 291	185 ± 16
UPMAT	8899 ± 476	240 ± 19	7945 ± 457	103 ± 6
VETF	21070 ± 212	548 ± 23	19093 ± 421	317 ± 17
VEMX	12630 ± 451	442 ± 35	12166 ± 594	162 ± 9
VEMAT	7785 ± 194	202 ± 23	7708 ± 581	85 ± 7

Tabla A.2. Indicadores de impacto y dureza de los materiales compuestos de partida.

Compuestos	a_{cU} (kJ/m ²)	H_{Barcol}
UPTF	168 ± 9	43 ± 3
UPMX	155 ± 15	42 ± 3
UPMAT	109 ± 11	38 ± 3
VETF	241 ± 12	44 ± 3
VEMX	209 ± 8	43 ± 3
VEMAT	126 ± 13	37 ± 1

Tabla A.3. Propiedades flexión de compuestos UPTF expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	20300 ± 721	502 ± 21
750	4,46	17420 ± 99	425 ± 20
2880	17,14	13820 ± 681	350 ± 41
12300	73,21	13640 ± 943	311 ± 54
17350	103,27	13030 ± 438	308 ± 2

Tabla A.4. Propiedades tracción de compuestos UPTF expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	20287 ± 200	305 ± 12
750	4,46	19070 ± 561	303 ± 11
2880	17,14	18275 ± 276	292 ± 9
12300	73,21	17297 ± 185	290 ± 12
17350	103,27	15575 ± 771	276 ± 16

Tabla A.5. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPTF expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	a _{CU} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	168 ± 9	0	0	43 ± 3
750	4,46	142 ± 9	750	4,46	38 ± 5
2880	17,14	140 ± 7	2880	17,14	34 ± 4
4600	27,38	136 ± 6	4600	27,38	31 ± 4
12300	73,21	125 ± 11	12300	73,21	28 ± 3
17350	103,27	102 ± 11	17350	103,27	25 ± 5

Tabla A.6. Propiedades flexión de compuestos UPTF expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	20300 ± 721	502 ± 21
750	4,46	17930 ± 825	428 ± 27
2280	13,57	16254 ± 324	284 ± 14
13000	77,38	14730 ± 930	286 ± 12
17985	107,05	13420 ± 850	256 ± 19

Tabla A.7. Propiedades tracción de compuestos UPTF expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	20287 ± 200	305 ± 12
120	0,71	20415 ± 366	303 ± 17
500	2,98	20140 ± 560	299 ± 9
750	4,46	19147 ± 487	295 ± 15
960	5,71	18600 ± 645	301 ± 22
2200	13,10	18420 ± 725	299 ± 11
2880	17,14	17955 ± 568	289 ± 6
3500	20,83	18670 ± 430	288 ± 10
4600	27,38	17750 ± 789	294 ± 3
13000	77,38	15960 ± 684	277 ± 18
17985	107,05	15790 ± 282	258 ± 18

Tabla A.8. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPTF expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	a_{CU} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	168 ± 9	0	0	43 ± 3
750	4,46	149 ± 12	120	0,71	40 ± 4
2880	17,14	130 ± 8	500	2,98	38 ± 3
4600	27,38	128 ± 7	750	4,46	37 ± 3
13000	77,38	121 ± 5	960	5,71	38 ± 2
17985	107,05	104 ± 8	2200	13,10	33 ± 3
			2880	17,14	33 ± 4
			4600	27,38	30 ± 4
			13000	77,38	28 ± 3
			17985	107,05	25 ± 2

Tabla A.9. Propiedades flexión de compuestos UPTF expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	20300 ± 721	502 ± 21
500	2,98	14502 ± 1665	238 ± 17
750	4,46	14400 ± 453	227 ± 17
1000	5,95	13365 ± 1522	163 ± 16
1500	8,93	10720 ± 843	115 ± 10
2500	14,88	10026 ± 1553	111 ± 6

Tabla A.10. Propiedades tracción de compuestos UPTF expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	20287 ± 200	305 ± 12
120	0,71	18565 ± 460	237 ± 9
400	2,38	17110 ± 240	118 ± 7
500	2,98	17621 ± 527	142 ± 4
750	4,46	17790 ± 812	161 ± 1
1000	5,95	17300 ± 591	110 ± 7
1130	6,73	17363 ± 474	102 ± 8
1400	8,33	16937 ± 237	78 ± 2
2200	13,10	16785 ± 792	65 ± 3
14000	83,33	15060 ± 616	27 ± 10
19200	114,29	14700 ± 796	20 ± 7

Tabla A.11. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPTF expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	a_{cu} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	168 ± 9	0	0	43 ± 3
500	2,98	102 ± 6	120	0,71	30 ± 2
750	4,46	72 ± 5	400	2,38	35 ± 3
1000	5,95	58 ± 5	750	4,46	25 ± 3
1500	8,93	47 ± 8	880	5,24	14 ± 1
2500	14,88	29 ± 2	1130	6,73	11 ± 4
			1400	8,33	6 ± 4
			2200	13,10	4 ± 2
			14000	83,33	3 ± 2
			19200	114,29	2 ± 2

Tabla A.12. Propiedades flexión de compuestos UPTF expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	20300 ± 721	502 ± 21
548	3,26	18325 ± 947	439 ± 40
750	4,46	16475 ± 148	368 ± 35
1000	5,95	14760 ± 828	336 ± 28
1500	8,93	13830 ± 711	232 ± 22
2500	14,88	12648 ± 375	148 ± 20

Tabla A.13. Propiedades tracción de compuestos UPTF expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	20287 ± 200	305 ± 12
500	2,98	18937 ± 601	301 ± 17
750	4,46	17760 ± 841	298 ± 18
1000	5,95	18005 ± 488	258 ± 6
1500	8,93	17647 ± 247	253 ± 13
2596	15,45	17275 ± 778	219 ± 8
13000	77,38	15360 ± 484	175 ± 22
14000	83,33	14630 ± 730	157 ± 15
19200	114,29	12840 ± 631	136 ± 18

Tabla A.14. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPTF expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	a_{cu} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	168 ± 9	0	0	43 ± 3
500	2,98	166 ± 4	500	2,98	41 ± 2
750	4,46	154 ± 4	750	4,46	40 ± 5
1000	5,95	151 ± 7	1000	5,95	38 ± 3
1500	8,93	147 ± 8	1500	8,93	34 ± 2
2500	14,88	129 ± 8	2500	14,88	35 ± 2
			14000	83,33	25 ± 2
			19200	114,29	20 ± 2

Tabla A.15. Propiedades flexión de compuestos UPMX expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	15440 ± 762	460 ± 25
750	4,46	13940 ± 764	420 ± 36
2200	13,10	12880 ± 311	380 ± 13
4600	27,38	12040 ± 785	392 ± 15
13000	77,38	9948 ± 926	278 ± 35
17985	107,05	7730 ± 424	242 ± 26

Tabla A.16. Propiedades tracción de compuestos UPMX expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	13032 ± 291	185 ± 16
120	0,71	12735 ± 233	177 ± 13
500	2,98	12590 ± 792	180 ± 10
960	5,71	12640 ± 765	178 ± 13
1500	8,93	12030 ± 773	173 ± 9
3500	20,83	11860 ± 448	163 ± 5
13000	77,38	11120 ± 597	134 ± 17
17985	107,05	10550 ± 453	113 ± 14

Tabla A.17. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPMX expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	a_{CU} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	155 ± 15	0	0	42 ± 3
750	4,46	141 ± 8	120	0,71	41 ± 5
2880	17,14	118 ± 11	500	2,98	41 ± 5
4600	27,38	106 ± 7	750	4,46	40 ± 5
13000	77,38	103 ± 7	960	5,71	40 ± 4
17985	107,05	87 ± 8	1500	8,93	39 ± 2
			2200	13,10	39 ± 5
			2880	17,14	37 ± 4
			4600	27,38	35 ± 3
			13000	77,38	28 ± 1
			17985	107,05	30 ± 3

Tabla A.18. Propiedades flexión de compuestos UPMX expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	15440 ± 762	460 ± 25
500	2,98	14570 ± 728	310 ± 27
750	4,46	13600 ± 527	299 v 32
1000	5,95	13575 ± 205	211 ± 8
1500	8,93	12730 ± 1075	82 ± 15
2500	14,88	8650 ± 630	75 ± 10

Tabla A.19. Propiedades tracción de compuestos UPMX expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	13032 ± 291	185 ± 16
120	0,71	11627 ± 351	122 ± 7
400	2,38	10650 ± 325	70 ± 12
880	5,24	9035 ± 257	35 ± 18
1130	6,73	8877 ± 624	41 ± 14
1500	8,93	8807 ± 428	28 ± 8
2200	13,10	8734 ± 128	28 ± 12

Tabla A.20. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPMX expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	a _{cu} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	155 ± 15	0	0	42 ± 3
500	2,98	139 ± 3	120	0,71	34 ± 4
750	4,43	121 ± 10	400	2,38	20 ± 4
1000	5,95	111 ± 3	750	4,46	13 ± 3
1500	8,93	70 ± 6	880	5,24	14 ± 1
2500	14,88	43 ± 3	1130	6,73	11 ± 4
			1500	8,93	6 ± 4
			2200	13,10	0 ± 0
			2500	14,88	0 ± 0

Tabla A.21. Propiedades flexión de compuestos UPMAT expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	8899 ± 476	240 ± 19
750	4,46	6679 ± 600	217 ± 11
2880	17,14	5891 ± 86	154 ± 15
12300	73,21	5045 ± 197	135 ± 7
17350	103,27	4933 ± 350	128 ± 9

Tabla A.22. Propiedades tracción de compuestos UPMAT expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	7945 ± 457	103 ± 6
750	4,46	7836 ± 213	89 ± 9
2880	17,14	7816 ± 239	80 ± 8
12300	73,21	6862 ± 411	64 ± 7
17350	103,27	5826 ± 527	48 ± 6

Tabla A.23. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPMAT expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	a_{cu} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	109 ± 11	0	0	38 ± 3
750	4,46	106 ± 5	750	4,46	36 ± 2
2880	17,14	99 ± 9	2880	17,14	35 ± 1
12300	73,21	90 ± 7	12300	73,21	30 ± 2
17350	103,27	87 ± 9	17350	103,27	26 ± 1

Tabla A.24. Propiedades flexión de compuestos UPMAT expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	8899 ± 476	240 ± 19
750	4,46	7603 ± 139	150 ± 16
2200	13,10	7569 ± 353	200 ± 13
4600	27,38	5957 ± 265	114 ± 15
13000	77,38	4994 ± 265	101 ± 14
17985	107,05	4728 ± 455	98 ± 16

Tabla A.25. Propiedades tracción de compuestos UPMAT expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	7945 ± 457	103 ± 6
500	2,98	7552 ± 336	96 ± 9
750	4,46	7757 ± 82	90 ± 9
960	5,71	7523 ± 211	87 ± 5
1500	8,93	7690 ± 330	83 ± 6
2880	17,14	7428 ± 146	80 ± 5
3500	20,83	7537 ± 429	76 ± 7
13000	77,38	6962 ± 298	66 ± 4
17985	107,05	6493 ± 397	57 ± 8

Tabla A.26. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPMAT expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	a_{cu} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	109 ± 11	0	0	38 ± 3
750	4,46	108 ± 5	500	2,98	35 ± 3
2880	17,14	96 ± 7	750	4,46	36 ± 4
4600	27,38	102 ± 9	960	5,71	32 ± 3
12960	77,14	93 ± 6	1500	8,93	33 ± 3
17985	107,05	89 ± 10	2200	13,10	34 ± 2
			2880	17,14	32 ± 2
			4600	27,38	30 ± 3
			13000	77,38	31 ± 2
			17985	107,05	26 ± 3

Tabla A.27. Propiedades flexión de compuestos UPMAT expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	8899 ± 476	240 ± 19
500	2,98	8255 ± 92	131 ± 10
750	4,46	7265 ± 52	109 ± 12
1000	5,95	7014 ± 430	98 ± 10
1500	8,93	6770 ± 533	51 ± 6
2500	14,88	6679 ± 139	27 ± 7

Tabla A.28. Propiedades tracción de compuestos UPMAT expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	7945 ± 457	103 ± 6
120	0,71	7118 ± 548	65 ± 5
400	2,38	6251 ± 320	40 ± 3
880	5,24	5415 ± 529	18 ± 4
1130	6,73	5626 ± 416	21 ± 3
1400	8,33	5482 ± 277	15 ± 7
2200	13,10	5044 ± 575	12 ± 3

Tabla A.29. Resistencia a impacto y dureza de compuestos UPMAT expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	a _{cu} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	109 ± 11	0	0	38 ± 3
500	2,98	88 ± 8	120	0,71	29 ± 2
750	4,46	82 ± 10	400	2,38	20 ± 2
1000	5,95	59 ± 6	750	4,46	16 ± 2
1500	8,93	22 ± 9	880	5,24	12 ± 3
2500	14,88	20 ± 6	1130	6,73	6 ± 1
			1400	8,33	4 ± 2
			2200	13,10	1 ± 2
			2500	14,88	0 ± 0

Tabla A.30. Propiedades flexión de compuestos VETF expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	21070 ± 212	548 ± 23
750	4,46	16670 ± 919	508 ± 33
2880	17,14	15610 ± 862	458 ± 20
4600	27,38	15313 ± 448	411 ± 12
12300	73,21	13235 ± 789	395 ± 27
17350	103,27	13825 ± 494	378 ± 17

Tabla A.31. Propiedades tracción de compuestos VETF expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	19093 ± 421	317 ± 17
750	4,46	17780 ± 840	295 ± 27
2880	17,14	16510 ± 540	274 ± 32
4600	27,38	16340 ± 928	269 ± 28
12600	75,00	15840 ± 608	222 ± 21
17350	103,27	15295 ± 546	175 ± 16

Tabla A.32. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VETF expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	a_{CU} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	241 ± 12	0	0	44 ± 3
750	4,46	234 ± 7	750	4,46	42 ± 2
2880	17,14	228 ± 10	2880	17,14	43 ± 4
4600	27,38	232 ± 9	4600	27,38	40 ± 2
12300	73,21	205 ± 11	12300	73,21	38 ± 2
17350	103,27	202 ± 14	17350	103,27	34 ± 3

Tabla A.33. Propiedades flexión de compuestos VETF expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	21070 ± 212	548 ± 23
750	4,46	17124 ± 955	477 ± 12
2280	13,57	15190 ± 693	445 ± 17
13000	77,38	13800 ± 552	399 ± 30
17985	107,05	12165 ± 2171	325 ± 17

Tabla A.34. Propiedades tracción de compuestos VETF expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	19093 ± 421	317 ± 17
750	4,46	18025 ± 505	275 ± 24
2880	17,14	17536 ± 966	248 ± 24
13000	77,38	16200 ± 926	217 ± 15
17985	107,05	14950 ± 1272	193 ± 31

Tabla A.35. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VETF expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	a _{cu} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	241 ± 12	0	0	44 ± 3
750	4,46	234 ± 14	750	4,46	43 ± 3
2880	17,14	231 ± 9	2880	17,14	41 ± 2
13000	77,38	226 ± 11	13000	77,38	36 ± 1
17985	107,05	214 ± 7	17985	107,05	32 ± 2

Tabla A.36. Propiedades flexión de compuestos VETF expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	21070 ± 212	548 ± 23
500	2,98	18460 ± 674	532 ± 43
750	4,46	18250 ± 491	523 ± 33
1000	5,95	17712 ± 620	384 ± 35
1500	8,93	16980 ± 865	329 ± 25
2500	14,88	12890 ± 792	309 ± 16

Tabla A.37. Propiedades tracción de compuestos VETF expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	19093 ± 421	317 ± 17
500	2,98	17295 ± 756	215 ± 12
1000	5,95	17233 ± 897	167 ± 20
1500	8,93	16900 ± 537	130 ± 17
2500	14,88	16010 ± 513	107 ± 18
14000	83,33	12980 ± 693	57 ± 23
19200	114,29	12645 ± 949	38 ± 16

Tabla A.38. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VETF expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	a _{cu} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	241 ± 12	0	0	44 ± 3
500	2,98	230 ± 9	500	2,98	42 ± 2
750	4,46	224 ± 9	750	4,46	41 ± 1
1000	5,95	219 ± 13	1000	5,95	40 ± 2
1500	8,93	204 ± 11	1500	8,93	39 ± 2
2500	14,88	201 ± 14	2500	14,88	38 ± 1
			14000	83,33	27 ± 2
			19200	114,29	23 ± 1

Tabla A.39. Propiedades flexión de compuestos VETF expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	21070 ± 212	548 ± 23
500	2,98	19510 ± 814	539 ± 25
750	4,46	17560 ± 963	518 ± 31
1000	5,95	18380 ± 537	437 ± 22
1500	8,93	13730 ± 131	406 ± 18
2500	14,88	13670 ± 741	401 ± 19

Tabla A.40. Propiedades tracción de compuestos VETF expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	19093 ± 421	317 ± 17
500	2,98	18313 ± 909	273 ± 19
1000	5,95	18050 ± 787	262 ± 7
1500	8,93	18075 ± 653	253 ± 15
2500	14,88	17910 ± 530	214 ± 13
14000	83,33	15860 ± 495	120 ± 23
19200	114,29	14280 ± 842	65 ± 17

Tabla A.41. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VETF expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	a _{cU} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	241 ± 12	0	0	44 ± 3
500	2,98	232 ± 10	500	2,98	42 ± 2
750	4,46	226 ± 11	750	4,46	41 ± 3
1000	5,95	224 ± 15	1000	5,95	41 ± 1
1500	8,93	212 ± 9	1500	8,93	40 ± 2
2500	14,88	205 ± 10	2500	14,88	39 ± 2
			14000	83,33	35 ± 2
			19200	114,29	32 ± 1

Tabla A.42. Propiedades flexión de compuestos VEMX expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	12630 ± 451	442 ± 35
750	4,46	12346 ± 260	405 ± 6
2880	17,14	11855 ± 276	363 ± 15
4600	27,38	9490 ± 551	361 ± 9
12300	73,21	8071 ± 341	345 ± 30
17350	103,27	7406 ± 180	329 ± 36

Tabla A.43. Propiedades tracción de compuestos VEMX expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	12166 ± 594	163 ± 9
750	4,46	11700 ± 523	153 ± 7
2880	17,14	10670 ± 354	143 ± 12
4600	27,38	9870 ± 305	136 ± 8
12300	73,21	9358 ± 622	128 ± 8
17350	103,27	9274 ± 467	106 ± 6

Tabla A.44. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMX expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	a _{CU} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	208 ± 8	0	0	43 ± 3
750	4,46	200 ± 9	750	4,46	43 ± 2
2880	17,14	193 ± 7	2880	17,14	40 ± 2
4600	27,38	195 ± 9	4600	27,38	40 ± 2
12300	73,21	181 ± 11	12300	73,21	36 ± 2
17350	103,27	166 ± 10	17350	103,27	37 ± 1

Tabla A.45. Propiedades flexión de compuestos VEMX expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	12630 ± 451	442 ± 35
750	4,46	12485 ± 694	412 ± 29
2200	13,10	11237 ± 441	384 ± 18
13000	77,38	10380 ± 597	364 ± 28
17985	107,05	9500 ± 370	338 ± 17

Tabla A.46. Propiedades tracción de compuestos VEMX expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	12166 ± 594	163 ± 9
120	0,71	11905 ± 134	158 ± 16
500	2,98	11653 ± 592	156 ± 8
960	5,71	11730 ± 643	155 ± 13
2200	13,10	11290 ± 548	149 ± 10
2880	17,14	11100 ± 635	150 ± 6
3500	20,83	11275 ± 405	147 ± 11
13000	77,38	10755 ± 426	139 ± 14
17985	107,05	10610 ± 645	116 ± 11

Tabla A.47. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMX expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	a_{cu} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	208 ± 8	0	0	43 ± 3
750	4,46	204 ± 8	120	0,71	41 ± 2
2880	17,14	198 ± 9	500	2,98	40 ± 1
13000	77,38	194 ± 13	750	4,46	41 ± 4
17985	107,05	171 ± 11	960	5,71	40 ± 3
			2200	13,10	38 ± 1
			2880	17,14	38 ± 3
			13000	77,38	36 ± 3
			17985	107,05	34 ± 3

Tabla A.48. Propiedades flexión de compuestos VEMX expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	12630 ± 451	442 ± 35
500	2,98	11725 ± 425	428 ± 44
750	4,46	11765 ± 375	348 ± 14
1000	5,95	9989 ± 396	376 ± 29
1500	8,93	9859 ± 561	286 ± 36
2500	14,88	8119 ± 352	278 ± 28

Tabla A.49. Propiedades tracción de compuestos VEMX expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	12166 ± 594	163 ± 9
120	0,71	11505 ± 207	154 ± 7
400	2,38	11370 ± 415	144 ± 6
880	5,24	11305 ± 528	141 ± 6
1130	6,73	11160 ± 661	139 ± 9
1400	8,33	10410 ± 730	132 ± 11
2200	13,10	10213 ± 307	121 ± 4

Tabla A.50. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMX expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	a _{cU} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	208 ± 8	0	0	43 ± 3
500	2,98	203 ± 10	120	0,71	39 ± 2
1000	5,95	192 ± 16	400	2,38	38 ± 3
1500	8,93	156 ± 13	750	4,46	36 ± 3
2500	14,88	129 ± 9	880	5,24	34 ± 3
			1130	6,73	33 ± 3
			1400	8,33	32 ± 2
			2200	13,10	30 ± 3
			2500	14,88	29 ± 2

Tabla A.51. Propiedades flexión de compuestos VEMAT expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	7785 ± 194	202 ± 23
750	4,46	6745 ± 238	164 ± 16
2880	17,14	6793 ± 314	158 ± 16
4600	27,38	5905 ± 398	143 ± 8
12300	73,21	5824 ± 467	137 ± 10
17350	103,27	5272 ± 364	118 ± 6

Tabla A.52. Propiedades tracción de compuestos VEMAT expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	7708 ± 581	85 ± 7
750	4,46	7711 ± 439	79 ± 7
2880	17,14	7524 ± 427	77 ± 7
4600	27,38	7214 ± 590	60 ± 6
12300	73,21	6566 ± 361	54 ± 5
17350	103,27	6571 ± 193	50 ± 6

Tabla A.53. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMAT expuestos en Agua.

t (h)	t (semanas)	a _{CU} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	126 ± 13	0	0	37 ± 1
750	4,46	114 ± 10	750	4,46	35 ± 3
2880	17,14	107 ± 6	2880	17,14	32 ± 2
4600	27,38	79 ± 8	4600	27,38	31 ± 2
12300	73,21	61 ± 10	12300	73,21	28 ± 2
17350	103,27	53 ± 8	17350	103,27	27 ± 3

Tabla A.54. Propiedades flexión de compuestos VEMAT expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	7785 ± 194	202 ± 23
750	4,46	7041 ± 288	177 ± 13
2200	13,10	6796 ± 404	156 ± 13
13000	77,38	5613 ± 528	153 ± 16
17985	107,05	5781 ± 271	147 ± 10

Tabla A.55. Propiedades tracción de compuestos VEMAT expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	7708 ± 581	85 ± 7
500	2,98	7618 ± 183	81 ± 5
750	4,46	7526 ± 678	82 ± 4
960	5,71	7427 ± 337	79 ± 6
1500	8,93	7491 ± 576	76 ± 4
2200	13,10	7270 ± 247	74 ± 5
2880	17,14	7278 ± 359	73 ± 5
3500	20,83	7027 ± 466	71 ± 7

Tabla A.56. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMAT expuestos en NaCl.

t (h)	t (semanas)	a_{cu} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	126 ± 13	0	0	37 ± 1
750	4,46	125 ± 8	500	2,98	34 ± 3
2880	17,14	106 ± 10	750	4,46	33 ± 2
13000	77,38	86 ± 11	960	5,71	33 ± 2
17985	107,05	76 ± 4	1500	8,93	33 ± 3
			2200	13,10	32 ± 3
			2880	17,14	31 ± 1
			13000	77,38	31 ± 1
			17985	107,05	27 ± 2

Tabla A.57. Propiedades flexión de compuestos VEMAT expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E_F (Mpa)	σ_F (Mpa)
0	0	7785 ± 194	202 ± 23
500	2,98	6765 ± 309	155 ± 12
750	4,46	6726 ± 242	148 ± 15
1000	5,95	6854 ± 387	143 ± 12
1500	8,93	6273 ± 233	110 ± 17
2500	14,88	5939 ± 265	101 ± 16

Tabla A.58. Propiedades tracción de compuestos VEMAT expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	E_T (Mpa)	σ_T (Mpa)
0	0	7708 ± 581	85 ± 7
120	0,71	6834 ± 154	77 ± 2
400	2,38	6549 ± 257	68 ± 3
500	2,98	6422 ± 441	60 ± 6
880	5,24	6088 ± 346	58 ± 7
1000	5,95	6159 ± 167	56 ± 5
1130	6,73	6226 ± 322	56 ± 9
1500	8,93	6039 ± 671	48 ± 4
2200	13,10	5641 ± 608	46 ± 5
14000	83,33	4431 ± 668	27 ± 4
19200	114,29	4008 ± 540	22 ± 3

Tabla A.59. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMAT expuestos en NaOH.

t (h)	t (semanas)	a_{CU} (kJ/m²)	t (h)	t (semanas)	H_{Barcol}
0	0	126 ± 13	0	0	37 ± 1
500	2,98	88 ± 9	120	0,71	32 ± 2
1000	5,95	65 ± 11	400	2,38	28 ± 3
1500	8,93	57 ± 10	750	4,46	29 ± 2
2500	14,88	47 ± 8	880	5,24	24 ± 2
			1130	6,73	22 ± 2
			1500	8,93	22 ± 1
			2200	13,10	22 ± 3
			2500	14,88	20 ± 2
			14000	83,33	17 ± 1
			19200	114,29	15 ± 3

Tabla A.60. Propiedades flexión de compuestos VEMAT expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	E _F (Mpa)	σ _F (Mpa)
0	0	7785 ± 194	202 ± 23
500	2,98	7138 ± 268	174 ± 10
750	4,46	6257 ± 273	146 ± 12
1000	5,95	6280 ± 349	142 ± 14
1500	8,93	5907 ± 197	147 ± 17
2500	14,88	5698 ± 204	138 ± 12

Tabla A.61. Propiedades tracción de compuestos VEMAT expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	E _T (Mpa)	σ _T (Mpa)
0	0	7708 ± 581	85 ± 7
500	2,98	6908 ± 280	77 ± 5
1000	5,95	6467 ± 464	71 ± 5
1500	8,93	6323 ± 538	72 ± 4
2500	14,88	6138 ± 107	63 ± 7
14000	83,33	5814 ± 476	48 ± 7
19200	114,29	5763 ± 195	43 ± 3

Tabla A.62. Resistencia a impacto y dureza de compuestos VEMAT expuestos en NaClO.

t (h)	t (semanas)	a _{cU} (kJ/m ²)	t (h)	t (semanas)	H _{Barcol}
0	0	126 ± 13	0	0	37 ± 1
500	2,98	108 ± 8	500	2,98	30 ± 1
1000	5,95	98 ± 7	750	4,46	27 ± 2
1500	8,93	90 ± 6	1000	5,95	27 ± 1
2500	14,88	83 ± 6	1500	8,93	24 ± 1
			2500	14,88	23 ± 2
			14000	83,33	19 ± 2
			19200	114,29	18 ± 3