



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE
VALENCIA.**

**MÁSTER EN INGENIERÍA MECÁNICA Y
MATERIALES**

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

**INFLUENCIA DEL CICLO DE CURADO EN LAS
CARACTERÍSTICAS A CIZALLADURA DE COMPOSITES
DE ALTO GRAMAJE CON RESINAS VINIL-URETANO.**

AUTOR: Arsenio Navarro Muedra.

**TUTOR: D. Emilio Francisco Segovia López.
Departamento De Ingeniería Mecánica y de Materiales.**

AGRADECIMIENTOS.

Este tipo de trabajos, pueden dilatarse mucho en el tiempo, máxime cuando se compagina con el trabajo, por ello quiero agradecer a las personas que de alguna manera, han contribuido a la realización de este trabajo. El cual se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales de la E.T.S.I.I de Valencia de la Universidad Politécnica de Valencia, bajo la dirección del Dr. Emilo Francisco Segovia López, a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento por la confianza depositada en mí y por su apoyo y colaboración durante la realización de este trabajo final de master en ingeniería mecánica y de materiales.

También agradezco a todos los compañeros del laboratorio por la ayuda que me han prestado en todo momento, compañerismo y profesionalidad.

Así mismo expreso mi agradecimiento a mi familia, en especial a mis padres, que me inculcaron desde pequeño los valores de la constancia y el esfuerzo.

RESUMEN

Del grupo de resinas termoestables viniléster, aquellas cuyo esqueleto molecular base es poliuretano representan las más novedosas del mercado y menos explorada en la bibliografía científica. Especialmente en lo referente a la resistencia al agrietamiento y refuerzo con tejido de fibra de vidrio.

De las propiedades estructurales son objeto de estudio en la bibliografía con mayor profusión, las correspondientes a módulo de elasticidad, resistencia, tenacidad a impacto, fatiga; tanto en ensayos a tracción como de flexión. No es así en referencia a la resistencia al agrietamiento inicial y progreso del agrietamiento interlaminar, tanto en modo I (con transmisión de fuerza a tracción), como en modo II en que la fuerza se transmite a flexión. El factor que mide la resistencia al inicio y progreso de una grieta por esfuerzo de flexión se denomina tasa de liberación de energía por deformación a cizalladura interlaminar (SERR) y se simboliza con G_{II} .

La conjunción de este tipo de material, la influencia de su proceso de consolidación y su comportamiento al agrietamiento, aparece poco desarrollado tanto científico como técnicamente en la bibliografía internacional.

Así pues definiremos la determinación de la tasa de liberación de energía por deformación a cizalladura interlaminar (G_{II}) en composites de resina termoestable vinil-uretano reforzada con tejido multidireccional, plano 2D, de alto gramaje en fibra de vidrio E, y establecer la influencia de las condiciones de curado en el valor de G_{II} en el instante de inicio y propagación de grieta (G_{IIC}).

RESUM

Del grup de resines termoestables vinilèster, aquelles que l'esquelet molecular base és poliuretà representen les més noves del mercat i menys explorada en la bibliografia científica. Especialment pel que fa a la resistència a l'esquerdament i reforç amb teixit de fibra de vidre.

De les propietats estructurals són objecte d'estudi en la bibliografia amb major profusió, les corresponents a mòdul d'elasticitat, resistència, tenacitat a impacte, fatiga, tant en assajos a tracció com de flexió. No és així en referència a la resistència a l'esquerdament inicial i progrés del esquerdament interlaminar, tant en mode I (amb transmissió de força a tracció), com a mode II en què la força es transmet a flexió. El factor que mesura la resistència a l'inici i progrés d'una esquerdada per esforç de flexió s'anomena taxa d'alliberament d'energia per deformació a cisallament interlaminar (SERR) i es simbolitza amb G_{II} .

La conjunció d'aquest tipus de material, la influència del seu procés de consolidació i el seu comportament a les esquerdes, apareix poc desenvolupat tant científic com tècnicament en la bibliografia internacional.

Així definirem la determinació de la taxa d'alliberament d'energia per deformació a cisallament interlaminar (G_{II}) en composites de resina termoestable vinil-uretà reforçada amb teixit multidireccional, pla 2D, d'alt gramatge en fibra de vidre E, i establir la influència de les condicions de curat en el valor de G_{II} en l'instant d'inici i propagació d'esquerda (G_{IIc}).

ABSTRACT

Group vinylester thermosetting resins, those whose molecular skeleton is polyurethane basis represent the newest and least explored market in the scientific literature. Especially regarding crack resistance and reinforcing glass fiber fabric.

Structural properties are studied in the literature more widely, corresponding to elastic modulus, strength, impact toughness, fatigue tests both tensile and bending. Not so in reference to the initial crack resistance and interlaminar cracking progress, both mode I (with transmission of tensile strength), as in mode II in which the bending force is transmitted. The factor that measures the resistance at the start and progress of a bending stress crack is called energy release rate for interlaminar shear deformation (SERR) and is symbolized G_{II} .

The combination of this type of material, the influence of its consolidation and cracking behavior appears underdeveloped both scientific and technically in the international literature.

Thus define determining the energy release rate for interlaminar shear deformation (G_{II}) in thermosetting resin composites reinforced vinyl urethane multidirectional fabric, 2D plane, heavy weight E glass fiber and establish the influence curing conditions in G_{II} value at the instant of initiation and crack propagation (G_{IIc}).

ÍNDICE:

0. ANTECEDENTES Y OBJETIVO.	1
1. INTRODUCCIÓN.	3
1.1 CONCEPTO DE MATERIALES COMPUESTOS.	3
1.2 MATRICES Y GENERALIDADES DE LAS RESINAS.	
1.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MATRICES Y RESINAS.	5
1.2.1.1 Requisitos Particulares.	7
1.2.1.2 Características De Las Matrices Termoestables.	9
1.2.2 RESINAS DE POLIÉSTER.	14
1.2.2.1 Fabricación.	15
1.2.3 RESINAS VINILESTER.	19
1.2.3.1 Viniléster Standard.	20
1.2.3.2 Viniléster Retardante A La Llama.	21
1.2.3.3 Viniléster Novolac.	22
1.2.3.4 Polimerización Vinílica.	22
1.2.3.5- Etapas De Una Polimerización Vía Radicales Libres.	23
1.2.3.6 Cinética De Una Polimerización Vinílica Iniciada Por Radicales.	25
1.2.3.7 Tendencias De Futuro.	27
1.2.3.8 Sistemas De Curado.	30
1.2.4 RESINAS FENÓLICAS.	32
1.2.4.1 Estructura Química.	33
1.2.4.2 Reacción.	33
1.2.4.3 Novolacas.	34
1.2.4.4 Resoles.	35
1.2.4.5 Endurecimiento De Resoles Y Novolacas.	35
1.2.4.6 Aditivos Endurecedores.	36
1.2.4.7 Activadores.	36
1.2.4.8 Cargas.	36
1.2.4.9 Lubricantes.	36
1.2.4.10 Plastificantes.	36
1.2.4.11 Fabricación De Resinas Fenólicas.	37
1.2.4.12 Aplicaciones.	38
1.2.5 RESINAS EPOXI.	41
1.2.5.1 Reacciones De Endurecimiento Y Curado.	45
1.2.5.2 Tipos De Agentes Curantes O Endurecedores De Resinas.	46

1.2.5.3 Propiedades De Las Resinas Y Agentes Modificadores.	49
1.2.5.4 Aplicaciones.	50
1.3. DESCRIPCIÓN DE LAS FIBRAS.	53
1.3.1 Fibras De Carbono.	53
1.3.1.1 Procesos De Obtención De Fibras De Carbono.	54
1.3.2 Fibras De Vidrio.	56
1.3.3 Fibras Orgánicas.	59
1.3.4 Comparación De Fibras.	
1.3.4.1 Propiedades Específicas.	60
1.3.4.2 Estabilidad Térmica.	60
1.3.4.3 Resistencia A Compresión.	61
1.3.3.4 Flexibilidad Y Rotura De Las Fibras.	62
1.4 INTERFASE FIBRA MATRIZ.	63
2. PANORAMA CIENTÍFICO.	
2.1 MECÁNICA DE LA FRACTURA.	65
2.1.2. Criterio Tensional.	68
2.1.3. Nuevas Aportaciones Al Ensayo En Modo II.	71
2.1.4 Influencia Del Proceso De Preagrietamiento En El Valor De G_{Ic} .	75
2.1.5 Influencia De La Orientación De Las Láminas En La Tenacidad A Fractura.	79
2.2 INFLUENCIA DEL CURADO.	81
3. MATERIALES UTILIZADOS, ELABORACIÓN Y GEOMETRÍA.	
3.1 RESINA UTILIZADA.	83
3.1.1 Principales Aplicaciones.	83
3.1.2 Características Físicas Y Químicas.	83
3.2 CATALIZADORES Y PROMOTORES.	85
3.2.1 Especificaciones De Agentes De Curado Y	

Catalizador.	86
3.3 FIBRA UTILIZADA.	87
3.4 FABRICACIÓN DEL LAMINADO.	88
3.5 GEOMETRÍA DEL LAMINADO.	91
4. ENSAYOS MECANICOS Y CARACTERÍSTICOS.	
4.1 ENSAYO FRACTURA MODO II. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO.	92
4.1.1 Calibración De La Flexibilidad.	94
4.1.2 Obtención De Los Valores De Tenacidad. A Fractura Por Cortante.	94
4.1.3 Sensibilidad De Los Métodos De Cálculo Del Ensayo Enfs.	95
4.2. ENSAYOS FÍSICOS.	
4.2.1. Determinación De La Densidad.	97
4.2.2. Determinación Del Contenido De Fibra.	97
4.2.3. Determinación De La Porosidad.	98
4.3 ENSAYOS TÉRMICOS.	
4.3.1 Transición Vítea.	98
4.3.2 Medición De La Transición Vítea.	99
4.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).	100
4.4.1 Equipo DSC.	102
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	
5.1 ENSAYO FRACTURA MODO II.	104
5.1.1 Calibración De La Flexibilidad.	106
5.1.2 Tenacidad A Fractura Por Cortante.	107
5.2. ENSAYOS FÍSICOS.	108
5.3. ENSAYOS TÉRMICOS.	
5.3.1 Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC).	109
6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.	115
7. BIBLIOGRAFÍA.	117

0. ANTECEDENTES Y OBJETIVO.

Los materiales compuestos de resina termoestable y fibra de vidrio son interesantes para aplicaciones en el campo de la ingeniería química, civil, naval, etc. Porque presentan innumerables ventajas como: resistencia, rigidez estructural, bajo peso, estabilidad térmica y dimensional, resistencia a agentes ambientales y químicos, facilidad de fabricación y costes atractivos frente a composites de resina epoxi y fibra de carbono.

Las resinas viniléster-poliuretano son interesantes porque combinan rigidez y resistencia mecánica con ligereza, buena resistencia al calor y medios químicos de distinto grado de acidez, siendo competitivos en tenacidad y precio frente a las epoxi.

Del grupo de resinas termoestables viniléster, aquellas cuyo esqueleto molecular base es poliuretano representan las más novedosas del mercado y menos explorada en la bibliografía científica. Especialmente en lo referente a la resistencia al agrietamiento y refuerzo con tejido de fibra de vidrio. El procesamiento de estas resinas requieren unas condiciones de temperatura y tiempo para su curado y consolidación a la forma de la pieza de composite que se quiere fabricar. Las condiciones de curado incidirán en el grado de polimerización y por tanto, en las propiedades resistentes, tenaces y térmicas de la resina. Así igualmente el tipo de iniciador de dicha reacción también incidirá en la estructura tridimensional de la misma en sus propiedades estructurales. De las propiedades estructurales son objeto de estudio en la bibliografía con mayor profusión, las correspondientes a módulo de elasticidad, resistencia, tenacidad a impacto, fatiga; tanto en ensayos a tracción como de flexión. No es así en referencia a la resistencia al agrietamiento inicial y progreso del agrietamiento interlaminar, tanto en modo I (con transmisión de fuerza a tracción), como en modo II en que la fuerza se transmite a flexión. El factor que mide la resistencia al inicio y progreso de una grieta por esfuerzo de flexión se denomina tasa de liberación de energía por deformación a cizalladura interlaminar (SERR) y se simboliza con G_{II} .

La conjunción de este tipo de material, la influencia de su proceso de consolidación y su comportamiento al

agrietamiento, aparece poco desarrollado tanto científico como técnicamente en la bibliografía internacional.

Así pues definiremos la Determinación de la tasa de liberación de energía por deformación a cizalladura interlaminar (G_{II}) en composites de resina termoestable vinil-uretano reforzada con tejido multidireccional, plano 2D, de alto gramaje en fibra de vidrio E, y establecer la influencia de las condiciones de curado en el valor de G_{II} en el instante de inicio y propagación de grieta (G_{IIC}).

1. INTRODUCCIÓN.

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

Es cada vez más evidente la aplicación de materiales compuestos desde la última década, ya que tiempo atrás, su aplicación era prácticamente inexistente. Las ventajas de estos materiales se hicieron cada vez más evidentes al empezar a aplicarlos en diversas construcciones sometidas a las acciones de ambientes agresivos, plataformas marinas, depósitos, anclajes al terreno, construcciones no conductivas y no magnéticas, refuerzos de estructuras, armaduras pasivas, armaduras activas, cables, recubrimiento de túneles y pasarelas.

Para poder entender y predecir hasta cierto punto el comportamiento de los materiales compuestos es necesario conocerlos un poco más, tanto en las características de los materiales como en el comportamiento de éstos durante su proceso de aplicación, sin necesidad de entrar necesariamente en aspectos muy complejos de ingeniería química.

En este apartado se realizará un barrido general de diferentes matrices, fibras y procesos de fabricación de los materiales compuestos, para después, centrarnos en los materiales sujetos a estudio en el estado del arte.

1.1 CONCEPTO DE MATERIALES COMPUESTOS.

Un compuesto estructural es un sistema material consistente de dos o más fases en una escala macroscópica, cuyo comportamiento mecánico y propiedades están diseñados para ser superiores a aquellos materiales que lo constituyen

cuando actúan independientemente. Una de las fases es usualmente discontinua, conocida regularmente como fibra la cual es un material rígido y otra fase débil en continuo que es llamada matriz.

Las propiedades de un material compuesto dependen de las propiedades de los elementos, geometría, y distribución de las fases. Uno de los parámetros más importantes es la fracción en volumen o en peso de fibras en el material compuesto. La distribución del refuerzo determina la homogeneidad o uniformidad del sistema del material. Lo más no uniforme es la distribución del refuerzo, lo más heterogéneo causará una alta probabilidad de falla en las áreas débiles. La geometría y orientación del refuerzo afecta la anisotropía del sistema. Las fases del sistema compuesto tienen diferentes funciones que dependen del tipo y aplicación del material compuesto. En el caso de un material compuesto de bajo o medio comportamiento, el refuerzo es usualmente en la forma de fibras cortas o partículas, proporcionando alguna rigidez, pero sólo frente a esfuerzos locales del material, ver la Fig. 1.1. La matriz en cierta forma es el principal elemento que soporta cargas gobernando las propiedades mecánicas del material. En el caso de compuestos estructurales de alto comportamiento, son usualmente reforzados con fibra continua, la cual es la columna vertebral del material que determina la rigidez y refuerzo en la dirección de la fibra y los esfuerzos locales se transfieren de una fibra a otra. La interfase a pesar de su corto tamaño, puede jugar un importante rol en controlar el mecanismo de fractura, la fuerza para fracturar y en conjunto el comportamiento, esfuerzo – deformación del material.

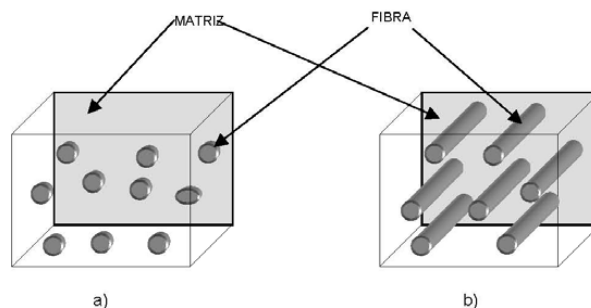


Fig. 1.1 Material compuesto. a) Compuestos reforzados con partículas. b) Compuestos reforzados con fibras

Una de las ventajas más importantes de los materiales

compuestos es, que el alto coste de las materias primas se compensa con el bajo coste del equipamiento y mano de obra en el proceso de preparación, ensamblado, y aplicación de los materiales compuestos directamente en los elementos de hormigón que se pretenda reforzar o reparar según el caso.

Los materiales compuestos pueden operar en ambientes hostiles por grandes periodos de tiempo. Estos materiales tienen grandes periodos de vida bajo fatiga y su mantenimiento y reparación son muy fáciles. Sin embargo, presentan sensibilidad a ambientes higrotermales, donde existen cambios severos de humedad de la atmósfera, causando daños durante su vida de servicio, y pudiendo crecer los daños internos. Para poder detectar y pronosticar estos posibles daños, se requiere de sofisticadas técnicas no destructivas. Algunas veces es necesaria la aplicación de capas protectoras contra la erosión, el daño superficial y contacto con la luz, principalmente la luz solar, ya que la luz solar es portadora de los rayos ultravioleta, los cuales son causantes de que se rompan las cadenas moleculares de los polímeros.

1.2 MATRICES Y GENERALIDADES DE LAS RESINAS.

1.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MATRICES Y RESINAS.

Casi todos los denominados composites están constituidos por dos fases: una, sustentante o matriz, y otra, reforzante, que está inmersa o firmemente adherida a la primera. La función de la matriz es formar y conformar el material compuesto, y transmitir los esfuerzos rasantes movilizados entre el soporte a reforzar y el esqueleto de fibras resistentes. La tecnología de adhesión estructural aún: química de superficies, química de adhesivos, reología, análisis de tensiones y mecánica de fracturas.

Para una adherencia perfecta es preciso determinar: materiales a adherir, relación y requisitos de mezcla, tecnología de aplicación, temperatura y humedad de curado, técnicas de preparación de superficies, coeficientes de expansión térmica, fluencia, abrasión y resistencia química y viscosidades en adhesivos.

La fase matriz del composite suele ser la más tenaz, aunque también la menos resistente y dura. La fase reforzante suele

ser, por el contrario, la de mayor resistencia y con más alto módulo elástico, pero también la de mayor fragilidad.

La combinación y compensación de dureza y blandura, fragilidad y tenacidad en los compuestos bien diseñados hace que estos materiales tengan muchas aplicaciones y respondan a muy variadas exigencias constructivas.

En definitiva, podemos decir que la fibra aporta rigidez y resistencia y que la matriz es flexible y poco resistente, aglomera las fibras, les da forma y transmite los esfuerzos entre fibras.

Dentro de los composites se pueden establecer tres tipos (Figura 1.2):

Composites particulados, cuya fase inmersa en la matriz se compone de partículas con formas más o menos aproximadas a la esférica.

Composites fibrosos, llamados así cuando el material de refuerzo está formado por fibras, esto es, por elementos en los que una dimensión predomina notablemente sobre las otras dos.



Figura 1.2. Tipos de materiales compuestos

Dentro del compuesto, las fibras de refuerzo pueden quedar orientadas de diversas formas (Figura 1.3).

- a) de forma unidireccional (fibras largas)
- b) de manera aleatoria (fibras cortas)
- c) con disposición ortogonal (mallas ortogonales)
- d) en varias capas alternadas.

Finalmente, los composites laminados, son aquéllos en los que suelen alternarse las fases componentes en forma laminar, y no siempre con espesores semejantes.

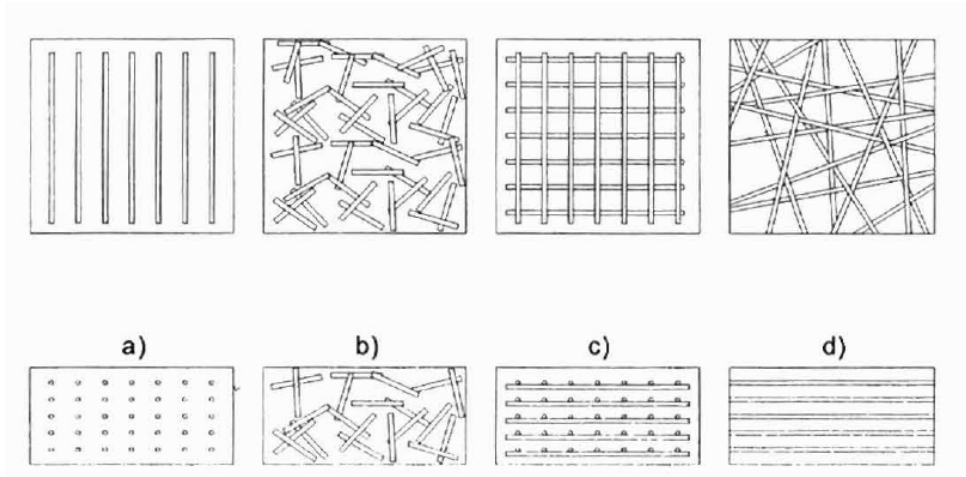


Figura 1.3. Tipos de composites fibrosos

1.2.1.1 REQUISITOS PARTICULARES.

La selección del tipo de resina debe tener en cuenta el rango de temperaturas durante la aplicación así como una vez la estructura esté en condiciones de servicio. Merece especial atención el punto de transición vítrea de la resina, a partir del cual el producto empieza a perder propiedades mecánicas, con mayores deformaciones y menor rigidez. En general esta temperatura depende de la temperatura de curado, y se sitúa alrededor de 50-60°C. Adicionalmente a los criterios de resistencia estructural, debe prestarse especial atención a la producción de gases tóxicos durante la combustión, limitándose por parte de la propiedad los valores límites, y exigiéndoselos a los fabricantes.

El tipo de matriz utilizado en la fabricación del composite influye, evidentemente, en algunas de las características del producto final. Influye muy poco en las propiedades mecánicas de tracción y flexotracción, pero, sin embargo, bastante en las propiedades mecánicas de cortante, y, de manera notable, en las propiedades mecánicas de compresión.

Por otro lado, también influye en las condiciones de fabricación (viscosidad, punto de fusión, temperatura de curado...), en el coste de la tecnología de fabricación del composite y de producto final.

Las matrices de los composites, de una manera muy general, se pueden clasificar en termoestables o termoplásticas, según las variedades indicadas en la Tabla 1.1.

MATRICES PLOMÉRICAS U ORGÁNICAS	
Termoestables	Termoplásticos
Poliésteres insaturados (UP)	Nylon
Viniléster o ésteres vinílicos (VU)	Poliésteres saturados (PET-PBT)
Epoxi (EP)	Policarbonato (PC)
Fenólicas (PF)	Poliacetato
Polyiminas (PI)	Poliamida (PA)
	Poliéster-Éter Cetona (PEEK)
	Polisulfonato (PSUL)
Elastómeros	
Poliuretano (PU)	
Siliconas (SI)	

Tabla 1.1. Clasificación de matrices en los composites.

Actualmente también se está denominando composite a los materiales compuestos de matriz metálica y cerámica. Además de sus buenas prestaciones mecánicas, estos composites, frente a sus homólogos de matriz orgánica tienen la ventaja de poder ser utilizados con altas temperaturas; sin embargo, son aún muy costosos y están en fase de investigación, o han tenido muy pocas aplicaciones en el campo industrial, por lo que se puede afirmar que su uso en la construcción queda todavía un poco lejano.

Dentro del campo de la construcción, las matrices más empleadas son las termoestables, y, dentro de éstas, las de poliéster, viniléster, fenólicas y epoxi, por lo que sólo vamos a analizar a continuación las características de éstas.

A pesar de que todas estas resinas tienen, cada una de ellas, unas propiedades muy específicas, sin embargo, las matrices termoestables reúnen, en general unas características comunes que enumeramos a continuación:

- Viscosidad muy baja antes del curado.
- Estabilidad térmica.
- Resistencia química.
- Poca fluencia y relajación por tensión.

- Buena capacidad de preimpregnado.
- Facilidad de fabricación.
- Economía.

1.2.1.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS MATRICES TERMOESTABLES.

Las resinas termoestables son aquéllas que cambian irreversiblemente bajo la influencia del calor, de la luz, de agentes fotoquímicos y de agentes químicos, pasando de un material fusible y soluble a otro no fusible e insoluble, por la formación de un retículo tridimensional covalente. En el proceso reactivo de entrecruzamiento o de curado, las cadenas poliméricas (reactivos termoplásticos o líquidos) reaccionan entre sí y, a la vez, con un agente entrecruzador, formándose macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas. El retículo tridimensional formado confiere al material curado unas propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química muy elevadas que los hacen aptos para múltiples aplicaciones.

Las resinas termoestables, sobre todo las epoxi, las de poliéster insaturado y las de poliuretano, son utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones en las que actúan como matriz o fase continua de un material compuesto. Así sucede en los polímeros reforzados[1, 2], en los hormigones de polímeros [3] y en diversos materiales utilizados como adhesivos o sistemas de reparación [4]. En general, los termoestables poseen una buena estabilidad dimensional, estabilidad térmica, resistencia química y propiedades eléctricas. Es por ello que los materiales termoestables se aplican en múltiples campos, además de los nombrados anteriormente, se pueden citar:

- Aeroespacial: Componentes de misiles, alas, fuselajes, etc.
- Aplicaciones domésticas: Interruptores, asas, etc.
- Automoción: Piezas ligeras para sustituir metales, frenos, pinturas, etc.
- Vestimenta: Botones, ropa tratada, etc.
- Eléctrico: Cuadro conexiones, recubrimientos, etc.
- Muebles: Puertas imitación madera, pantallas de lámparas, etc.
- Médico: Rellenos dentales, implantes ortopédicos, etc.
- Recreo: Raquetas tenis, barcas, etc.

- Herramientas: Papel de lija, etc.

La reacción de curado es crucial en la utilización del material termoestable. Es importante conocer perfectamente la naturaleza de la misma. El curado de termoestables es complejo e incluye varias etapas. Como se ilustra en la Figura 1.4, la química del proceso de curado empieza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. A medida que la reacción avanza el peso molecular aumenta rápidamente y varias cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito.

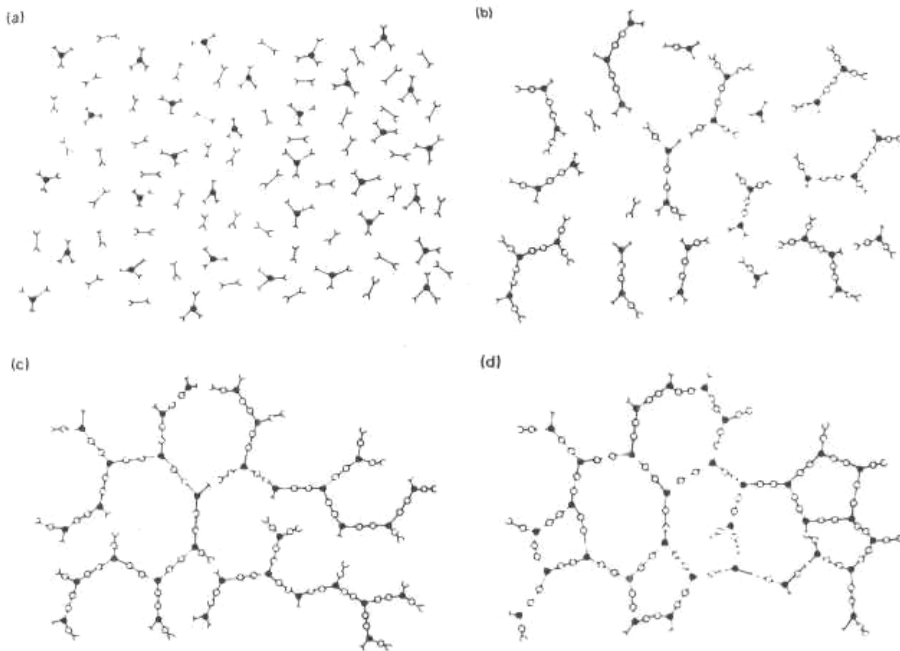


Figura 1.4. Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta. (d) Termoestable, curado total. [5]

La transformación, que ocurre rápidamente y de forma irreversible, en la que el material pasa desde un estado de líquido viscoso hasta un estado de gel elástico, que marca el inicio de la aparición del retículo, suele llamarse punto de gel.

La gelificación es característica de los termoestables y tiene una gran importancia en el procesado. El punto de gel es crítico en la manipulación de los materiales termoestables, ya

que a partir de este estado el material deja de fluir y no puede ser procesado. El fenómeno de la gelificación ocurre en una etapa determinada del proceso reactivo y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas. La gelificación no inhibe el proceso de curado (p.e. la velocidad de reacción puede no variar), por lo que no puede ser detectada por técnicas sensibles solamente a la reacción química, como pueden ser la DSC y la TG. Después de la gelificación, la reacción continúa hasta la formación de un retículo infinito, con un aumento sustancial de la densidad de entrecruzamiento, de la temperatura de transición vítrea y de las propiedades físicas últimas alcanzadas.

Si bien el tiempo necesario para que aparezca la gelificación (tiempo de gelificación) debería estar perfectamente definido y ser fácilmente calculable, dependiendo de la interpretación que se dé al fenómeno de la gelificación, su valor puede variar. Han existido varias teorías al respecto, aunque la que más éxito ha tenido ha sido la de Flory-Stochmayer [6].

Otro fenómeno distinto de la gelificación y que puede ocurrir durante el curado es la vitrificación de las cadenas que están creciendo o del retículo. Esta transformación, desde un estado de líquido viscoso o de gel elástico a un estado vítreo, empieza a ocurrir cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas crecientes o del retículo coincide con la temperatura de curado. A partir de aquí, el curado es extremadamente lento y, a efectos prácticos, la vitrificación supone una parada brusca del curado. La vitrificación es un fenómeno reversible y el curado puede ser completado por calentamiento, desvitrificándose el termoestable parcialmente curado. La vitrificación puede ser una de las causas del paso de control químico a control por difusión y puede ser observada por una disminución importante de la velocidad de reacción.

En la Figura 1.5 se muestra el diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT), donde se ilustran los fenómenos comentados (Aronhime, 1986; Gillham, 1986; Enns et al., 1983) [7].

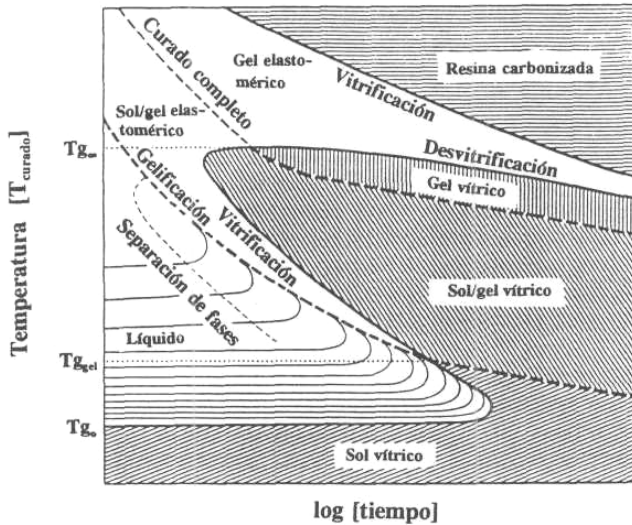


Figura 1.5. Diagrama TTT esquemático para el curado isotérmico de un termoestable. [7].

El diagrama inicialmente fue construido a partir de medidas con TBA (Torsional Braid Analysis) y DMA (Análisis Dinámico Mecánico) y en él se muestran las temperaturas de curado en función de los tiempos de gelificación y de vitrificación. Con este diagrama se pueden entender fácilmente cuales son las etapas del curado de materiales termoestables.

Lógicamente, el diagrama TTT es un diagrama de no-equilibrio, al depender las transformaciones del tiempo. Antes de la gelificación, el material es fusible y soluble.

Después de esta etapa, aparecen dos fases: sol (soluble) y gel (insoluble). A medida que la reacción avanza, la cantidad de gel aumenta a expensas de la fase sol, que disminuye.

En el diagrama se muestran las distintas regiones que corresponden a los diferentes estados de la materia por los que pasa el material durante el curado: líquido, sol/gel elastomérico, gel elastomérico, sol/gel vítreo, gel vítreo, sol vítreo y resina carbonizada. Hay tres temperaturas críticas en el diagrama. T_{g_0} , es la temperatura de transición vítrea del material sin curar, temperatura por debajo de la cual el material no reacciona y la resina puede almacenarse. $T_{g_{\text{gel}}}$ es la temperatura a la que la gelificación y vitrificación conciden. $T_{g_{\infty}}$ es la máxima temperatura de transición vítrea del sistema.

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

Para tener un conocimiento adecuado de los termoestables se requiere: conocer la manipulación, el procesado y el curado de las resinas, incluyendo los puntos de gel, las temperaturas de transición vítrea, las velocidades de reacción y la cinética de curado; la posibilidad de medir las propiedades de los materiales curados, especialmente el grado de conversión; la posibilidad de determinar el efecto de los aditivos, catalizadores, promotores, inhibidores, formulación de las resinas en el curado en las propiedades físicas; la posibilidad de determinar la resistencia del material curado bajo distintos ambientes y condiciones; la posibilidad de medir la descomposición y degradación de los materiales; la posibilidad de identificar y/o cuantificar las resinas, aditivos, catalizadores y otros constituyentes de los materiales, especialmente para el control de calidad.

Muchos materiales termoestables se forman por entrecruzamiento de prepolímeros de bajo peso molecular. La estructura de las macromoléculas formadas será función del proceso de curado o entrecruzamiento así como del prepolímero de partida. En función del prepolímero de partida, pueden obtenerse termoestables con distintas estructuras. Los prepolímeros pueden clasificarse en tres grupos, de acuerdo con criterios estructurales:

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

- Prepolímero de estructura terminal: Los grupos reactivos están localizados al final de las cadenas de polímeros. Estos prepolímeros son característicos por tener una baja funcionalidad. Normalmente son sintetizados mediante reacciones de condensación [8]. En el caso de las resinas de poliéster insaturado, éstos pueden obtenerse usando ácidos

monocarboxílicos insaturados para la formación del prepolímero [9].

- Prepolímeros de estructura colgante: Los grupos reactivos están distribuidos a lo largo de las cadenas de prepolímero. Ejemplos de este tipo son las resinas epoxi, las resinas de poliéster insaturado y los termoestables acrílicos. Estos prepolímeros, generalmente, tienen una relativa alta funcionalidad, aunque siempre dependerá de los monómeros de partida utilizados en función del material curado que desea obtenerse. Estos prepolímeros, a menudo, son sintetizados a partir de monómeros con una doble funcionalidad. Bajo determinadas condiciones sólo reacciona un tipo de funcionalidad, mientras la otra permanece sin modificarse. El entrecruzamiento se llevará a cabo a través del segundo tipo de funcionalidad que permanece en el prepolímero.

En la Figura 1.6 se muestra esquemáticamente la estructura de los tres tipos de prepolímeros anteriormente citados. Los puntos oscuros indican la funcionalidad o los centros activos. Las resinas de poliéster insaturado, que se discutirán a continuación y objeto del trabajo que se presenta en esta memoria, corresponden al tercer caso de prepolímeros.

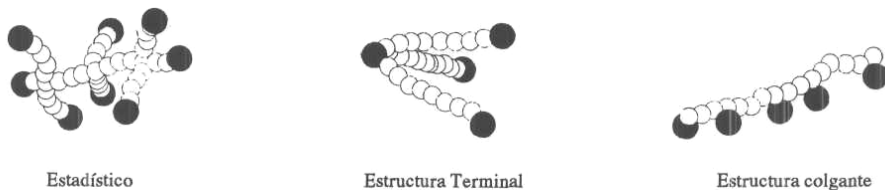


Figura 1.6. Clasificación de prepolímeros [10].

1.2.2 RESINAS DE POLIÉSTER.

Son las más usadas, su obtención industrial da lugar a un compuesto sólido, que hay que disolver para obtener la fluidez suficiente a fin de que la impregnación de las fibras sea posible, por lo que se suministra disuelta en estireno, que va a participar en la reticulación. Suele venir mezclada con un acelerador que ayuda al catalizador a descomponerse y pueda comenzar así la reacción química de reticulación.

Hay muchos tipos de resinas de poliéster comercializadas (Tabla 1.2), para muy diferentes clases de aplicaciones, pudiéndose conseguir composites con distintas calificaciones de resistencia al fuego (M 1, M2 o M3), composites con una alta resistencia a los rayos UV. y a la humedad, con mayor resistencia química, con una más resistencia más alta al impacto, con resistencia a altas temperaturas (hasta 140 °C), etc. El uso de distintas clases de catalizadores y aceleradores aumenta las posibilidades de aplicaciones de estas resinas.

TIPOS	APLICACIONES
Ortoftálicas	Semirrígidas: estratificados industriales, placas onduladas. Rígidas: barnices, preimpregnados.
Isoftálicas	Gel coats, depósitos, ingeniería química...
Tereftálicas	Ingeniería Química, estratificados con alta resistencia química.
Tetrahydroftálicas	Barnices, depósitos de alimentos, cubas.
Bisfenólicas	Aplicaciones anticorrosión, alta resistencia química.
Resinas del ac. Tetracloroftálico	Comportamiento al fuego mejorado.
Resinas del ac. Het	Resistencia al fuego, anticorrosión.
Resinas al MMA	Estratificados para el transporte, placas, cúpulas.

Tabla 1.2. Tipos de poliéster más utilizadas y sus aplicaciones

Los composites realizados con las resinas de poliéster responden a las siguientes propiedades:

Baja viscosidad, manipulación fácil durante elaboración.

Tiempo de curado rápido.

Muy alta contracción durante el curado.

Gran rango de aplicaciones debido a los diferentes tipos de resinas de poliéster que pueden conseguirse.

Posibilidades de curado tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas.

Buena resistencia eléctrica.

Magnífica relación calidad/precio.

Buenas propiedades del composite, aunque inferiores a los conseguidos con algunas otras resinas.

1.2.2.1 FABRICACIÓN.

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen haciendo reaccionar ciertos ácidos orgánicos o anhídridos de ácidos, denominados ácidos di- o poli-carboxílicos (con dos o más grupos carboxílicos por molécula), con un grupo de alcoholes denominados polioles (con dos o más grupos hidroxilos por molécula). La reacción que tiene lugar se trata de una esterificación.

Se indican a continuación las distintas fases en el proceso de fabricación de las resinas de poliéster insaturado:

1) Se cargan sucesivamente los ácidos o anhídridos y los glicoles. Se introduce gas inerte, haciéndolo burbujear desde el fondo y se agrega a la solución un inhibidor, de los que el más utilizado es la hidroquinona, para evitar polimerizaciones prematuras. Con un calentamiento suave los ácidos funden rápidamente en el glicol.

2) Se sigue un calentamiento lento durante 3 ó 4 horas, elevándose gradualmente la temperatura de la mezcla. Durante este periodo se realiza un control del número de ácido y de la viscosidad. Se libera agua, que se elimina por el condensador.

3) La mezcla se mantiene a 210 °C hasta que su número de ácido es inferior a 50 o alcanza un valor determinado deseado y la viscosidad se encuentra entre los valores límite previamente seleccionado. Se determina el tiempo de gelificación.

4) Si se encuentra dentro de las especificaciones deseadas, la mezcla se enfría hasta 100 °C y se transfiere al mezclador. Se añade el monómero (normalmente estireno), a fin de obtener la viscosidad deseada y proporcionar otras propiedades para la manipulación y la aplicación final. Es interesante recordar que el monómero adicionado a la resina, además de proporcionar la viscosidad óptima para una posterior manipulación, llega a formar parte de la estructura de la resina curada durante la polimerización o entrecruzamiento. Si el inhibidor se agota durante el proceso reactivo, debe añadirse una cantidad adicional para el almacenamiento de la resina. Si la resina se almacena fría, puede mantenerse estable durante meses e incluso años.

La gran versatilidad de las resinas de poliéster insaturado reside en la amplia variación posible en la composición de la

resina y en los métodos de fabricación, que permite que las propiedades del producto se hagan a la exacta medida de los requisitos de aplicación. Esta versatilidad es debida al gran número de componentes de la resina.

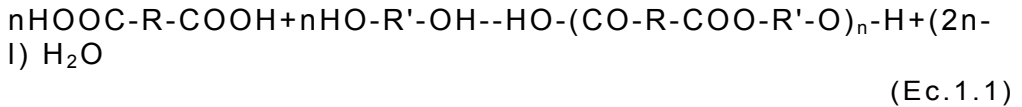
Como se ha comentado, las insaturaciones del poliéster las proporciona normalmente la inclusión, como componente de la resina, de anhídrido maleico o de ácido fumárico. Se utiliza, además, un ácido o anhídrido saturado, tal como el anhídrido itálico, o los ácidos adípico, azeláico o isoftálico. Cuanto más anhídrido o ácido insaturado, más centros activos tiene la resina y se obtiene una resina más reactiva y con un alta rigidez una vez curada, en tanto que con una cantidad mayor de ácidos o anhídridos saturados se obtienen resinas que polimerizan de forma menos exotérmica, los materiales curados son menos rígidos. Por tanto, en función de la cantidad de ácidos o anhídridos insaturados o saturados, se obtiene una resina con diferente reactividad y con unas propiedades finales diferentes.

De entre los alcoholes, los más populares son los glicoles de etileno y propileno, aunque también son corrientes los glicoles de 1,3 y 2,3-butileno, dietileno y dipropileno. Como monómero entrecruzador, el estireno es, de mucho, el más utilizado, otros que se utilizan son el vinil tolueno, el metacrilato de metilo (mejora el comportamiento a la intemperie) y el dietil ftalato (utilizado para compuestos de moldeo).

La formulación de las resinas puede variar en función del producto deseado. Como para cada mol o equivalente de ácido se requiere un mol o equivalente de glicol para su esterificación total, en una formulación típica para obtener una resina normal, se harían reaccionar un mol de anhídrido maleico y un mol de anhídrido ftálico con dos moles de dietilglicol, adicionándose un exceso mínimo del 5 % y produciéndose un mol de agua por cada mol de anhídrido, una fracción del exceso de glicol permanece formando parte del poliéster. Si bien anhídrido ftálico y anhídrido maleico libres no deberían quedar en el poliéster, en algunos casos pueden quedar dependiendo de las condiciones de trabajo. Suele añadirse sobre un 30-40% de estireno para obtener una viscosidad ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) aproximada de unos 3-20 dPa·s.

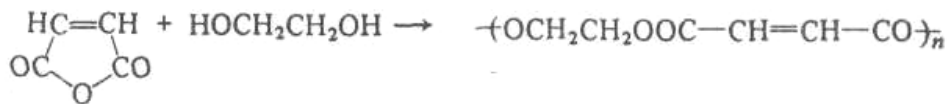
Si se utilizan diácidos en vez de anhídridos, entonces se forman dos moles de agua por cada mol de ácido y el rendimiento disminuye. Esto se compensa en parte por el precio inferior del ácido respecto al anhídrido, aunque hay un incremento en el tiempo de reacción, para eliminar el agua adicional presente en los ácidos.

De forma general, la reacción de esterificación, que tiene lugar entre un diácido y un dialcohol, durante el proceso de policondensación, puede esquematizarse como:



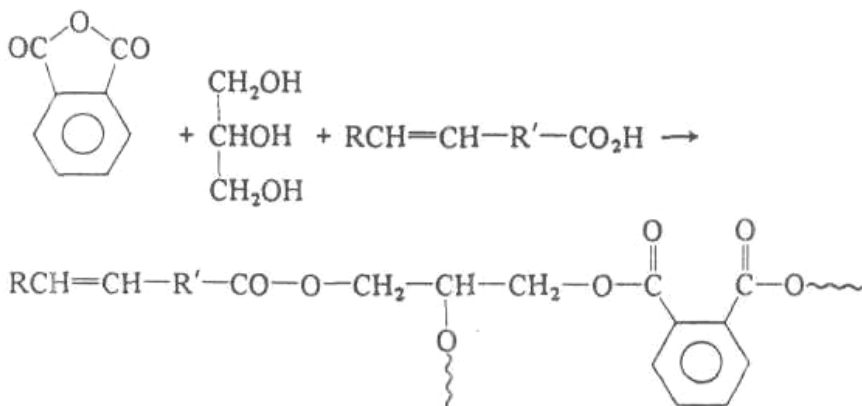
A continuación, se muestran, a modo de ejemplo, algunas de las posibles polimerizaciones que tienen lugar para la obtención de resinas de poliéster insaturado:

Polimerización de anhídrido maleico con etilenglicol para obtener un poliéster insaturado con insaturaciones repartidas a lo largo de la cadena



(Ec.1.2)

Polimerización de anhídrido itálico y un ácido monocarboxílico con propilenglicol para obtener un poliéster insaturado con insaturaciones únicamente en los extremos de las cadenas



(Ec.1.3)

1.2.3 RESINAS VINILESTER.

Las resinas viniléster o ester-vinílicas son así llamadas por tener en las extremidades de sus moléculas grupos vinílicos ($-C=CH_2$). Las resinas viniléster no pertenecen a la familia de los poliésteres aunque son transformadas como éstas. Mientras que los poliésteres son sintetizados a partir de bi-ácidos y glicoles, las resinas viniléster son obtenidas por la modificación de epoxies con ácidos vinílicos.

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

La resina química de Éster de vinilo genera productos que tienen propiedades muy características de resinas epoxi, pero con la procesabilidad de un poliéster. La adición del grupo de metacrilato permite ésteres de vinilo para ser curado de manera similar al curado de resinas de poliéster insaturado. El uso de monómeros de estireno u otros reactivos de baja viscosidad permite que se obtengan a temperatura ambiente. Por lo tanto, debido a la curación y el manejo de las similitudes, los ésteres de vinilo se clasifican a menudo con poliésteres insaturados. A menudo, los fabricantes pueden utilizar indistintamente estos dos productos en el mismo proceso con una pequeña modificación o no del proceso.

Las moléculas de las resinas viniléster tienen solamente dos puntos reactivos, localizados en sus extremidades. La interligación de estas instauraciones es hecha como con los poliésteres, a través de "puentes" de estireno. La posición de estas instauraciones en las extremidades de las moléculas trae beneficios considerables a las resinas viniléster. Uno de estos beneficios es su excepcional elongamiento a la ruptura de estas resinas, resultante del gran espaciamiento entre las instauraciones. Otro beneficio es la mayor facilidad con que estas instauraciones son alcanzadas por los radicales libres, lo que favorece el curado.

Las temperaturas de transición vítrea de estas resinas son típicamente de 30 a 50°C (50 a 100 °F) más alto que los convencionales de las resinas de viniléster. En general, estos materiales son clasificados como resinas de alta temperatura, en comparación con base de éster de vinilo con BP A, el estándar de la industria.

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

El campo de aplicación de estos materiales se encuentra en la fabricación de cañerías y estanques para el manejo o depósito de sustancias altamente corrosivas.

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

Es necesario consultar las tablas de resistencia química entregadas por el fabricante para determinar la concentración y la temperatura máxima que soporta la resina sometida a la exposición de ciertos ambientes. El uso de estas resinas está permitido por la FDA para usar en contacto directo y continuo con alimentos y también se pueden utilizar en ambientes "vivos" cuando han sido debidamente postcurados.

1.2.3.1 VINILÉSTER STANDARD.

Las resinas viniléster normal, del tipo Epoxy viniléster, proveen resistencia a la corrosión en una amplia variedad de ambientes ácidos y alcalinos. Estas resinas pueden ser usadas para producir laminados reforzados con fibra de vidrio con excelente resistencia al impacto y la tensión, haciéndose

ideal para operaciones de filament winding y aplicaciones que requieren resistencia a medios corrosivos y ciclos térmicos.

Las principales características de estas resinas son:

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

Las principales características de estas resinas son:

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

1.2.3.2 VINILÉSTER RETARDANTE A LA LLAMA.

Las resinas viniléster con retardante a la llama, al igual que las resinas viniléster normal, proveen resistencia a la corrosión en una amplia variedad de ambientes ácidos y alcalinos, y además dan resistencia a la llama cuando se agrega un aditivo especial como el trióxido de antimonio. Estas resinas pueden ser usadas para producir laminados reforzados en fibra de vidrio con excelente resistencia al impacto y la tensión, haciéndolas ideal para operaciones de *"filament winding"* y aplicaciones que requieren resistencia a medios corrosivos y ciclos térmicos.

Las principales características de estas resinas son:

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

1.2.3.3 VINILÉSTER NOVOLAC.

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

Las resinas tipo Epoxy Novolac, basadas en viniléster ofrecen una excelente resistencia a la corrosión, altas propiedades estructurales y excelentes características de los laminados a altas temperaturas y también a temperatura ambiente. Estas resinas se pueden utilizar tanto para construcción como para reparación de productos de FRP que requieran o no una alta resistencia química.

Las resinas Novolac son especialmente resistentes al cloro y al álcali, por lo que son especialmente diseñadas para procesos de cloración, lo que ha redundado en un amplio uso en estanques, acueductos, válvulas, etc., para la industria de tratamientos de agua, papelera y otras.

1.2.3.4 POLIMERIZACIÓN VINÍLICA.

Los monómeros insaturados son convertidos en polímeros de pesos moleculares elevados, mediante procesos de polimerización que presentan las características típicas de una reacción en cadena. El encadenamiento de las unidades de monómero, se efectúa por apertura de sus dobles enlaces, los cuales están formados por un enlace π y un enlace σ . Debido a que la carga negativa del enlace π se encuentra más alejada del efecto atractivo producido por el núcleo del átomo, dicho par de electrones se encuentra más débilmente unido a los átomos del carbono que el par de electrones σ . Por otra parte, los enlaces simples covalentes poseen electrones de enlace que se distribuyen en el interior de un volumen de espacio entre los dos núcleos y simétricamente alrededor de la línea que los une. En un doble enlace, la presencia de un segundo par de electrones, elimina la simetría axial, por modificación del volumen interior en el que se encuentran los electrones. El hecho de que el segundo par de electrones se mantenga sólo con aproximadamente un 70% de la fuerza con que se mantiene el primer par de electrones, justifica la alta polarizabilidad y reactividad química de los compuestos insaturados

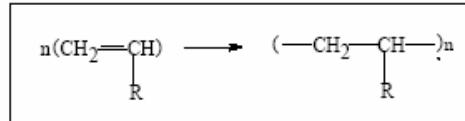


Figura 1.7. Ruptura del doble enlace en una polimerización vinílica

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

La velocidad del proceso de polimerización, depende fundamentalmente de la reactividad del radical R^\bullet y de la estabilidad del radical formado.

Por otro lado, la adición por parte del radical al carbono, depende de varios factores, entre los cuales se destacan: Electronegatividad del radical R^\bullet , densidad de carga de los carbonos adyacentes al doble enlace, estabilidad relativa de los productos formados.

1.2.3.5- ETAPAS DE UNA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES.

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

a) INICIACIÓN

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

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

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

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

b) PROPAGACIÓN

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

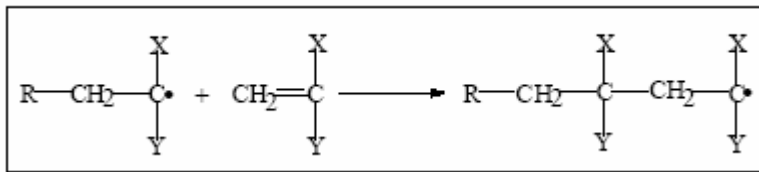


Figura 1.8. Etapa de propagación en una polimerización vía radicales libres.

c) TERMINACIÓN

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

Dismutación o desproporción (1): en ella tiene lugar una transferencia de hidrógeno y, es por ello, un proceso con energía de activación, cuya velocidad depende de la temperatura. La contribución de este mecanismo se hace más importante al aumentar la temperatura. Combinación o apareamiento (2): en ella se unen dos cadenas moleculares para dar una sola de mayor longitud.

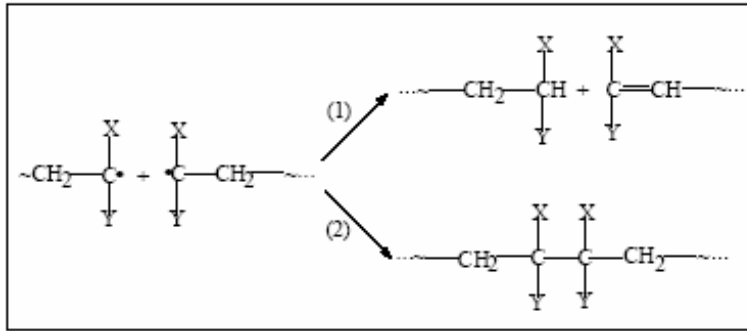


Figura 1.9. Procesos de terminación en una polimerización vía radicales libres.

1.2.3.6 CINÉTICA DE UNA POLIMERIZACIÓN VINÍLICA INICIADA POR RADICALES.

La cinética de polimerización mediante la utilización de un iniciador común se resume a continuación:

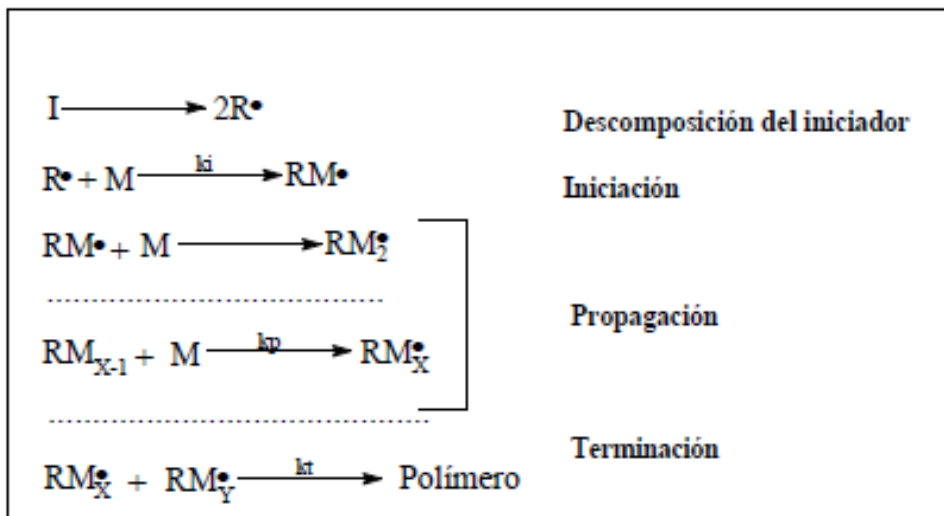


Figura 1.10. Cinética de polimerización con un iniciador común.

Donde:

I : Iniciador.

R^\bullet : Radical libre.

RM^\bullet : Radical portador.

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

supuesto la propagación es también mucho más rápida que la iniciación.

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

Las velocidades de las tres etapas que involucran una polimerización vinílica vía radicales (iniciación, propagación y terminación) pueden ser representadas en función de las concentraciones de las especies participantes. De esta manera, las velocidades de iniciación y terminación se representan como:

$$V_i = 2k_d [I] \quad (\text{Ec.1.4})$$

$$V_t = 2k_t [M \bullet]^2 \quad (\text{Ec.1.5})$$

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

$$2k_d [I] = 2k_t [M \bullet]^2 \Rightarrow [M \bullet] = [(k_d / k_t) [I]]^{1/2} \quad (\text{Ec.1.6})$$

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

$$V_p = k_p [M] [M \bullet] \Rightarrow V_p = k_p [(k_d / k_t) [I]]^{1/2} [M] \quad (\text{Ec.1.7})$$

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

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

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



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

$$V_i = I_a \phi_{rad} \quad (\text{Ec.1.9})$$

Donde:

I_a : Intensidad de luz absorbida.

ϕ_{rad} : Rendimiento cuántico de producción de radicales.

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

$$[M \bullet] = [(I_a \phi_{rad}) / k_t]^{1/2} \Rightarrow V_p = k_p / k_t^{1/2} (I_a \phi_{rad})^{1/2} [M] \quad (\text{Ec.1.10})$$

1.2.3.7 TENDENCIAS DE FUTURO.

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

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

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

Propiedades de rendimiento de las resinas de viniléster tienden a caer entre las de las resinas epoxi y las de estireno que contienen los plásticos, como el poliéster insaturado, porque la composición de éster de vinilo es parte de epoxy y parte poliestireno. La Tabla 1.3 proporciona algunas propiedades mecánicas de las resinas de viniléster. La principal diferencia entre las propiedades de reparto claro de ésteres de vinilo y las de poliéster resistente a la corrosión es la elongación a la tracción a la rotura.

Property	BPA vinyl ester	Novolac vinyl ester	Resilient vinyl ester
Tensile strength, MPa (ksi)	80 (11.6)	80 (11.6)	78 (170)
Tensile modulus, GPa (10 ⁶ psi)	3.1 (0.45)	3.2 (0.46)	2.9 (0.42)
Tensile elongation, at break, %	5.5	3.5	10
Flexural strength, MPa (ksi)	124 (18.0)	120 (17.4)	120 (17.4)
Flexural modulus, GPa (10 ⁶ psi)	3.2 (0.46)	3.3 (0.48)	2.8 (0.41)
Heat-deflection temperature, °C (°F)	100 (212)	150 (300)	75 (167)

Tabla 1.3. Propiedades mecánicas de matrices de vinilester sin reforzar.[52].

La importancia del refuerzo en la determinación de la resistencia del composite, que se basa en el uso de vidrio de refuerzo al azar y bidireccional. Una de las ventajas de los materiales reforzados con fibras es que los refuerzos pueden ser orientados en la dirección de la fuerza que requiere. Esto permite el diseño de las piezas más ligeras con suficiente resistencia.

Las propiedades de la matriz de resina son más importantes en otras áreas tales como resistencia a la fatiga, retención de las propiedades a temperaturas elevadas, resistencia al impacto y resistencia a la fluencia. La retención de módulo de dos resinas de viniléster se compara con la de bis-fenol tipo A, a partir de ahora (BPA), fumarato y resina de poliéster clorédico en la figura. 1.11.

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

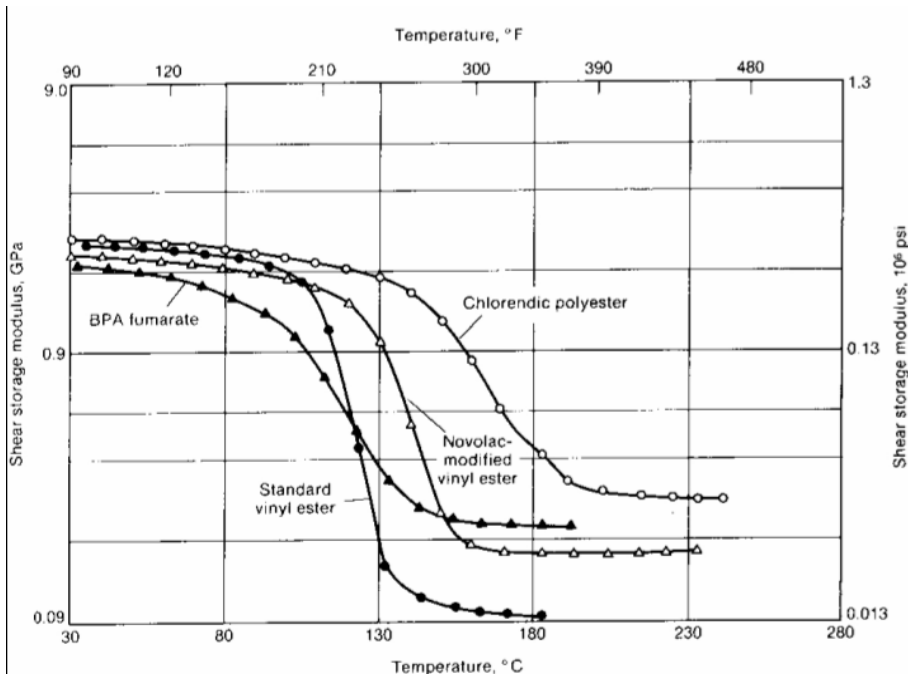


Figura 1.11. Diferentes tipos de resinas en función de su módulo de elasticidad. [52].

La resistencia a la corrosión de los materiales compuestos a base de resinas viniléster se compara favorablemente con la de muchas aleaciones de metales caros. (Tabla 4).

Materials	Sulfuric acid, dilute	Sulfuric acid, concentrate	Hydrochloric acid, dilute	Hydrochloric acid, concentrate	Hydrofluoric acid	Phosphoric acid, dilute	Phosphoric acid, concentrate	Sodium hydroxide, dilute	Sodium hydroxide, concentrate	Acid chloride salts	Bleach	Wet chlorine	Nitric acid
Carbon steel (1020)	NR	R above 85%	NR	NR	NR	NR	NR	R	R	NR	NR	NR	NR
316 stainless	R	R above 85%	NR	NR	NR	R	R	R	R	NR	NR	NR	R
Hastelloy C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Aluminum	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Fiber-reinforced vinyl ester	R	R to 75%	R	R	R	R	R	R	R to 50%	R	R	R	R to 40%
Teflon-lined fiber-reinforced vinyl ester	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

Note: R, resistant; NR, not resistant

Tabla 1.4. Resistencia a la corrosión de resinas de viniléster reforzadas con fibras frente a varias aleaciones metálicas. [52].

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

tercer lugar, la columna vertebral de epoxi es muy resistente al ataque químico.

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

1.2.3.8 SISTEMAS DE CURADO.

El más común del sistema de curación a temperatura ambiente es el peróxido de metil etil cetona (MEKP) y naftenato de cobalto. Una fórmula típica sería añadir de 0,2 a 0,4% naftenato de cobalto a la resina, o para comprar la resina con este aditivo ya en ella, y agrega que entre el 2% MEKP (9% activo). El naftenato de cobalto que se conoce como un promotor, y el MEKP se conoce como un catalizador. Otros aditivos se usan para acelerar, inhibir o modificar el proceso de curado. El acelerador más comúnmente utilizado es dimetilanilina. Otro tipo de anilina, compuestos incluyen anilina dietílico y paratoluidina de dimetilo.

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

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

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

Una amplia gama de sistemas de curación elevadas temperaturas están en uso. Por lo general, estos sistemas utilizan un peróxido (como BPO), perbenzoato t-butilo,

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

Éster de vinilo también se utiliza en el moldeo de prensa. En este proceso, las fibras de vidrio cortadas y los peróxidos se incorporan a la resina. A menudo, los rellenos o cargas y aditivos termoplásticos se usan para controlar la viscosidad y características de la contracción durante el curado. Otros aditivos se pueden utilizar para espesar la resina. Cuando la mezcla esté espesa entre láminas de plástico, que se conoce como compuesto de hoja de moldeo (SMC). Si el material se almacena en bolsas selladas o cajas, lo que se conoce como masa de moldeo a granel (BMC).

El uso de un aditivo termoplástico es necesario mantener un control adecuado sobre las dimensiones de la parte por la contracción durante el curado de resina ligeramente deforma la pieza. El termoplástico sale de la solución durante el ciclo de curado y se expande lo suficiente como para compensar la contracción de la resina de éster de vinilo. En este proceso, algunas partes suelen ser moldeadas bajo presión de 340 a 3450 kPa (50 a 500 psi) y una temperatura de 150 ° C (300).

Una nueva área de desarrollo es la resina de moldeo por transferencia de temperatura elevada. Este proceso es cerrar la brecha entre moldeo prensado en caliente y moldeado abierto a temperatura ambiente. La herramienta utilizada es similar a la utilizada en los procesos de curado a temperatura ambiente, porque la presión suele ser inferior a 340 kPa (50 psi). y suele ser de unos 35 a 140 kPa (5 a 20 psi) durante la fase de inyección, la presión no se utiliza durante el curado. El ciclo de curado puede ser tan corto como 90 segundos pero ya que el vidrio está seco cuando se cargan en el molde antes de molde se fija cerrada, el tiempo libre es por lo general más de 1 min. Las ventajas que favorecen el uso de este proceso son:

- Ciclos más rápidos de temperatura ambiente de moldeo abierto.
- Menores costos de herramientas de moldeo con prensa
- La retención de la capacidad de colocar el refuerzo orientado en la parte de máximo aprovechamiento tensional.
- Bajos costos para las partes de bajo a medio.
- En algunas aplicaciones, este proceso puede permitir, compuestos estructurales resistentes a la corrosión a ser económicamente competitivos con los materiales estándar, como el acero.

1.2.4 RESINAS FENÓLICAS.

Su uso es muy adecuado en construcción debido a las altas temperaturas que pueden llegar a soportar, además tienen la ventaja de que cuando arden lo hacen sin emitir gases tóxicos. Reforzado con fibra de vidrio se consiguen productos calificados como MO. Existe resina para la fabricación por contacto manual, prensa y preimpregnado.

Las resinas fenólicas, también llamadas "fenoplastos", son de las primeras resinas que se sintetizaron. Han sido realizados numerosos estudios sobre sus mecanismos de reacción en la síntesis y su reacción con otras sustancias. Se obtienen mediante la reacción de fenoles y aldehidos, siendo el fenol y el formaldehido las materias primas más importantes en la producción de resinas fenólicas.

Hacia el 1872, A.V. Baeyer observó que la reacción de condensación entre fenoles y aldehidos daba lugar a sustancias resinosas. En 1893, G. T. Morgan produjo la primera resina fenol-formaldehido. Sin embargo, fue el trabajo de Fleming L. H. Baekeland y otros colaboradores quienes pusieron ímpetu en la producción de resinas fenólicas a nivel industrial. Baekeland con sus aplicaciones y patentes (presión y calor de curado en 1908,...) fue reconocido como el pionero de la industria de los plásticos.

La primera resina tipo revestimiento fue producida industrialmente por la compañía Louis Blumer en Zwicken.

Para ser capaces de utilizar las resinas en el sector de revestimientos, fue necesario desarrollar resinas modificadas.

En 1910, se fundó en Erkner (cerca de Berlín) la compañía Bakelite para la producción de resinas tipo Bakelite. El desarrollo de los procesos de preparación y curado fueron realizados por M. Koebner, N. Megson y colaboradores.

En 1937, A. Greth y K. Hultzsch desarrollaron resinas fenólicas para aplicaciones en pinturas. A partir de aquí, se realizaron estudios en busca de la obtención de resinas fenólicas para otras aplicaciones.

1.2.4.1 ESTRUCTURA QUÍMICA.

Las resinas fenólicas son productos de condensación de moléculas de fenol y formaldehído en los que el grado de unión y entrecruzamiento de los núcleos elementales y la naturaleza misma de los productos de condensación puede variar entre amplios límites.

Las resinas se polimerizan totalmente, es decir llegan al estado en que son insolubles e infusibles cuando los núcleos cuando los núcleos fenólicos y metilénicos están encadenados y entrecruzados entre sí en todas direcciones. Lo que se busca comercialmente es producir un prepolímero, o sea una sustancia cuya reacción de condensación halla comenzado pero no esté terminada y que sólo continúe hasta la polimerización total, cuando se las someta a determinadas condiciones físico químicas (presión, temperatura, pH, presencia de catalizadores.)

Hay dos maneras principales de llegar a los productos finales de condensación a partir del fenol y del formol. Una, es por vía de las llamadas novolacas, la otra, por el camino de los resoles.

1.2.4.2 REACCIÓN.

El formaldehído reacciona fácilmente con el fenol, adicionándose en las posiciones orto y/o para (la posición meta es prácticamente inactiva) produciendo mono, di y trimetilol-fenoles, que reaccionan entre si condensando agua, de forma que anillos fenólicos quedan unidos mediante puentes metilénicos. La reacción puede ser catalizada por los

ácidos o por las bases y progresa en tanto se mantenga la temperatura lo suficientemente alta, aumentando la viscosidad del líquido contenido en el reactor. Los productos de bajo peso molecular son solubles en agua, los de peso molecular intermedio se disuelven en solventes orgánicos y los de alto peso molecular son insolubles e infusibles, por encontrarse altamente reticulados espacialmente.

1.2.4.3 NOVOLACAS.

Se preparan por reacción del fenol con el formaldehído, en proporciones que van de 0,6 a 0,8 moléculas de formaldehído por moléculas de fenol en medio ácido.

Se forman así orto y para metilolfenoles, que luego reaccionan con mas fenol, para diferentes isómeros del dihidroxidifenilmetano según que la reacción del grupo metilol se haga en cualquiera de las posiciones orto o en la posición para de la nueva molécula de fenol y según que reaccione un orto o un para metilolfenol.

Como la formación de metilolfenoles es lenta y la de dihidroxidifenilmetano es rápida, y como hay, defecto de formol, los grupos metilol no se acumulan como para originar estructuras entrecruzadas. Lo máximo que sucede es que estos grupos dihidroxidifenilmetano pueden unirse lentamente hasta formar cadenas con no más de cinco o seis anillos bencénicos en cada una. Esta ausencia de grupos reactivos por su rápido consumo en su formación de cadenas lineales explica por qué estas novolacas se funden y se polimerizan al calentarse.

Pero si se mezclan con compuestos capaces de proporcionar esos grupos reactivos como la hexametilentetramina o el paraformaldehído, al calentarlas se produce el entrecruzamiento y pasan a ser resinas termoestables e infusibles.

Las novolacas se consideran resinas de dos fases por el hecho de que solamente se transforman en tales agregando a la mezcla de reacción inicial compuestos generadores de grupos metilénicos reactivos.

1.2.4.4 RESOLES.

A diferencia de las novolacas que se obtenían en medio ácido y exceso de fenol, estos se obtienen en condiciones básicas y en exceso de formol. Y en inversión produce, a su vez, una inversión en la cinética de las reacciones. En la novolaca, la formación de fenoalcoholes era lenta y su posterior condensación en dihidroxidifenilmetanos rápida. Aquí la formación de fenoalcoholes es muy rápida y la condensación posterior lenta. Por eso no alcanzan a formarse solo monoalcoholes sino también polialcoholes y la posterior condensación lenta a lo sumo permitirá que dos de esos polialcoholes se unan en los resoles líquidos y no más de cuatro, en los sólidos. Pero los grupos metilol están allí listos para entrecruzarse en cuanto cambien las condiciones.

En la condensación entre polialcoholes se presentan tanto uniones directas de un grupo de metilol de una molécula al carbono del núcleo bencénico de la otra, uniones entre dos grupos metilol a través de un puente de oxígeno.

Esta rectibilidad latente hace que también se llame a estos resoles resinas de un solo paso, pues basta modificar el pH de la mezcla inicial y calentar para que el entrecruzamiento resinificante se produzca y, con él la termoestabilidad y la infusibilidad.

1.2.4.5 ENDURECIMIENTO DE RESOLES Y NOVOLACAS.

Se produce cuando los grupos reactivos libres (pre-existentes en el caso de los resoles y agregados en el caso de las novolacas) producen el entrecruzamiento a una estructura.

Como ya dijimos el entrecruzamiento se producirá cuando se caliente un resol o una novolaca a la que se hubiere agregado hexametilentetramina o formol, cuando se acidifique fuertemente al medio en que se encuentre el resol (resinas de curado en frío).

A temperaturas superiores a 160 °C, empiezan a producirse otras reacciones como la formación de metilenquinonas, que dan origen a compuestos fuertemente coloreados.

1.2.4.6 ADITIVOS ENDURECEDORES.

Se usa casi universalmente la hexametilentetramina que provee los grupos metílicos adicionales para provocar el entrecruzamiento, ya que, en el medio ácido en el que se han formado las novolacas, la rapidez de formación de los difinilmetanos no permite la producción de polialcoholes.

1.2.4.7 ACTIVADORES.

Aumenta la velocidad de endurecimiento de la mezcla de novolaca y hexametilentetramina. Se usan comúnmente como tales los óxidos de calcio y/o magnesio que, además tienen la virtud de neutralizar los grupos fenólicos que pudieran quedar libres, impidiendo que ataquen al molde ocasionando el pegado de los productos al mismo.

1.2.4.8 CARGAS.

Tienen dos finalidades: compensar la contracción que se produce al polimerizar la novolaca y modificar algunas propiedades del producto final. Para los usos comunes se emplea el aserrín de maderas blandas, pero las fibras textiles aumentan la resistencia al impacto. La mica mejora las características aislantes y el asbesto la resistencia al calor y a los productos químicos. En algunos países se ha ensayado la harina de cáscara de coco.

Observamos de paso que este ingrediente representa un consumo prácticamente del mismo orden que la resina misma y podría ser otra salida para otros tipos de madera de la provincia de Chaco incluso para la llamada Albura del quebracho.

1.2.4.9 LUBRICANTES.

Protege sobre todo el pegado al molde. Los más usados son los estearatos metálicos o ácido esteárico, pero se han ensayado algunas ceras y aceites, como el de castor.

1.2.4.10 PLASTIFICANTES.

Tienen por fin uniformizar el color pero siempre el de las gamas oscuras.

1.2.4.11 FABRICACION DE RESINAS FENOLICAS.

Las resinas fenólicas se fabrican en procesos de uno o dos pasos. En el proceso de un paso, el fenol, el formaldehído acuoso o para formaldehído y un catalizador básico como el amoniaco o carbonato de sodio se cargan a un reactor enchaquetado de acero inoxidable. La relación molar de formaldehído a fenol varía de 1.1 a 1.5. La mezcla se calienta a 94 °C con agitación, y se permite que la polimerización proceda hasta que se forme los resoles. La reacción es exotérmica. Después que la mayoría del formaldehído haya reaccionado, el agua se elimina por destilación al vacío, la polimerización se permite que continúe hasta que se obtenga la viscosidad deseada (grado de polimerización); las resinas entonces se mandan a recipientes abiertos si se dejan enfriar. La resina fría se muele a polvo fino, se mezcla con carga, colorantes y lubricantes, se calientan y se funde en molinos de rodillos calientes moliéndose finalmente a polvo para moldear.

Con un catalizador alcalino y con una relación de formaldehído a fenol mayor que la unidad, se pueden distinguir tres pasos no bien definidos en la polimerización. El primer paso involucra la formación de resoles, solubles en la mezcla de reacción. El segundo paso involucra la formación de cadenas mas largas conocidas como resistoles que son termoplásticos y solubles en solventes como la acetona. El tercer paso involucra la producción de importantes uniones transversales entre las cadenas con la consiguiente formación de una resina insoluble e infusible conocida como resisto. En la fabricación comercial de resinas la polimerización siempre se detiene en la segunda parte, las uniones transversales entre moléculas se desarrollan durante el moldeo.

Las resinas de dos pasos son las que en la actualidad se usan más comúnmente en la fabricación de polvo para moldear. La condensación se lleva a cabo esencialmente en la misma forma, excepto que se usa un catalizador como ácido sulfúrico y la relación de formaldehído a fenol se reduce a 0,8:1. La velocidad de polimerización con un catalizador ácido es más o menos tres veces mayor que cuando se usa un catalizador básico. Cuando se obtiene el peso molecular deseado, el ácido se neutraliza con cal o con carbonato de sodio y la resina se descarga y enfría. La resina

se muele, se mezcla con exametilentetramina (fuente adicional de formaldehído) y se convierte a polvo moldeable, según lo descrito anteriormente. Las resinas fenólicas son baratas y tienen buena resistencia térmica y propiedades mecánicas. Se usan ampliamente en el moldeo por presión o transferencia para producir diversos objetos plásticos (las resinas fenólicas son, por supuesto, termoendurecibles, ya que se desarrollan considerables uniones transversales durante el acabado de los productos), también tienen buenas propiedades dieléctricas y se usan en forma amplia en la industria electrónica. Una cantidad importante de resinas de un solo paso se venden como solución alcohólica para laminado de papel, madera, etc. Las resinas fenólicas para vaciado pueden hacerse mediante condensación alcalina, usando una relación alta de formaldehído a fenol.

Cantidades importantes de resinas fenólicas se usan también en la fabricación de resinas intercambiadoras de iones. Si bien la mayoría de las resinas fenólicas se fabrican usando formaldehído, también se ha usado otro tipo de aldehidos. El único de importancia comercial es el furfural, que produce resinas de alta tensión y resistencia al impacto. Las resinas de furfural-fenol tienen aplicaciones limitadas en el moldeo de partes de gabinete de televisión, cajas para baterías, etc. También pueden usarse otros fenoles en la fabricación de resinas, el único de importancia es el resorcinol (m-dihidroxibenceno) el cual produce resinas que se curan con rapidez a temperaturas relativamente bajas.

1.2.4.12 APLICACIONES.

A) POLVOS DE MOLDEO

Se trabaja con ellos por compresión, por transferencia y muy poco por extrusión. Se obtienen productos estables hasta los 200 °C, bastante resistentes a los ácidos (con excepción de los oxidantes del sulfúrico al 50% y del fórmico) y poco resistentes a los álcalis.

Los polvos de moldeo se pueden preparar, ya sea, mezclando en seco los componentes en molinos especiales que combinan la reducción de tamaño con el mezclado, o bien, disolviendo las resinas en alcohol industrial y agregando los otros componentes con un mezclador de pastas. Este último procedimiento, que termina con el secado y fraccionamiento grosero de la pasta, se usa sobretodo en polvos de alto

impacto, para no dañar la estructura fibrosa de la carga por una molienda intensiva.

B) LAMINADOS

Aquí se usa únicamente los resoles en los que hay suficientes grupos metiloides como para que tenga lugar en entrecruzamiento, sin necesidad de agregar más donantes de grupos metilénicos.

La resina se separa generalmente con soda cáustica y se disuelve directamente en agua o se evapora ésta bajo vacío y se disuelve la resina en alcohol industrial. En los laminados decorativos o mecánicos el uso de agua o alcohol, para solubilizar la resina, depende del tipo de material empleado.

Los papeles más comunes no resistirían la inmersión en agua y su procedimiento posterior en horno. Cuando se requiere un laminado de buenas propiedades de aislamiento, se canaliza la preparación del resol con amoniaco. En este caso, la resina es solo soluble en alcohol industrial.

El procedimiento de fabricación consiste, en esencia, en hacer pasar el material de base para la resolución conteniendo la resina y evaporando el solvente en el horno, donde se controla la temperatura de manera que se incide el curado. Luego en el caso de laminados planos, se superponen tejidos o papeles ya impregnados en resina y pre-curados, hasta obtener el espesor deseado y se somete a altas presiones y temperaturas (70 a 140 Kg / Cm² y 150 a 160 °C) durante tiempos variables que pueden llegar hasta media hora por operación.

C) MOLDEO POR COLADA

Este empleo fue importante hasta la aparición de los polietileno y poliestireno. Se usa un resol preparado con mucho formaldehído y catalizador con hidróxido de sodio de manera que resulta soluble en agua.

Cuando se alcanza el grado de condensación deseado, se frena la reacción con ácido láctico o fólico para neutralizar el excedente de álcali, se agregan plastificantes y colorantes, y se destila el agua por destilación al vacío.

D) ESPUMAS

También han sido desplazadas por las de poliuretano expandido. Se podrían fabricar en moldes, mezclando un resol, preparado como para el moldeo por colada con bicarbonato sódico y un agente endurecedor. La misma reacción exotérmica descompone el bicarbonato, generando el anhídrido carbónico que se va a producir el espumado.

E) MOLDEO DE PREFORMAS

Se usa mucho este procedimiento de moldear fibras celulósicas impregnadas en resinas para producir piezas como cubiertas traseras de televisión, valijas, estuches de máquinas de escribir y los paneles de aplicación general conocidos como Hard board.

Primero se separa una especie de filtro celulósico, a base de pulpa de madera, empleando procedimientos y equipos similares a los de la industria del papel.

En esa pulpa se introduce el moldeo perforado y al hacer succión, se deposita sobre el mismo una capa de fibras cuyo espesor depende de la consistencia de la pulpa, de la intensidad y duración de la succión. Esta forma se seca, se impregna con una solución de resina y se moldea a las presiones y temperaturas normales para una composición fenólica.

F) RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES

Los resoles forman películas que confieren excelente protección a equipos y materiales diversos. Mezclado con polivinil-formol constituye un muy buen esmalte para proteger alambre, por ser flexible, tenaz y resistente a los solventes.

G) ADHESIVOS

Este es uno de los campos en donde más se ha trabajado buscando modificar las resinas fenólicas, por reemplazo de sus componentes principales. Generalmente se usan los resoles preparados como tales y muy raras veces las novolacas transformadas en resoles por adición de grupos metilénicos.

Cabe distinguir aquí los adhesivos para madera terciaria, para pegado de metales y las llamadas colas frías, de uso general.

Adhesivos para madera terciada

La resina fabricada, almacenada y aplicada al estado de resol y en la prensa caliente se transforma en resina.

Por eso los siguientes factores son importantes:

- Periodo de vida útil
- Vida útil de la mezcla de aplicación
- Tiempo de endurecimiento o curado a una determinada temperatura de curado.

En general cuanto menores sean el tiempo y la temperatura de curado, menores serán los tiempos de vida útil en almacenamiento y en preparación, porque mas alto será el grado de reacción alcanzado por el resol.

La disminución del tiempo de curado conviene por razones económicas. El descenso de temperatura de curado es aconsejable porque cuanto mayor es este, mayor es la absorción de la resina por la madera y mayor también la evaporación de agua de la misma, con detrimento de calidad.

Lo que normalmente se hace es preparar una solución de resina con un contenido en sólido (40 a 50 %) y un pH (12-13) tales que la vida de almacenamiento sea larga. Luego, en la fábrica del usuario y siguiendo instrucciones del fabricante de la resina, se agregan materiales de relleno, modificadores de pH y aceleradores de curado, en proporción tal como para asegurar un endurecimiento rápido en la prensa y dar todavía un tiempo prudente de gelificación de la mezcla como para que toda la cantidad preparada puede usarse sin inconvenientes.

1.2.5 RESINAS EPOXI.

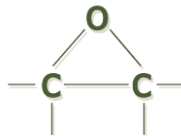
Es la de mayor precio, pero también la de mejores propiedades. Presenta una gran capacidad para adherirse a la mayoría de las superficies, y, en consecuencia, al igual que pasa con las resinas fenólicas, permite unos porcentajes muy altos de refuerzo. Es completamente diferente a las resinas de poliéster y exige una preparación mucho más estricta durante su uso. Mientras que en las resinas de

poliéster el porcentaje de catalizador no es excesivamente importante, variando con el mismo la velocidad de reacción, con las resinas epoxi es necesario el uso de balanzas de precisión para la dosificación del catalizador, siendo necesario cambiar el tipo del mismo cuando quiera variarse la velocidad de reacción. Son más seguras al no ser tan inflamables y más tenaces al tener una alta capacidad de alargamiento. También existe en el mercado una alta gama de tipos de resinas epoxi.

Los compuestos de resinas epoxídicas han tenido amplia aceptación y su uso se ha extendido a las actividades donde se requiere un polímero de mucha resistencia mecánica. Son materiales termofraguables que se tornan duros y no fusibles bajo la acción de agentes acelerantes.

Los compuestos epoxi son un grupo de éteres cíclicos u óxidos de alkeno (alkileno) que poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes (estructura oxirano).

Estos éteres reaccionan con los grupos amino, oxhidrilo y carboxilo (endurecedores), así como con los ácidos inorgánicos, para dar compuestos relativamente estables



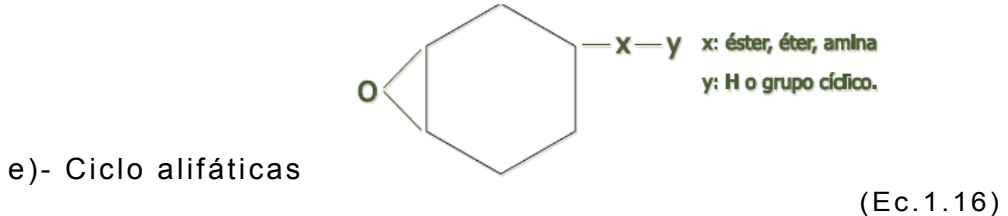
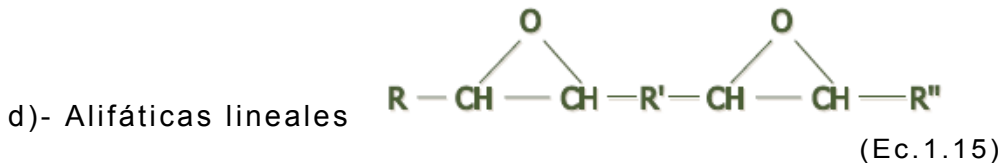
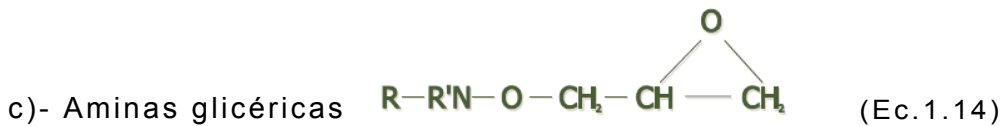
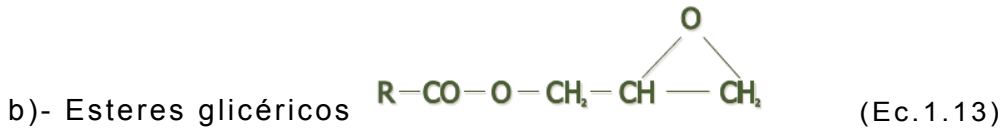
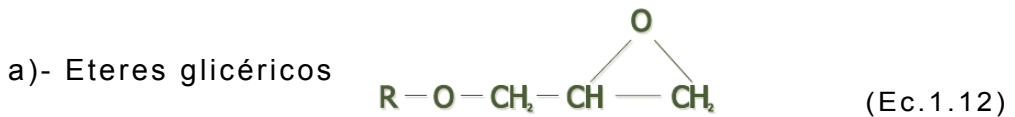
(Ec.1.11)

Entre los sistemas de importancia industrial que utilizan endurecedores se encuentran los sistemas de resinas epoxídicas.

Así pues, el conocimiento de la química de los compuestos epoxídicos, de sus componentes y sus características va a permitir un mayor control de los riesgos que se deriven de su empleo.

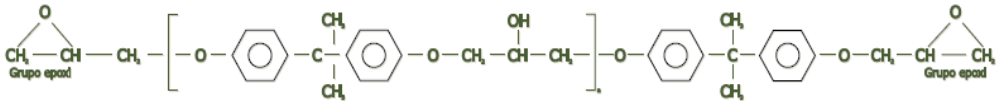
La tensión de enlace del anillo oxirano es muy elevada, siendo por ello de una alta reactividad tanto química como bioquímica, por lo que es fácilmente atacado por la mayoría de las sustancias nucleófilas, para dar compuestos de adición.

Según el origen de los grupos oxiranos, la familia de las resinas epoxi se dividen en cinco grupos fundamentales:



Comercialmente, son sin duda los éteres los más importantes, ya que el 95% de las resinas utilizadas son glicidil-éteres obtenidos por reacción de la Epiclorhidrina con el Bisfenol A (2-2-bis[p-hidroxifenil]propano) con formación de una molécula de diglicidil éter de Bisfenol . La razón del uso de estas materias primas son por una parte la alta reactividad de la Epiclorhidrina que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos, así como su fácil obtención por Petrolquímica. El Bisfenol A es comparativamente barato al serlo los productos de partida para su síntesis: acetona y fenol.

Variando las reacciones estequiométricas entre la Epiclorhidrina y el Bisfenol A, se obtiene una molécula de la ecuación 1.17:



(Ec. 1.17)

siendo n el grado de polimerización y que puede variar desde $n = 1$ hasta $n = 12$. Según la proporción de reaccionantes, se forman mezclas variables de resina de alto y bajo peso molecular.

La parte repetida de la molécula [H'], tiene un peso molecular de 284. De ahí, los pesos de las moléculas sucesivas serán:

$n = 0$ p.m. = 340

$n = 1$ p.m. = 624

$n = 2$ p.m. = 908

etc..

lo que confiere a las resinas distintas características. Cuando el peso molecular es superior a 908, son sólidas, mientras que resinas con menor peso molecular son líquidas o semisólidas.

Las resinas comerciales son mezclas de diferentes pesos, de manera que suele conocerse el peso molecular promedio pero no la distribución de los oligómeros en la muestra. Además del peso molecular, hay otros parámetros que caracterizan las resinas epoxi:

- Equivalente epoxi: Peso de resina que contiene un equivalente gramo de epoxi. Suele considerarse como la mitad del peso molecular medio.
- Índice de hidroxilo: Peso de resina que contiene un equivalente gramo de hidroxilo.
- Contenido de cloro reactivo: Es el cloro presente en forma de cloruro hidrolizable, como consecuencia de la presencia de trazas clorhídricas en el proceso de síntesis.
- Color de la resina: como resultado de los grupos fenólicos libres y que por oxidación forman quinonas coloreadas.

- Punto de fusión: que al ser de una mezcla no se presenta en un intervalo muy estrecho, adoptándose la temperatura a la cual la resina alcanza un grado de fluidez arbitrario.
- Viscosidad y contenido en volátiles.

1.2.5.1 REACCIONES DE ENDURECIMIENTO Y CURADO.

Las resinas, por sí mismas, no presentan ninguna propiedad técnica útil hasta que son endurecidas efectivamente mediante reacciones químicas de doble enlace. Su estructura química ha de ser transformada en un entramado o red tridimensional, constituida por enlaces covalentes en todas las direcciones. Puesto que las resinas base son lineales, es preciso, normalmente en el momento de la aplicación, añadir un agente de entrecruzamiento adecuado que transforme el polímero lineal soluble en un polímero entrecruzado insoluble e infusible. Este proceso se conoce con el nombre de curado, entrecruzamiento o endurecimiento de la resina.

El conjunto de resina epoxi y los productos con los que ha de reaccionar para endurecer es denominado formulación epoxi. El mecanismo de curado implica la interacción del anillo oxirano, fundamentalmente con hidrógenos activos, dando como resultado la apertura del ciclo. El mecanismo de esta reacción es de tipo iónico.

Sin duda la fase de curado es el punto mas crítico de la tecnología epoxi. El mecanismo principal de las reacciones de curación se puede resumir a continuación:

- a) Polimerización por los grupos epoxi: esta reacción está facilitada por la acción catalítica de las aminas terciarias, es decir compuestos que no poseen hidrógeno reactivo.
- b) Reacción de adición con aminas primarias, en la cual reacciona un grupo epoxi con una amina que contenga un átomo de hidrógeno reactivo.
- c) Esterificación de los ácidos grasos (ácidos monocarboxílicos), que primordialmente son reacciones de adición y condensación.

d) Reacción con anhídridos ácidos (por ejemplo ácido ftálico), en la que el grupo oxhidrilo de la resina reacciona con el grupo CO del anhídrido.

e) Reacción con resinas de fenol formaldehído (sobresolar), en la que los grupos oxhidrilo fenólicos y METIOL de las resinas fenólicas reaccionan con los grupos epoxi.

f) Reacción con amino-resinas (urea formaldehído, melamina-formaldehído), en la que los grupos metilol (-- CH₂OH) o metilolbutilados reaccionan con los grupos epoxi y con la resina; grupos OH (oxhidrilo), como en e), junto con la reacción de una amina primaria y secundaria (RNH₂ y-NH--), como en b).

g) Reacción de los grupos oxhidrilo con isocianatos, en la que el grupo-OH de la resina reacciona con el grupo N:C:O del isocianato. Todas las reacciones con los grupos epoxi son exotérmicas, siendo la temperatura un factor decisivo en la velocidad de estas reacciones aumentándola al hacerlo la temperatura, de ahí que sea necesario un preciso control de la misma para evitar la degradación del material. Las reacciones a), b) y g) pueden realizarse a temperatura ambiente, pero las demás requieren aplicación de calor para que se realicen los dobles enlaces. Los productos de reacción c) -ésteres epoxídicos- son resinas útiles y requieren curación, mediante oxidación con aire seco o mediante dobles enlaces (condensación), con amino-resinas (urea formaldehído, melamino-formaldehído) a elevadas temperaturas. La naturaleza exotérmica de las reacciones incrementa el riesgo de los componentes volátiles.

Hay agentes de curado que actúan a temperatura ambiente aunque algunos en forma tan lenta que un entrecruzamiento efectivo podría requerir años. En la práctica, el tiempo de gel o pot-life, esto es, el período en el cual la resina es manejable, puede variar en un amplio intervalo, lo cual es muy útil por la posibilidad que presenta de elegir la formulación más idónea en cada caso.

1.2.5.2 TIPOS DE AGENTES CURANTES O ENDURECEDORES DE RESINAS.

Los endurecedores pueden clasificarse en dos grandes grupos: catálitos y polifuncionales.

Los catálisis actúan como iniciadores de una homopolimerización de las resinas, mientras que los polifuncionales, en cantidades estequiométricas, actúan como reactivos o comonómeros dando lugar al entrecruzamiento de las moléculas de resina a través de ellos mismos.

Los agentes polifuncionales son de estructura química diversa, caracterizándose por la presencia de hidrocarburos activos. Los de más amplia utilización incluyen aminas alifáticas primarias y secundarias, poliaminas primarias y secundarias, ácidos polibásicos y anhídridos.

Pueden clasificarse también en función de su temperatura de trabajo: agentes de curado en frío y agentes de curado en caliente. El primer grupo actúa a temperaturas ordinarias incluso en atmósferas húmedas. Los agentes de curado en caliente no reaccionan a temperatura ambiente, pudiendo por consiguiente trabajar con mezclas estables de resina y endurecedor.

Sólo cuando la temperatura se eleva alrededor de 120 °C se produce el entrecruzamiento. Si la operación de curado ha sido correcta no deberán quedar grupos epoxi ni exceso de reactivos. Es sin duda un curado incorrecto el origen de muchas de las patologías profesionales asociadas al empleo de las resinas epoxi. De aquí, la importancia de métodos analíticos que permitan la identificación de los oligómeros más reactivos, de bajo peso molecular, y en su caso la distribución por tamaño de los mismos.

Los agentes endurecedores más comunes pueden clasificarse de la siguiente forma:

- Aminas: Estas pueden ser aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias, poliaminas aromáticas o aminas cicloalifáticas. En general, las aminas líquidas reaccionan a temperatura ambiente y todas ellas son irritantes para la piel y mucosas. Las aminas primarias y secundarias son más irritantes que las aminas terciarias, y las alifáticas más que las aromáticas.

Las poliaminas alifáticas son las que se usan más frecuentemente como agentes de curación a temperatura ambiente, siendo las más importantes de ellas la etilendiamina, la dietilendiamina y la trietilendiamina.

Todos estos productos son líquidos volátiles y pueden producir irritación cutánea en las áreas del organismo que contacten con ellas e incluso quemaduras cutáneas de tipo corrosivo cuando se producen contactos prolongados, o lesiones corneales cuando se contaminan los ojos a causa de salpicaduras. Los vapores, de igual forma, pueden irritar la piel (cara y párpados) y las mucosas (conjuntiva y vías respiratorias altas) cuando la exposición es prolongada. Todos ellos, además, son sensibilizantes cutáneos y en ocasiones pueden producir asma.

Las siguientes poliaminas son ejemplos de sólidos o polvos a temperatura ambiente: diaminodifenilmetano, metafenilenodiamina, diciandiamina. Estos productos necesitan aplicación de calor para reaccionar. Los miembros de este grupo son menos irritantes que las aminas líquidas y poseen presiones de vapor bajas, pero, al igual que sucede con todas las aminas pueden absorberse por vía percutánea y también son tóxicas cuando se ingieren.

Algunas de las aminas aromáticas pueden causar metahemoglobinemia o carcinoma del aparato urinario cuando penetran en el organismo. La metafenilenodiamina es un sensibilizante cutáneo y puede causar asma bronquial alérgica.

- Aductos de aminas: Son mezclas de resinas que han reaccionado parcialmente y que tiene un exceso de amina. Estos productos tienen la ventaja de diluir el potencial irritativo de la mezcla y ser muy poco volátiles.

- Poliamidas: Estos compuestos actúan de forma similar que las poliaminas alifáticas, pero tienen una presión de vapor baja, reaccionan a temperatura ambiente y son menos irritantes para la piel y mucosas.

- Anhídridos aromáticos y cicloalifáticos: Estas sustancias requieren temperaturas elevadas para reaccionar. El agente más común es el anhídrido ftálico, un producto sólido que cuando se calienta sublima, dando un humo irritante. La capacidad irritativa de los anhídridos en estado seco es baja, pero se incrementa con la humedad y el calor, pudiendo producirse quemaduras por ácidos en piel y ojos.

- Varios: Los compuestos de trifluoruro de boro pueden ser líquidos o sólidos, precisan de la aplicación de calor para

reaccionar y, a elevadas temperaturas, desprenden humos de trifluoruro de boro, que son irritantes. Las sales aminadas poseen menos propiedades irritantes y sensibilizantes que las aminas. En este grupo de compuestos tenemos que considerar también: las ketilaminas, las aminas modificadas y los imidazoles.

- Resinas de formaldehido: En este grupo están: el aminoresinol (urea y melamina-formaldehido), la resina fenólica (fenol-formaldehido), y sus reacciones se han explicado ya. Las aminoresinas están siempre disueltas (en alcohol butílico, mezclas de hidrocarburos aromáticos). Los vapores de alcohol butílico tienen un olor picante y son irritantes.

1.2.5.3 PROPIEDADES DE LAS RESINAS Y AGENTES MODIFICADORES.

El elevado número de resinas epoxi y endurecedores da lugar a una amplia gama de propiedades en los distintos productos. No obstante, se puede lograr ampliar esta gama con la incorporación de los llamados modificadores, que van a potenciar la versatilidad y utilidad de las resinas epoxi.

Los agentes modificadores más comunes son:

- Diluyentes: Permiten reducir la viscosidad de la formulación, facilitando su aplicación y aumentando la capacidad para el contenido de cargas inertes. Pueden ser inertes o reactivos. Los diluyentes inertes, o no reactivos, reducen la viscosidad de forma apreciable. El disolvente permanece en el curado pero no está químicamente unido a él.

Los diluyentes reactivos son los de mayor utilización. Habitualmente son compuestos monoepoxídicos, como la misma Epiclorhidrina, que reaccionan con el sistema quedando químicamente unidos a la red. Son especialmente importantes sus repercusiones para la salud.

- Flexibilizadores: Cuya misión es reducir la rigidez del sistema y permitir que éste pueda tener deformaciones bajo carga. La flexibilización se puede conseguir introduciendo cadenas de gran longitud unidas covalentemente a la red durante el curado, o bien incorporando al polímero largas cadenas moleculares que permanezcan sin reaccionar con la resina transformada.

- Cargas: Utilizadas para abaratar o mejorar algunas propiedades de la formulación. Suelen ir incorporadas en la resina o en el endurecedor. En ocasiones pueden llegar a suponer hasta un 80% del producto final, de aquí estriba su importancia y la necesidad de conocer su naturaleza, granulometría y forma en las propiedades generales de la formulación. Su naturaleza es muy diversa, puede ser sílice, cuarzo, grafito, sulfato de bario, fibra de vidrio, etc., siendo las cargas con gránulos redondeados las que suponen el mínimo consumo de formulación. Dentro de las cargas, los agentes tixotrópicos confieren a la formulación una estructura capaz de soportar elevados esfuerzos cortantes, evitando su descuelgue. Las mas comunes son la mica, bentonitas o fibra de vidrio.
- Pigmentos: Cuya misión es mejorar el aspecto de la formulación con coloraciones diversas. Pueden emplearse pigmentos inorgánicos, tales como el óxido de titanio, negro de humo, cromatos; o colorantes, azul y verde de ftalocianina.

La modificación con otras resinas potencia las posibilidades de las resinas epoxi, al unirse las ventajas de distintos sistemas. Este es el caso de las resinas de furfurool, vinílicas, poliéster y acrílicas.

1.2.5.4 APLICACIONES.

Las características generales de las resinas epoxi se pueden resumir en:

- Mínima contracción durante el proceso de curado, ya que habitualmente el proceso no implica la separación de productos secundarios volátiles.
- Adhesividad: Por su estructura química rica en grupos polares hidroxilos y éteres, las resinas epoxi son excelentes adhesivos, sin necesidad de tiempos de exposición largos ni de grandes presiones.
- Excelentes propiedades mecánicas: Superior a las de cualquier otro recubrimiento. Su bajo índice de contracción disminuye la posibilidad de tensiones.
- Alto poder aislante eléctrico.
- Gran resistencia química, que vendrá influenciada por el agente de curado.
- Gran versatilidad: siendo los plásticos termoestables mas versátiles, ya que pueden alterarse sus propiedades sin mas

que variar cualquiera de los modificadores y/o los agentes de curado.

Todo ello ha supuesto que las resinas epoxi pasen a formar parte de los morteros especiales pertenecientes al grupo de los termoendurecibles o termoestables.

No obstante existen ciertas limitaciones ligadas a los morteros poliméricos, así llamado el conjunto de materiales a aplicar en obra formados por una o varias resinas de base y otros polímeros en unión de catalizadores, endurecedores, cargas o "fillers" y aditivos modificadores, y que habrá que tener en cuenta:

- Problemas de endurecimiento por debajo de los 10 °C.
- Necesidad de respetar el "pot life" o espacio de tiempo medido desde la mezcla de los componentes hasta el inicio de la pérdida de viscosidad y del endurecimiento.
- Necesidad de una adecuada formulación para poder ser utilizados en presencia de una determinada humedad.
- Necesidad de limitar su empleo a lugares donde la temperatura no supere los 60 °C debido a las modificaciones de sus características mecánicas que ello supone.

Las resinas epoxi se pueden clasificar en tres grupos de acuerdo con su estructura química

TIPO DE RESINA EPOXI	PROPIEDAD CARACTERÍSTICA
TGMDA	Alto módulo de elasticidad. Baja deformación a rotura Alta temperatura de servicio
DGEBA	Menores propiedades mecánicas que la TGMDA Mayor deformación a rotura Menor absorción de agua
FENOLFORMALDEHIDO EPOXI NOVOLACA	Menor deformación a rotura

Tabla 1.5. Principales tipos de resina epoxi. Fuente: Miravete (1990)

La siguiente tabla (tabla 1.6), se muestra los valores de las propiedades mecánicas para las resinas epoxi más utilizadas.

Propiedades	TGMDA	DGEBA
Módulo de elasticidad (GPa)	3,8-4,5	2,75-3,45
Deformación a rotura (%)	1-2	5-8
Tg (°C)	175-235	120-175
Absorción de agua (%)	4-6	2-3

Tabla 1.6. Propiedades de las resinas epoxi más utilizadas.

MATRICES TERMOESTABLES				
PROPIEDADES	POLIÉSTER INSATURADO (UP)	RESINA EPOXI (EP)	FENOL-ASTOS (PF)	RESINA VINILÉSTER (VE)
Densidad (g/cm ³)	1.17-1.26	1.17-1.25	1.25-1.3	1.17-1.25
Alargam. a rotura (%)	<3	6-8	<3	3.5-7
Fluencia	Muy baja			
Temperatura de moldeo (°C)	T.Amb. a 180	T.Amb. a 170	150 a 190	T.Amb a 175
Temp. de rebland. (°C)	80-160	80-130	100-150	100-150
Resistencia a deform. térm. (°C)	55-90	60-110	150	55-85
Cualidades de flujo a temper. trabajo	Muy buenas (fluidos)			
Calor de reacción	Reacción exotérmica con mayor desarrollo térmico según la pieza			
Contracción fraguado (%)	6-10 1.8-2.4	1-3	0.5-1.5	0.1-1
Contracciones desiguales	Contracción compensable por adición de partículas termoplásticas			
Contracción posterior (%)	Para masas de moldeo casi nula			
	<3	Nula	< 0.4	Nula
Tiempo de almacenaje (meses)	<6 sin aire/luz	6-12 según present	<6 sin hum. a T.Amb	<6 a T.Amb
Resistente a	Agua sacuosas Fuel Gasolina	Alcohol Gasolina Benzol A. miner Grasas	Agua Aceites Grasas Gasolina Benzol Alcohol	37% HCL Diox.cloro Agua mar Alquitranes
No resistente a	Agua herv. Ácidos c. Lejía c. Benzol Alcohol Toluol	Agua herv. Ésteres c. Álcalis c. Cetonas Acetona	Ácidos y Alcalis concentr.	SO ₂ H ₂ (75%) Agua herv. NaOCl(6%) NaOH(15%)
Inflamabilidad	No autoexting	Dificil. inflamabl Arde	Dsfic. inflamab. No funde	No autoexting.
Reparación	Sobrelaminación y encolado			

Tabla 1.7. Cuadro comparativo de las propiedades de las matrices poliméricas termoestables

1.3. DESCRIPCIÓN DE LAS FIBRAS.

Este apartado sólo pretende dar una breve descripción de las fibras como material de refuerzo con la finalidad de valorar las bondades y limitaciones de las fibras en las que nos ocuparemos en este trabajo. Son tres los tipos de fibras sintéticas que, fundamentalmente, se utilizan para reforzar composites:

Fibras de vidrio, fibras orgánicas (Aramida) y fibras de carbono

Existe otro tipo que son las fibras metálicas, aunque su aplicación esta más enfocada al refuerzo del hormigón formando parte del mismo en forma homogénea. Respecto a los otros tipos de fibras podemos comentar que el vidrio, es sin duda una de las fibras más extendida para el refuerzo plástico, siendo la de más bajo precio y, por otra parte, las fibras Orgánicas y de Carbono son fibras muy consistentes y de baja densidad, por lo que tiene múltiples aplicaciones, fundamentalmente hoy día, en el ámbito aeroespacial y aplicaciones de ingeniería, a pesar de su elevado precio. Enseguida se da una descripción de los últimos tres tipos de fibra mencionadas.

1.3.1 FIBRAS DE CARBONO.

Las fibras de carbono de alta resistencia y alto módulo tienen un diámetro de 7 a 8 μm y constan de pequeñas cristalitas de grafito "turbostrático" (una de las formas alotrópicas del carbono) En un monocristal de grafito los átomos de carbono se ordenan en redes hexagonales, como se muestra en la figura 1.12.

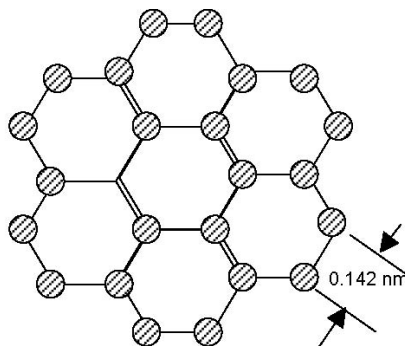


Figura 1.12. Ordenamiento hexagonal de la red de átomos de Carbono

El módulo de elasticidad de las fibras de carbono depende del grado de perfección de la orientación, la cual varía considerablemente con las condiciones y proceso de fabricación. Las imperfecciones en orientación dan como resultado, huecos de forma compleja, alargados y paralelos al eje de la fibra. Estos actúan como puntos de concentración de tensiones y puntos débiles que llevan a la reducción de las propiedades. Otras causas de debilidad, que se asocian a menudo al proceso de fabricación, incluyen las picaduras y las macrocristalitas.

1.3.1.1 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE FIBRAS DE CARBONO.

Las fibras tipo 1, obtenidas a partir de poliacrilonitrilo normal (base-PAN) tienen una delgada cobertura de capas circunferenciales y un núcleo con cristalitas desordenadas. A diferencia, algunas fibras obtenidas a partir de mesofases bituminosas muestran estructuras de capas orientadas radialmente. Estas distintas estructuras dan como resultado algunas diferencias significativas en las propiedades de las fibras.

Existen tres procedimientos principales para producir fibras con las capas gráficas orientadas preferencialmente paralelas al eje de la fibra como se describen enseguida:

a) Orientación del polímero precursor por estiramiento. El PAN se emplea como material de origen, el cual es un polímero que se asemeja mucho al polietileno en su conformación molecular en la que cada grupo lateral alternado de hidrógeno del polietileno es reemplazado por un grupo nitrilo. En el primer estado del proceso la masa de PAN se convierte en una fibra que se estira entonces para producir la orientación de las cadenas a lo largo del eje de la fibra. Cuando se la calienta la fibra estirada, los grupos activos nitrilo interaccionan y producen un polímero en escalera que consta de una fila de anillos hexagonales. Mientras la fibra está todavía bajo tensión se calienta en una atmósfera de oxígeno que conduce a la siguiente reacción química y a la formación de enlaces cruzados entre las moléculas de la escalera. El PAN oxigenado se reduce entonces para dar la estructura de anillo de carbono que se convierte en grafito turbostrático por calentamiento a temperaturas más altas. El módulo de elasticidad y la

resistencia de las fibras dependerá de la temperatura del tratamiento de calentamiento final que determina el tamaño y la orientación de las cristalitas.

b) Orientación por hilado. Este método consta del moldeo de hilos de alquitrán fundido para producir fibras. Durante este proceso de hilado los efectos hidrodinámicos en el orificio la orientación de las moléculas lanas, pudiéndose inducir diferentes clases de orientación. EL hilo se hace infundible por oxidación a temperaturas por debajo de su punto de ablandamiento para evitar la fusión de los filamentos en un conjunto. Se carburiza entonces a temperaturas normalmente alrededor de los 2000°C. Se requerirán esfuerzos de tracción durante algunas de estas etapas para prevenir la relajación y pérdida de la orientación preferencial.

c) Orientación durante la grafitización. A temperaturas muy altas las fibras carburizadas a partir de rayón, alquitrán o PAN pueden estirarse durante la etapa de grafitización. Esto tiene como consecuencia el deslizamiento de las capas de grafito unas sobre otras y la posterior orientación de las capas paralelamente al eje de la fibra.

Existen varias presentaciones de laminados de fibras de carbono, tales como fibras orientadas en forma unidireccional; fibras agrupadas en grupos de mechas, donde las mechas pueden orientarse en forma aleatoria (ver Figura.1.13)[12] ó pueden ordenarse como un tejido (ver Figura. 1.14 y 1.15) [12] .

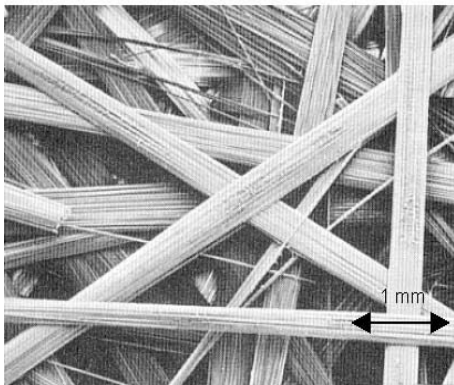


Figura 1.13. Micrografía de TEM de un tejido de mechas antes de la infiltración.

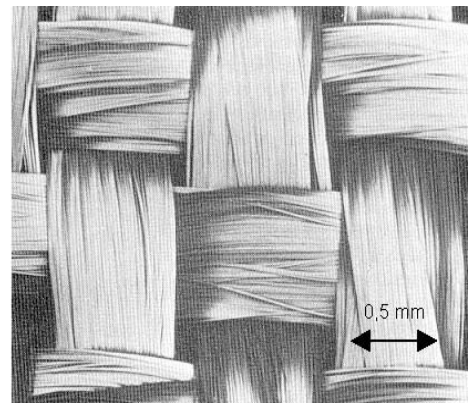


Figura 1.14. Micrografía de TEM de un tejido de mechas antes de la impregnación con resinas.

Los tipos de laminados más comúnmente usados como refuerzo en estructuras de hormigón, son los laminados con fibras unidireccionales y los laminados con mechas en tejido[12].

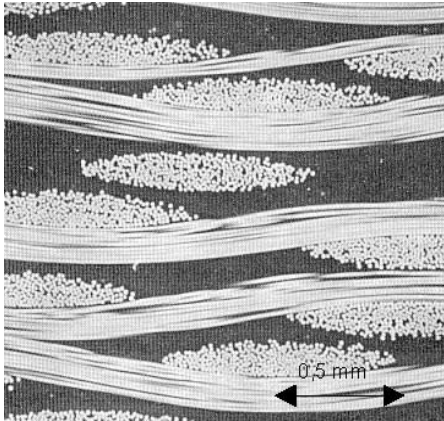


Figura 1.15. Fotogrametría de una sección pulida de un laminado de tejido de mechas paralelas a un conjunto de fibras.

Cuando se habla de un laminado, se está hablando de un conjunto de láminas que bien pueden ser láminas con fibras unidireccionales o láminas con fibras conformadas por tejidos de mechas como se muestra en la figura 1.15. Las fibras unidireccionales se pueden encontrar en el mercado previamente embebidas en su resina en forma rígida. Los laminados de tejidos de fibra de carbono presentados en el mercado con el acrónimo TFC, se proporcionan en el mercado como un material flexible previo a su colocación y posteriormente embebido en su resina epoxi.

1.3.2 FIBRAS DE VIDRIO.

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

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

Los vidrios S tienen una relación resistencia/peso más alta y son más caros que los vidrios E. Estos vidrios se utilizan principalmente en aplicaciones militares y aeroespaciales. Su resistencia a la tracción está sobre los 4,48 GPa y poseen un módulo de elasticidad de unos 85,4 GPa. El diámetro de las fibras comerciales de vidrio E está entre 8 y 15 μm siendo con frecuencia de 11 μm .

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

El factor más importante que determina la resistencia a la rotura del vidrio es el daño que las fibras experimentan cuando rozan entre sí durante las operaciones del proceso. El deterioro mecánico se produce en forma de pequeñas grietas superficiales. Los efectos de las grietas pueden minimizarse o eliminarse por un ataque corrosivo de la superficie, pero éste no es un procedimiento comercial [11].

Además de éstas, los tipos de fibras de vidrios más corrientes son los siguientes:

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

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

Fibra de vidrio C: de altas resistencias químicas. Es un vidrio intermedio entre el A y el E. Se utiliza en las capas

superficiales de elementos expuestos a la corrosión o de estructuras anticorrosión.

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

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

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

La siguiente tabla (tabla 1.8) recoge un resumen de las diferentes tipos de fibra de vidrio actualmente implantadas en la industria.

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

Tabla 1.8: Tipos de fibra de vidrio, y propiedades generales.

1.3.3 FIBRAS ORGÁNICAS.

El concepto de fibras orgánicas esta basado teóricamente en la creación de fibras con una alta resistencia y alto módulo de elasticidad a partir de una perfecta alineación de polímeros. Podemos tomar como ejemplo las largas cadenas de polietileno que constan de cadenas unidas directamente en zigzag de carbono a carbono completamente alineadas y agrupadas estrechamente, que tienen un módulo de elasticidad teórico de aproximadamente 220 GPa. Actualmente, se trata de fabricar fibras de polietileno de alta densidad y elevado módulo de elasticidad donde se busca la máxima linealidad y alargamiento entre las cadenas de los polímeros durante el proceso de fabricación, durante el hilado y estirado [12].

Las fibras orgánicas más comunes en el mercado son las fibras de Aramida, el cual es el nombre genérico de fibras de poliamida aromática. Las fibras de aramida fueron introducidas comercialmente en 1972 por Du Pont bajo el nombre comercial de Kevlar y en la actualidad hay dos tipos comerciales: Kevlar 29 y Kevlar 49. El Kevlar 29 tiene una densidad baja y alta resistencia aportada por las fibras de aramida, y está diseñado para aplicaciones como protección balística, cuerdas y cables. EL Kevlar 49 está caracterizado por una baja densidad, alta resistencia y módulo elástico. Las propiedades del Kevlar 49 hacen a estas fibras útiles para el reforzado de plásticos en materiales compuestos para aplicaciones aeroespaciales, en marina, automoción y tras aplicaciones industriales.

La unidad química que se repite en la cadena del polímero Kevlar es la de la poliamida aromática que se muestra en la figura 1.16. En conjunto estas fibras tienen alta resistencia en la dirección de la fibra.

Por cuestiones prácticas a las fibras orgánicas Kevlar 49 fabricadas por Du Pont serán mencionadas con el nombre de fibras de Aramida.

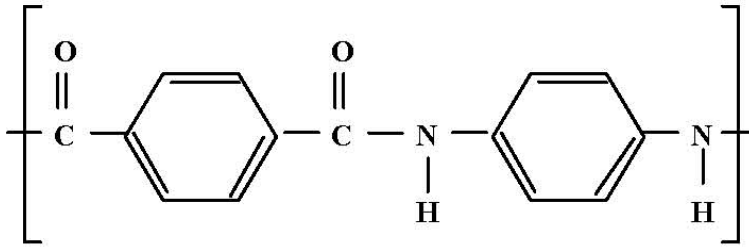


Figura 1.16. Unidad estructural repetitiva de las fibras de Aramida

1.3.4 COMPARACIÓN DE FIBRAS.

En los siguientes párrafos se comparan brevemente ciertas propiedades entre los diversos tipos de fibras: Carbono, Vidrio y Aramida (orgánica).

1.3.4.1 PROPIEDADES ESPECÍFICAS.

Indudablemente, el factor más importante que ha conducido al rápido desarrollo de los materiales compuestos es la reducción de peso que puede conseguirse a partir del uso de fibras de baja densidad con alto módulo elástico y resistencia. Las fibras de carbono son muy superiores a las fibras de vidrio en términos del módulo elástico específico. El módulo elástico de las fibras de aramida es significativamente mejor que el de las fibras de vidrio, pero inferiores al módulo elástico de las fibras de carbono. Las fibras de aramida tienen una resistencia a tracción específica un 40 – 50 % mayor que las fibras de vidrio y las fibras de carbono del tipo II. Esta última comparación no está plenamente justificada porque las fibras tienen que incorporarse a una resina para hacer un componente estructural. La fracción de volumen máxima de fibras normalmente alcanzada en el compuesto de la fibra orientada es aproximadamente 0,7, por lo que los valores deben reducirse por este factor.

1.3.4.2 ESTABILIDAD TÉRMICA.

En ausencia de aire y de otras atmósferas oxidantes las fibras de carbono poseen unas propiedades excepcionalmente buenas a altas temperaturas. La resistencia y el módulo elástico dependen de la temperatura final del tratamiento térmico entre 1200°C y 2600°C. Las fibras de carbono mantienen sus propiedades a temperaturas por debajo de

los 2000°C. Para aplicaciones que incluyan matrices de polímeros esta propiedad no puede ser aprovechada porque la mayoría de las matrices pierden sus propiedades aproximadamente por encima de los 200°C.

El vidrio en bruto tiene una temperatura de ablandamiento de aproximadamente 850°C pero la resistencia y el módulo de elasticidad de las fibras de vidrio disminuyen rápidamente por encima de los 250°C. Aunque la estabilidad térmica de la aramida es inferior a la de ambas fibras (la de vidrio y la de carbono), es adecuada probablemente para su uso en la mayoría de los sistemas con matriz de polímeros.

Además de la conservación de propiedades durante el uso en servicio a altas temperaturas es esencial que no se produzca deterioro de las propiedades durante las operaciones de fabricación. Los cambios en las propiedades del vidrio parecen ser casi reversibles con la temperatura pero la Aramida puede sufrir un deterioro irreversible debido a cambios en la estructura interna.

Las fibras de Aramida experimentan una grave fotodegradación bajo la exposición a la luz solar. Ambas luces, la visible y la ultravioleta causan efectos, conduciendo a la decoloración y la reducción de las propiedades mecánicas. La degradación puede ser evitada cubriendo la superficie del material compuesto con una capa que absorba la luz.

1.3.4.3 RESISTENCIA A COMPRESIÓN.

En la tabla 1.9 no se hace ninguna referencia a la resistencia y a la rigidez a compresión axial de las fibras. Estas propiedades son difíciles de medir y sólo pueden inferirse a partir de las propiedades de los materiales compuestos fabricados con dichas fibras. Se ha encontrado que la rigidez axial en compresión es aproximadamente la misma que en tracción para todas las fibras. Sin embargo, los datos de la tabla 1.10 indican que la resistencia a compresión longitudinal de láminas unidireccionales orientadas, fabricadas por Kevlar es sólo un 20% de su resistencia a tracción. En contraste, los correspondientes datos para las fibras de carbono y vidrio muestran que tienen resistencias parecidas en tracción y compresión.

PROPIEDADES	UNIDADES	CARBONO BASE PAN TIPO I	CARBONO BASE PAN TIPO II	VIDRIO E	KEVLAR 49 POLIAMIDA AROMÁTICAS
Diámetro	µm	7,0 – 9,7	7,6 - 8,6	8,14	11,9
Densidad	10 ³ kgm ⁻³	1,95	1,75	2,56	1,45
Módulo de Young	GPa	390	250	76	125
Módulo (perpendicular al eje de la fibra)	GPa	12	20	76	
Resistencia a tracción	GPa	2,2	2,7	1,4 - 2,5 (típica) 3,5 (estirado recientemente)	2,8 – 3,6
Alargamiento en rotura	%	0,5	1,0	1,8 – 3,2	2,2 – 2,8

Tabla 1.9. Propiedades de las fibras de carbono, vidrio y Kevlar a 20 °C

Datos proporcionados por el fabricante. Estos sólo son una guía aproximada. La baja resistencia a compresión del Kevlar es debida a las propiedades anisótropas de la fibra y a la baja rigidez a cortadura. Básicamente, como en otras fibras textiles, el material tiene sólo una limitada elasticidad en compresión. A tracción, las cargas son soportadas por los enlaces covalentes, pero a compresión los débiles enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waal hacen que se produzca esta relajación local y deshilachamiento.

Material	Tracción paralela MPa	Compresión paralela MPa	Tracción perpendicular MPa	Compresión perpendicular MPa	Cortante MPa
Poliéster – fibra de vidrio	650 – 750	600 – 900	20 – 25	90 – 120	45 – 69
Carbono tipo 1 - epoxi	850 – 1100	700 – 900	35 – 40	130 – 190	60 – 75
Kevlar 49 - epoxi	1100 – 1250	240 – 290	20 – 30	110 – 140	40 – 60

Tabla 1.10. Valores típicos de las propiedades de resistencia de las láminas unidireccionales.

1.3.3.4 FLEXIBILIDAD Y ROTURA DE LAS FIBRAS.

Las curvas “tensión – deformación”, mostradas en la figura 1.17 sugiere que todas las fibras rompen de manera frágil a tracción sin ninguna deformación plástica o fluencia. Las láminas de fibras de carbono y vidrio son frágiles y se rompen sin ninguna reducción de su sección transversal, en contraste con las láminas de fibras de Aramida, las cuales rompen de

manera dúctil, con un pronunciado estrechamiento local muy grande. La fractura de las láminas a menudo implica el deshilachado de las fibras [12].

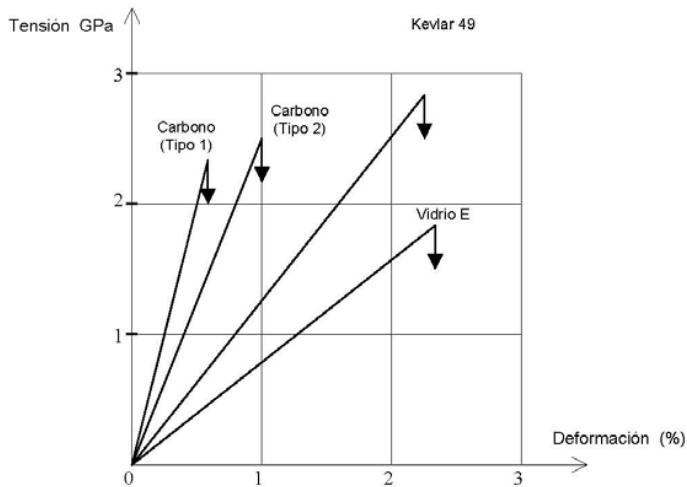


Figura 1.17 Curvas Tensión deformación de fibras. Las flechas verticales indican rotura completa.

1.4 INTERFASE FIBRA MATRIZ.

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

1. Absorción-Humectación.

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

2. Interdifusión.

Es posible formar una unión entre dos superficies; mediante la difusión de las moléculas de polímero de una de las superficies en la red molecular de la otra. Promovida por agentes plastificantes y disolventes

3. Atracción Electroestática.

La atracción electrostática no tiene una contribución principal en la resistencia final de la unión lograda en la interfase fibra-matriz. Importante en la forma en que los agentes se fijan sobre las fibras.

4. Enlace Químico

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

5. Adhesión Mecánica

Algo de unión se logra atendiendo exclusivamente a la interpretación mecánica de dos superficies. La resistencia de esta interfase a tracción no será muy alta a menos que exista un gran número de entrantes y salientes, rugosidad, en la superficie de la fibra.

2. PANORAMA CIENTÍFICO.

2.1 MECÁNICA DE LA FRACTURA.

Cuando A.A. Griffith (1893-1963) comenzó sus estudios pioneros de la fractura en vidrio en los años anteriores a 1920 [13], tuvo en cuenta los trabajos de Inglis sobre el cálculo de tensiones alrededor de agujeros elípticos y aplicó estos conceptos en el desarrollo de una teoría fundamental para predecir la resistencia a la fractura. Sin embargo los trabajos de Inglis planteaban una dificultad esencial: en la punta de la grieta de una entalla perfectamente afilada en el campo de tensiones se aproximaba al infinito, y por tanto, aun a cargas muy pequeñas, la tensión en la punta de la grieta sería infinita.

La energía de deformación en un material sometido a un determinado lado tensional es:

$$U^* = \frac{1}{V} \int f dx = \int \frac{f}{A} \frac{dx}{L} = \int \sigma d\varepsilon \quad (\text{Ec.2.1})$$

Si el material es elástico lineal se cumple la ley de Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) y entonces la energía de deformación por unidad de volumen es:

$$U^* = \frac{E \varepsilon^2}{2} = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (\text{Ec.2.2})$$

Cuando una grieta ha crecido hasta una longitud a , una región de material adyacente a las superficies libres está descargada, y su energía de deformación se ha liberado en dicho proceso. Usando la solución de Inglis, Griffith fue capaz de determinar esa cantidad de energía liberada.

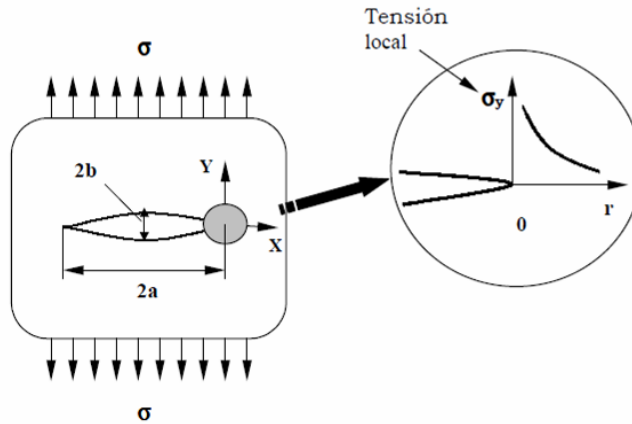


Figura 2.1. Estado tensional en el entorno de grieta.

Una manera simple de idealizar esta liberación de energía se puede ver en la imagen anterior suponiendo que existen dos zonas triangulares no sometidas a tensión mientras que el resto del material soporta la tensión completa. Estos triángulos están limitados por su base a y su altura βa . En realidad los bordes de la grieta están ligeramente sometidos a compresión, pero para este análisis se supone, como ya hemos dicho antes, que estos triángulos no están tensionados.

El parámetro β se puede escoger de tal manera que coincida con la solución de Inglis, siendo en tensión plana $\beta = \pi$. De esta manera, la energía de deformación U liberada en las dos regiones triangulares será la energía de deformación por unidad de volumen multiplicada por el volumen de las zonas triangulares:

$$U = -\frac{\sigma^2}{2E} \pi a^2$$

(Ec. 2.3)

Se ha tomado el espesor de la placa igual a uno, por lo que en realidad la expresión anterior representa la energía liberada por unidad de espesor. Esta energía se libera durante el proceso de creación de la grieta. Pero para formarse la grieta deben de romperse los enlaces moleculares. La energía superficial S asociada con una grieta de longitud a por unidad de espesor será:

$$S = 2\gamma a$$

(Ec. 2.4)

Donde S es la energía superficial. Como se puede ver en la figura 2.2, la energía total asociada a la grieta es la suma de la energía absorbida por el material para formar las dos superficies libres menos la energía de deformación liberada al descargar las dos zonas triangulares próximas a la grieta.

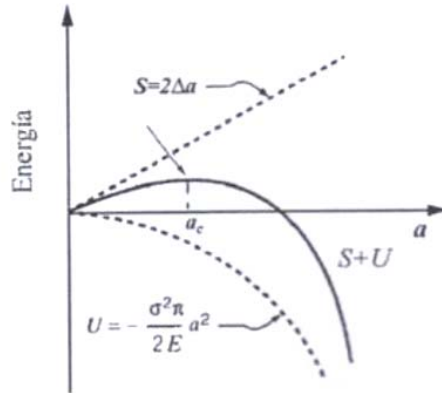


Figura.2.2. Términos de energía en el proceso de crecimiento de la grieta

A medida que crece la grieta (se incrementa la longitud a), tiene más peso el término cuadrático por lo que éste domina el comportamiento del crecimiento. Así cuando la grieta supera un tamaño crítico a_c , el sistema puede disminuir su energía permitiendo que la grieta crezca de forma espontánea. Por debajo de esta longitud de grieta crítica a_c , la grieta sólo crecerá si se incrementa la tensión ya que un crecimiento supone un incremento de energía.

El tamaño crítico de grieta se puede obtener de forma matemática encontrando el máximo de la función, es decir derivando la función energía respecto a la variable longitud de grieta e igualando a cero:

$$\frac{\partial(S+U)}{\partial a} = 2\gamma - \frac{\sigma^2}{E} \pi a = 0$$

(Ec.2.5)

Despejando la expresión anterior, obtenemos la tensión

necesaria para que una grieta de tamaño a , crezca de manera espontánea, o por el contrario, dada una tensión determinada el tamaño de grieta crítico que produciría la rotura catastrófica.

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}}$$

(Ec.2.6)

El trabajo original de Griffith estaba centrado en materiales muy frágiles, en concreto barras de vidrio. Cuando trabajamos con materiales más dúctiles, este modelo no es suficientemente preciso. Esta deficiencia fue subsanada más tarde en parte por Irwin[14] y Orowan [15]. Estos autores sugirieron que en un material dúctil la mayor parte de la energía de deformación liberada no se absorbe en la formación de las dos superficies libres sino que se disipa en forma de deformación plástica en la punta de la grieta. Irwin y Orowan sugirieron que la rotura catastrófica se produce cuando la energía de deformación se libera a una velocidad suficiente, llamando G_c a este parámetro (tasa crítica de relajación de energía). De esta manera, la ecuación de Griffith se puede describir como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{EG_c}{\pi a}}$$

(Ec. 2.7)

Esta expresión describe de una manera sencilla la relación entre tres aspectos básicos en el desarrollo de la grieta: el material (mediante el parámetro G_c), el nivel de tensión (σ) y el tamaño del defecto (a).

2.1.2. CRITERIO TENSIONAL.

Otra aproximación al problema de fractura se puede realizar aplicando la teoría de la elasticidad al caso de un sólido agrietado asumiendo un comportamiento elástico lineal. Esta aproximación al problema suele tener una mayor aplicación práctica para resolver problemas planteados en ingeniería. El campo de tensiones en un punto cualquiera del sólido en un sistema de coordenadas polares con origen situado en la punta de la grieta vendrá dado por la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}$$

(Ec. 2.8)

Donde σ_{ij} representa el tensor de tensiones en un punto considerado, K es una constante denominada factor de intensidad de tensiones y f_{ij} es una función adimensional de θ .

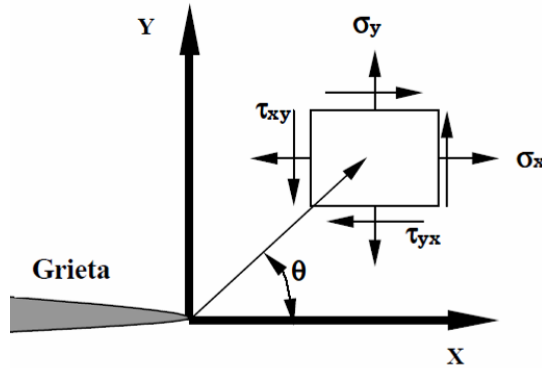


Figura 2.3. Estado tensional.

La ecuación tensional anterior se puede desarrollar en dos dimensiones según las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2}\right) + \dots \\ \sigma_y &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2}\right) + \dots \\ \tau_y &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \dots \end{aligned}$$

(Ec. 2.9)

Como vemos en las expresiones anteriores, en la punta de la grieta (cuando r tiende a 0) las tensiones se hacen infinitas.

Sobre el factor de intensidad de tensiones K mencionado anteriormente, se denota por medio de un subíndice el modo de carga a que está sometida la grieta: KI, KII y KIII. De este modo, cuando sobre un sólido agrietado actúa

simultáneamente más de un modo de carga, las contribuciones individuales de cada modo al tensor de tensiones se adicionan.

En la siguiente figura se muestran los tres estados de carga posibles:

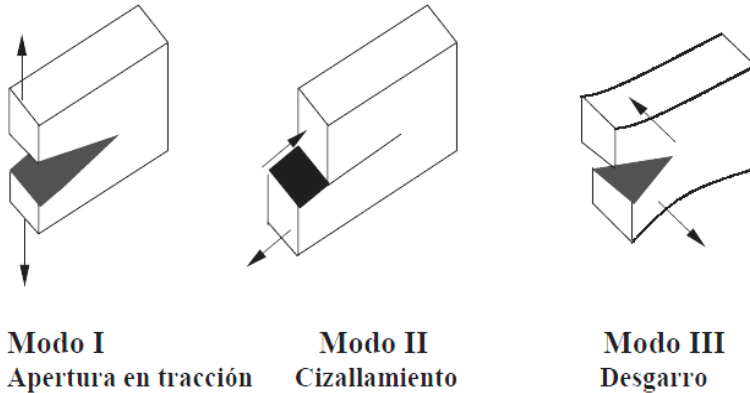


Figura 2.4. Modos de apertura y carga de una grieta.

Se puede definir de esta manera una zona dominada por la singularidad en la que las tensiones existentes en cualquier punto de esa región son directamente proporcionales al factor de intensidad de tensiones, K , y conocido este factor, quedan determinados los tensores de tensiones y deformaciones en cualquier punto del sólido.

El factor de intensidad de tensiones, K , es un parámetro que define cada problema particular, ya que viene dado por una expresión que depende de la tensión en cada punto (σ_{ij}), del tamaño de la grieta existente (a) y de la geometría considerada (Y).

$$K_I = \sigma_{ij} Y \sqrt{\pi a}$$

(Ec. 2.10)

Según este criterio tensional, cuando el factor de intensidad de tensiones alcanza un valor crítico K_c , denominado tenacidad a fractura, se produce la fractura del sólido.

Como vemos se tienen dos criterios para describir el comportamiento del sólido agrietado, G (tasa de relajación de energía) y K (factor de intensidad de tensiones). En el caso

de sólidos elásticos, estos dos parámetros están relacionados por la siguiente expresión:

$$G = \frac{K^2}{E^*}$$

(Ec. 2.11)

Donde E^* es el módulo elástico E en un estado tensional plano o $E/(1+\nu^2)$ en un estado de deformación plana.

2.1.3. NUEVAS APORTACIONES AL ENSAYO EN MODO II.

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

La atención mencionada a la propagación de grietas interlaminares se pone de manifiesto también por el esfuerzo de comités de normalización de diversas instituciones en generar protocolos y normativas para los ensayos experimentales que determinen sus parámetros más importantes. Existen ensayos normalizados por ASTM para la determinación de G_c en modo I [16] y modo mixto [17] pero no en modo II. Por otro lado, la European Structural Integrity Society (ESIS) emitió un protocolo de ensayo en modo II en 1992 mediante el método de flexión con entalla final, (más conocido por ENF, End Notch Flexure) [18].

En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios relacionados con la fractura de materiales compuestos en sus diversos modos de sollicitación: modo I, modo II y modo mixto en régimen estático, siendo los modos I y II los que más atención han atraído. Otra cosa bien distinta es la fractura en régimen dinámico, la cual ha sido muy poco analizada debido a la dificultad que entraña la ejecución de la experimentación.

Mientras que para la caracterización o fractura el modo I es un estado bien establecido y elevado a norma internacional (ASTM D 5528-01), el ensayo en modo II suscita todavía cierta controversia por lo que está en fase de desarrollo a nivel de protocolo por los distintos grupos de investigación internacionales.

Blackman et al.[19], en un artículo publicado en 2006, muestran los avances alcanzados para llegar a un acuerdo respecto al ensayo en modo II. Estos autores utilizan una aproximación para evitar la siempre dificultosa tarea de medir la longitud de la grieta. En su lugar, este desarrollo utiliza el concepto de longitud de grieta efectiva.

Al contrario que el ensayo en modo I en el que llegaron a establecerse unas normas internacionales, ha habido poco progreso en los últimos años en este sentido para el ensayo en modo II.

El ensayo convencional ENF tiene, para la caracterización en modo II, la desventaja de que da lugar a un crecimiento inestable de la grieta por lo que sólo se pueden obtener valores de iniciación (G_{IIC}). Por esta razón no existe el consenso necesario para elevar el protocolo de ensayo a norma internacional.

Debido a esto, *Blackman et al* [19], consideran los ensayos ELS (End Loaded Split) y 4-EF como candidatos a ser normalizados ya que ambos métodos producen un crecimiento estable y pueden ser realizados con equipos simples.

El ensayo ELS fue utilizado en trabajos previos en la Universidad de Texas[20] y fue empleado posteriormente por Russell y Street [21] El grupo ESIS (TC4) de polímeros y materiales compuestos ha utilizado también este método y ha completado varios estudios de intercomparación con este dispositivo de ensayo. De los estudios previos realizados

por el TC4 se han obtenido dos conclusiones fundamentalmente. En primer lugar la mayoría de los grupos participantes han encontrado muy difícil medir la longitud de la grieta durante el modo II de deslaminación. El uso de potentes microscopios ópticos frecuentemente empeora la medición ya que cuantos más aumentos se aplican, más daño se ve {distinguir entre daño y grieta no es fácil en el modo II). Por otra parte, el sistema de amordazamiento requerido por el ensayo ELS parece que introduce variabilidades en el ensayo. Si el módulo a flexión del material compuesto se determina por medio del llamado ELS inverso (en el que el laminado se amordaza con la grieta empotrada), siempre se obtienen valores bajos del módulo, comparado con los ensayos de flexión en tres puntos. De esta manera, los problemas asociados con la definición de la longitud de grieta y su medida se presentan también en los ensayos 4ENF y ELS, aunque los problemas específicos del amordazamiento sólo afectan al ensayo ELS.

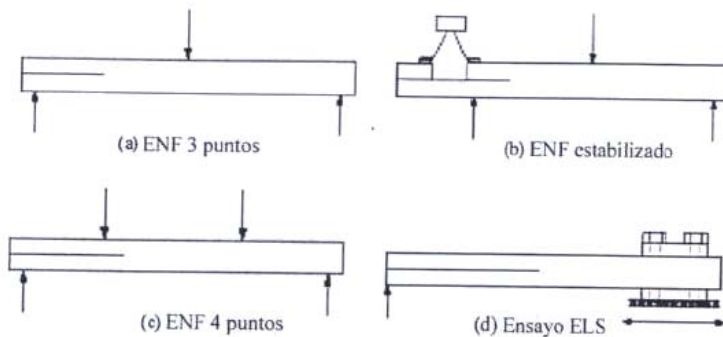


Figura 2.5. Ensayos en modo II

De todo esto se deduce la necesidad de definir una metodología de ensayo que evite la medida de la grieta. Una metodología alternativa fue presentada por Bruner et al.[22], para el modo I de deslaminación con especial aplicación cuando hay presencia amplia de puentes de fibra y micro agrietamiento haciendo difícil la determinación de la longitud de la grieta. Este esquema fue extendido por los mismos autores al modo II de deslaminación y en estos momentos se están llevando a cabo los estudios de intercomparación en el grupo ESIS TC4 para determinar su potencialidad para el desarrollo de un nuevo protocolo.

Según la teoría desarrollada por estos autores para el modo 1, la longitud de grieta verdadera (a_t) se obtiene de manera empírica a partir de las longitudes de grietas medidas durante el ensayo (a_m) según la siguiente relación:

$$a_t = ka + a_m + a_0(1-k) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde k es un factor que representa los errores aleatorios en la medida de las longitudes de grieta y a_0 es la longitud de grieta inicial. La longitud de grieta verdadera, se define entonces como la longitud de grieta que da lugar a un valor correcto del módulo de flexión para una determinada flexibilidad de la viga calculada por la teoría de la viga.

Desarrollando la expresión anterior, tenemos:

$$a_t - a_0 = k(a_m - a_0) \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Es decir:

$$\Delta a_t = k \Delta a_m \quad (\text{Ec. 2.14})$$

De esta manera, el crecimiento de la grieta Δa_t , es proporcional a la longitud medida Δa_m . En la teoría de viga corregida, la longitud de grieta verdadera está relacionada con la longitud de grieta calcula con la siguiente expresión:

$$a_c = a_t + \Delta \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Donde Δ es la corrección introducida para tener en cuenta que la geometría de ensayo no corresponde a un empotramiento perfecto (la viga puede girar ligeramente en el frente de grieta)

De las ecuaciones anteriores se deduce:

$$a_c = ka_m + a_0(1-k) + \Delta \quad (\text{Ec. 2.16})$$

De esta manera, trazando la curva a_c/a_m , si esta es lineal, se puede calcular el parámetro k como la pendiente de la recta de ajuste y Δ la intersección con el eje horizontal. En ensayos de intercomparación entre varios laboratorios se obtuvieron valores de $k=0,7$ para PMMA y $k=1,1$ para CFRC.

Esta teoría fue extendida por los mismos autores al modo II para el ensayo ELS. El grupo ESIS TC4 está llevando a cabo los estudios de intercomparación correspondientes. Los resultados previos obtenidos apuntan a que este protocolo de ensayo aporta ventajas significativas respecto al ensayo convencional.

Otros autores estudiaron el comportamiento de los laminados en modo mixto I/II. Por ejemplo, Mathews et al.[23] llevaron a cabo ensayos para determinar la tenacidad a fractura interlaminar en un compuesto AS4/3501-6 usando ensayos de flexión en modo mixto. El análisis que realizaron en términos de tasa de liberación de energía en modos I y II mostraron una buena coincidencia con los métodos basados en las ecuaciones de la viga, flexibilidad y elementos finitos.

Los resultados que obtuvieron mostraban cómo la tasa de relajación de energía en modo I disminuía a medida que se incrementaba el modo de carga n en contraste con los resultados obtenidos por otros autores.

2.1.4 INFLUENCIA DEL PROCESO DE PREAGRIETAMIENTO EN EL VALOR DE G_{IC} .

Stevanovic et al.[24], investigaron la influencia del preagrietamiento en la tenacidad a fractura en un compuesto unidireccional viniléster/vidrio. Para este estudio prepararon probetas con dos tipos de grietas iniciales: una grieta con la punta no afilada y otra con una grieta crecida por fatiga (afilada). Los valores de propagación de la grieta no se vieron afectados por las condiciones de la pregrieta, produciéndose en todos los casos un crecimiento estable. Debido a la creación de puentes de fibra de una manera significativa, los valores de propagación resultaron notablemente más altos que los de iniciación. Sin embargo, la influencia de la pregrieta en los valores de iniciación era significativa tanto en el modo I como en el modo II

Existen fundamentalmente tres grupos de normalización de los ensayos de fractura a nivel internacional: AS1M (American Society for Testing and Materials), ESIS (European Structural Integrity Society) y el JIS (Japanese Industrial Standards Group).

Los tres grupos desarrollaron y adoptaron protocolos de ensayo en modo I prácticamente idénticos. Sin embargo existen algunas diferencias entre ellos. Mientras que ASTM y ESIS utilizan un film no adhesivo de 15 μm de espesor para generar la grieta artificial, la norma japonesa sugiere además del inserto, generar una grieta inicial sobre la existente. Debido a este procedimiento, la norma japonesa permite insertos de mayor espesor (hasta 30 μm).

Después del inicio de la grieta en un compuesto unidireccional, la razón principal de la resistencia a la deslaminación es la formación de puentes de fibra. Se sabe que este fenómeno no se presenta en el caso de laminados multidireccionales. Debido a esto, los valores de G más allá de la iniciación son cuestionables. Por otra parte, obtener valores consistentes de iniciación de la grieta tampoco es una tarea fácil. Se pueden producir diferentes problemas a partir del inserto. El preagrietamiento previo puede evitar estos problemas pero es probable que produzca otros efectos indeseables que afecten negativamente a los resultados de ensayo.

Se ha demostrado que ambos procedimientos tienen sus ventajas y desventajas. La mayor ventaja de utilizar un inserto de 15 μm como iniciador de la grieta es la facilidad de fabricación del laminado y el hecho de ensayar sin ninguna preparación adicional de la muestra. Una razón para el uso de la pregrieta es que ésta hace disminuir la influencia de la zona rica en resina en el frente de la grieta. De esta manera se hace más realista la subsiguiente iniciación de la grieta, más cercana a las condiciones de servicio reales. Por otra parte se evitaría cualquier irregularidad del inserto (arrugas, plegados, etc.).

Todas estas afirmaciones son válidas solamente si la pregrieta se puede conducir de tal manera que sea interlaminar y no se produzca en la intercara fibra/matriz. Sin embargo es probable que este mecanismo de preagrietamiento provoque la aparición de puentes de fibra

antes del ensayo con lo que las muestras presentarían un valor de tenacidad a fractura superior a las probetas sin preagrietamiento.

Respecto al modo II de fractura, el protocolo ESIS recomienda utilizar probetas con y sin pregrieta (iniciada en modo I o II), mientras que la norma nos recomienda pregrieta en modo I. Estas ambigüedades se deben a que todavía no existe un acuerdo sobre si el valor más bajo se obtiene con probetas preagrietadas o con inserto. Es evidente a partir de los estudios realizados que la influencia del pre-agrietamiento en la tenacidad a fractura no está todavía correctamente explicada. Stevanovic et al. Realizaron un estudio comparativo de ambos procedimientos. Observaron que ambos métodos proporcionaban la misma curva R, es decir, los mismos valores de propagación. Sin embargo, los valores de iniciación eran distintos (figuras 2.6 y 2.7).

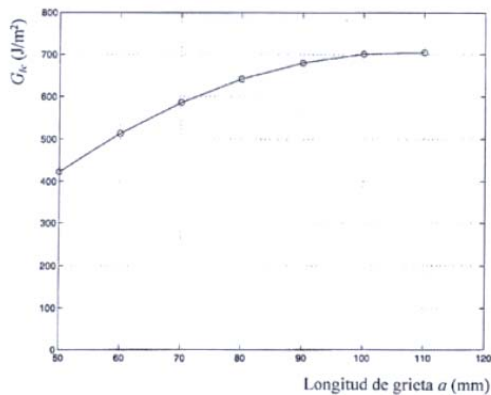


Figura 2.6. Valores de G_{IC} en función de la longitud de grieta sin preagrietamiento. [24]

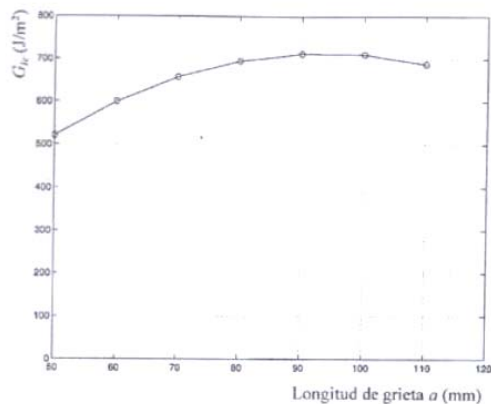


Figura 2.7. Valores de G_{IC} en función de la longitud de grieta con preagrietamiento por fatiga de 2 mm. [24]

Determinaron que la propagación de grieta fue estable en todos los casos lo que es una evidencia de los puentes de fibra en los que las fibras se salen de la superficie de fractura formando un puente entre los dos brazos de la probeta.

El fenómeno de puentes de fibra también es la razón de los altos valores obtenidos en los procesos de propagación de la grieta independientemente del proceso de preagrietamiento utilizado. Luego es obvio, como era esperado, que las condiciones de preagrietamiento no tienen ninguna influencia en los valores de propagación.

La grieta crece muy rápido en la zona rica en resina del frente de grieta hacia la intercara fibra/matriz. Este comportamiento es el esperado de acuerdo a los estudios de Todo y Jar [25]. El fallo en la intercara continúa su desarrollo a medida que se incrementa la longitud de la grieta junto con un aumento en la formación de puentes de fibra. A medida que se incrementa el número de puentes de fibra se incrementa G_{IC} , hasta alcanzar un valor límite donde se estabiliza coincidiendo con una saturación de puentes de fibra.

La utilización de un film polimérico (tipo PTFE) puede solucionar algunos de los problemas observados con los insertos de aluminio, permitiendo un despegue más fácil durante el ensayo. Sin embargo no es suficiente para dar un valor consistente de G . Debido a esto, además del valor G_{II} NL (calculado como el primer punto no lineal de la curva y marcado como NL), las normas dan otras dos definiciones. El primero es el punto donde se observa visualmente el crecimiento de la grieta y se denota como VIS. El segundo se calcula como el punto en el que la flexibilidad de la curva aumentó un 5%. Estas dos definiciones tienen como objetivo disminuir la influencia del inserto en la iniciación de la fractura. Sin embargo, se observa siempre una gran diferencia entre los valores NL y VJS-5% (en algunas ocasiones del orden del 20%).

Stevanovic et al.[24] observaron que el pre-agrietamiento puede resolver los problemas encontrados con el inserto y

obtener de esta manera una curva R apropiada dando lugar a unos resultados más fiables.

Respecto al modo II, el crecimiento de la grieta era siempre inestable. Por otra parte la dispersión de resultados era mayor para modo I. Además en este modo no se aprecian diferencias entre utilizar un inserto o una grieta crecida por fatiga.

Los valores obtenidos en modo II se muestran en la tabla 2.1. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

Condiciones de inicio	G_{IIC} (inic) (J/m ²)	G_{IIC} max (J/m ²)
Inserto	631,5 (137,0)	3.093,2 (196,1)
Inserto+crec. por fatiga	547 (140,1)	2.757,3 (294,1)

Tabla 2.1. Valores de G_{IIC} con y sin preagrietamiento. [24]

La dispersión de ensayo encontrada es atribuible a la dificultad de determinar el punto de no linealidad como muestran Davies y Moore [26] se puede definir de una manera más concreta por lo que este valor no es tan sensible frente al modo de iniciación.

La conclusión de Stevanovic et al.[24]. Fue que el procedimiento de preagrietamiento produce valores de G_{Ic}^{ini} más consistentes y suficientemente conservadores. El modo II no es tan sensible en este aspecto, pero da lugar a una dispersión de ensayo mayor.

2.1.5 INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN DE LAS LÁMINAS EN LA TENACIDAD A FRACTURA.

Pereira et al[27], así como otros autores, han estudiado la influencia que ejerce la orientación de las láminas sobre la tenacidad de los composites.

Ellos realizaron un estudio basado en ensayos mecánicos y análisis por elementos finitos en materiales compuestos

formados tejidos de vidrio/epoxi multidireccionales. En su estudio, además del progreso de la grieta observaron roturas intralaminares, y ramificaciones de grieta. A pesar de ello, observaron que eran aplicables los cálculos de G_{Ic} para obtener los valores de iniciación de grieta y la existencia de una buena concordancia entre los resultados experimentales y los teóricos. Los valores de G_{Ic} obtenidos para laminados $\theta^\circ/\theta^\circ$ fueron más altos que para laminados $0^\circ/0^\circ$. Sin embargo el número de ensayos realizados a $\theta=15^\circ$ y $\theta=30^\circ$ fueron demasiado bajos para establecer unas conclusiones definitivas. Por otra parte, los valores de iniciación para laminados $0^\circ/\theta^\circ$ fueron prácticamente independientes del ángulo θ° .

Por otra parte, Morais et al [28]. llevaron a cabo ensayos sobre la estructura del laminado $[0^\circ/90^\circ]_{12}$. La grieta se configuró en el plano medio entre las capas $0^\circ/90^\circ$. Durante los ensayos, la grieta se propagó entre las capas de $0^\circ/90^\circ$ y dentro de la capa 90° (intralaminar). Los valores obtenidos fueron más altos que los encontrados para la configuración $[0^\circ]_{24}$ especialmente en los valores de propagación finales. El valor de G_{Ic} intralaminar era menor que el valor de G_{Ic} interlaminar por lo que la propagación o era puramente interlaminar en este tipo de laminados.

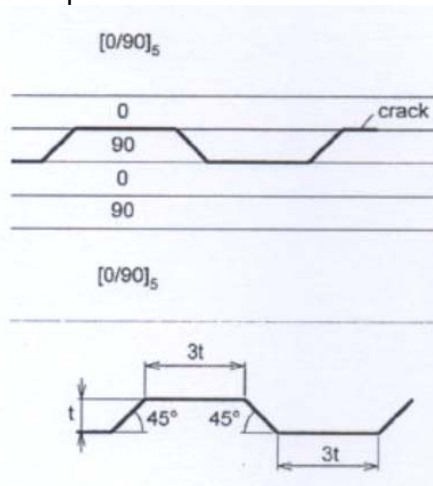


Figura. 2.8. Esquema del progreso de la grieta y camino seguido por la grieta en laminados $0^\circ/90^\circ$. [28]

En las figuras 2.9 y 2.10 se muestran las curvas típicas de carga-desplazamiento típicas del ensayo.

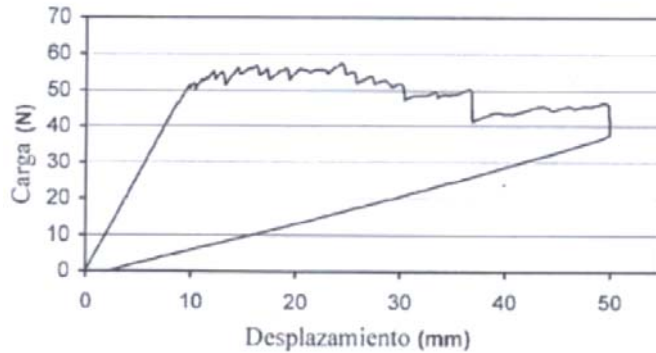


Figura. 2.9. Curva carga-desplazamiento para laminado $[0^\circ/90^\circ]_{12}$. [28]

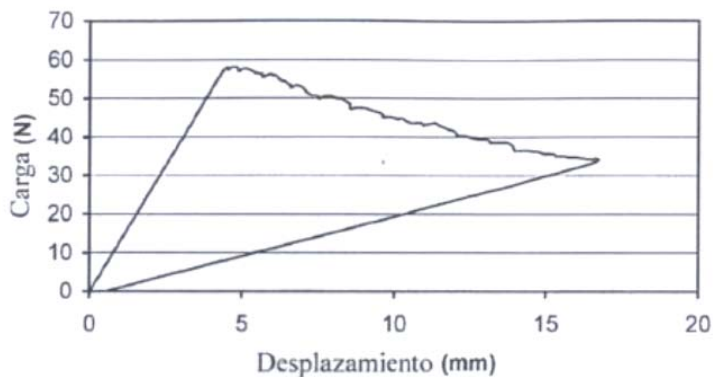


Figura 2.10. Curva carga-desplazamiento para un laminado $[0^\circ]_{24}$. [28].

2.2 INFLUENCIA DEL CURADO.

Como se comentó en el apartado 1.2.3.8, además del curado a temperatura ambiente, el peróxido de benzoilo y dimetilnilina, la resina de moldeo por transferencia de temperatura elevada.

Actualmente, un reto importante que enfrenta la industria de los composites es la demanda de fabricación más limpia y procesos más rentable [29]. El aumento de la velocidad de curado disponible mediante la tecnología de curado UV podría abordar estas dos cuestiones, los costos se reducirían a través de mejoras en la productividad y el tiempo además que los compuestos volátiles orgánicos que emite el estireno se reducirían, reduciendo así la contaminación del medio ambiente de trabajo, y en algunos casos podría ser hasta cancerígeno. Otra ventaja para estos materiales compuestos es la ausencia del tiempo de gel que es

característico de la resina formulada para un curado convencional a temperatura ambiente. La reticulación en una resina formulada con un fotoiniciador sólo se iniciará con la exposición a la luz UV. Por lo tanto, la eliminación de las limitaciones de tiempo de gel podría conducir a la mejora de la calidad del laminado, por ejemplo, tendríamos más tiempo para la colocación precisa y la orientación de la fibra, humectación de la fibra completa y la eliminación del aire atrapado.

Algunas investigaciones en materiales compuestos de curado UV ha llevado a cabo. Li et al. [30], que mostró que un compuesto base de epoxi con curado UV es una alternativa eficaz rápida, fuerte, resistente, y el costo para el curado y la temperatura ambiente pre-impregnado térmicamente curado para la reparación de daños por impacto con parches. Shi y Ranby [31] llegó a similares conclusiones de un compuesto curado a base de poliéster con luz UV.

Un estudio de las juntas de tuberías compuestas por Pang et al. [32] reportaron propiedades mecánicas satisfactorias para las juntas de curado UV en comparación con las juntas curadas a temperatura ambiente. Sin embargo, Peck et al. [33] reportaron que el grado de curación, y por lo tanto la capacidad de carga de las uniones de los tubos, fue influenciado por la intensidad de la luz UV.

P. Compston et al.[34] analizaron el comportamiento mecánico de materiales compuestos viniléster con fibra de vidrio curados por tres métodos diferentes; las propiedades mecánicas de un curado por radiación UV se compararon a un curado a temperatura ambiente y curado con post-curado. Al final se llegó a la conclusión que el compuesto curado a temperatura ambiente de 24 h produjo los resultados más bajos, en particular para la resistencia interlaminar resina sensible a la cizalladura. Después de la exposición a sólo 10 minutos a la luz ultravioleta, el compuesto de curado UV expuesto a la tracción, flexión y las propiedades de cizallamiento interlaminar que eran comparables a las propiedades del compuesto que se había dado un tratamiento térmico de post-curado de 490 °C. Cuando los tiempos de curado son considerados, estos resultados ponen de manifiesto el potencial de secado UV para proporcionar aumentos de la productividad en la fabricación de compuestos. Además, el curado UV ofrece un potencial para un mejor entorno de trabajo ya que las emisiones totales de estireno durante la laminación del molde abierto y cura eran cuatro veces más baja que la temperatura ambiente curada contraparte.

3. MATERIALES UTILIZADOS, ELABORACIÓN Y GEOMETRÍA.

3.1 RESINA UTILIZADA.

La resina utilizada para este estudio ha sido de naturaleza Viniléster-poliuretano, denominada comercialmente ALTAC-580, compuesto por estireno y ácido metacrílico, monoéster con propano-1,2-diol

Atlac 580 es una resina viniléster-uretano a base de bisfenol A, la cual aúna una resistencia química excepcional con una destacada combinación de resistencia al calor y flexibilidad. Atlac 580 tiene muy buena procesabilidad y propiedades de curado. Es resistente a a la mayoría de soluciones acuosas de sales ácidas y alcalinas. Presenta una resistencia destacable especialmente contra los medios alcalinos y el agua caliente.

El rango de uso a la hora de realizar los 3 tipos de laminados objeto de estudio se han realizado mediante la utilización de 200 cm³ por laminado.

3.1.1 PRINCIPALES APLICACIONES.

Puede ser usada en todos los métodos de producción, pero está especialmente indicada para los métodos de enrollamiento, centrifugación y proyección simultánea de fibra y resina. La adición extra de estireno conduce a viscosidades apropiadas para las técnicas de moldeo de resinas por inyección. Además presenta propiedades excelentes de impregnación y desaireado. Produce menos espuma cuando se añaden peróxidos conduciendo a menores niveles de inhibición por aire, dando así lugar a curados sin mordiente. Debido a la incorporación de grupos uretano, puede ser fácilmente tixotropada, mostrando así mismo una mejor compatibilidad con refuerzos de fibra de aramida. Tiene además una baja exotermia durante el curado, permitiendo de este modo fabricar laminados gruesos.

3.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Las características propias de esta resina vienen dadas por las siguientes tablas, teniendo en cuenta que todas las

propiedades están medidas a 20°C excepto aquellas especificadas. Sistema de curado: 0.5% NL63-10P, 0.5% NL51P y 1.5% Butanox M-50. Todas las muestras han sido curadas durante 24 h a temperatura ambiente, seguido de un poscurado durante 3 h a 100°C. Mat de fibra de vidrio usado OCF M 710 o Vetrotex M 113 (450 g/m²):

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

Observaciones

Viscosidad: 23°C, Physica, sp z2, 100 s⁻¹

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

Tabla3.1. Especificaciones del producto en el momento de entrega

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

Tabla3.2. Propiedades de la resina líquida (valores usuales)

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

Tabla3.3. Propiedades de la resina no cargada (valores usuales)

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

Tabla3.4. Propiedades de la resina cargada (valores usuales)

Todas estas propiedades están medidas a 20° C excepto aquellas especificadas. El sistema de curado ha sido 0,5% NL63-10P (Dimetilnilia, solución al 10%), 0,5 NL51P (Octoato de Cobalto, solución al 6%) y 1,5% Butanox M-50 (PEMEC AL 50%). Todos ellos, productos de AKZO NOBEL.

3.2 CATALIZADORES Y PROMOTORES.

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

Existen múltiples peróxidos que se pueden utilizar en la iniciación de la polimerización de las resinas termoestables. Si bien el precio puede ser un factor determinante en la elección del iniciador, son factores más importantes la facilidad de manejo y mezclado, la temperatura y tiempo del proceso y la reactividad. Los datos que suelen considerarse en la elección del peróxido son: el tiempo de vida media, definido como el tiempo necesario para la descomposición de la mitad de una muestra de baja concentración y la energía de activación, calculada a partir de la medida de la constante de velocidad a varias temperaturas. Doehnert y Mageli 1958, han demostrado que, prácticamente, todos los peróxidos siguen una descomposición de primer orden y también han

calculado la energía de activación para un gran número de peróxidos. Desde un punto de vista práctico, los peróxidos que poseen elevada energía de activación se descomponen en un intervalo de temperaturas más limitado o proporcionan un mayor número de radicales libres en un intervalo de temperatura dado, que los que tienen baja energía de activación. Si lo que se requiere es una descomposición lenta y gradual, son necesarios peróxidos con baja energía de activación. Aunque la actividad de un peróxido puede modificarse de forma importante con un promotor, el tiempo de vida media y la energía de activación son parámetros importantes en la elección del peróxido. De entre los peróxidos existentes, los más utilizados para el curado de resinas termoestables son: el peróxido de metil etil cetona, el peróxido de ciclohexanona, algunos hidroperóxidos y el peróxido de benzoilo, que es el más ampliamente utilizado.

Existen toda una serie de sustancias, llamadas activadores o promotores, que activan la descomposición de un peróxido dispersado en la resina de poliéster a temperaturas inferiores a las que tiene lugar su descomposición normal. Así es posible realizar polimerizaciones a temperatura ambiente, muy útil en determinadas aplicaciones. Los promotores, habitualmente, reducen a los peróxidos, formándose así los radicales libres para iniciarse la polimerización. Para los peróxidos de ce tonas, normalmente, se utilizan como promotores sales de cobalto (octoato de cobalto y naftenato de cobalto). Para los peróxidos de diacilo, normalmente, se utilizan como promotores aminas terciarias (N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, etc.).

3.2.1 ESPECIFICACIONES DE AGENTES DE CURADO Y CATALIZADOR.

Para este trabajo se ha realizado el curado mediante octoato de cobalto y peróxido de hidrógeno como catalizador o promotor. Los octoatos son sales metálicas del ácido 2 – etil hexanóico disueltas en aguarrás mineral y otros solventes adecuados a los distintos usos. Representan un avance importante frente a los hoy “históricos” linoleatos, talatos y naftenatos debido a sensibles ventajas de color, olor, estabilidad, viscosidad y precio. Al mismo tiempo que resultan más económicos que los de las sales derivadas de otros ácidos sintéticos. Su uso tiene una gran versatilidad, secantes para pinturas y tintas, catalizadores para resinas

poliéster, estabilizantes para PVC, aditivos para lubricantes, aditivos para combustibles, catalizadores especiales, etc.

El Cobalto es un activísimo agente de oxidación. Promueve el rápido secado de películas de aceites poliinsaturados y barnices o resinas a base de los mismos. Es prácticamente ineludible su uso si se desea obtener tiempos breves de secado al tacto. Para evitar el arrugado que podría producir el uso exclusivo de secante de cobalto, debe combinarse su uso con secantes de otros metales, que favorecen el secado en profundidad. Su color azul-violáceo produce un efecto de blanqueo óptico sobre los materiales a los que es agregado.

El rango de uso del octoato de cobalto utilizado ha sido del 0,2 % respecto a la resina (200 cm^3) y del peróxido, el 2 %.

3.3 FIBRA UTILIZADA.

La fibra utilizada ha sido un tejido compuesto por un mazo de láminas 0,90 y mat (al azar) de fibra de vidrio tipo E, es decir, vidrio borosilícico, con escaso contenido en álcalis (menor al 1%) en forma de tejido compuesto de fibra larga en la dirección 0 y en la dirección 90 y en la dirección 0 otra vez, tejido tipo mat, de acuerdo a la Figura 3.1 conformando cuatro capas.



Figura 3.1. Tejido de fibra de vidrio tipo 0,90,0. Compuesto por fibras largas en 0 y 90 y en la tercera capa, fibras cortas tipo mat.

Sus características se recogen en la Tabla 3.5.

Diámetro	10-20 μm	
Composición típica (% en peso)	SiO ₂	54,30
	CaO-MgO	22,00
	Al ₂ O ₃	15,00
	Bao	4,70
	B ₂ O ₃	3,40
	NaO ₂	0,60
Módulo de tracción	72 Gpa	
Reistencia a tracción	1500 Mpa	
Densidad	2580 Kg/m ³	
Alargamiento rotura	4,8 %	
Módulo de Poisson	0,2	
Módulo Cizallaura	30 Gpa	
Resistividad eléctrica	4,02 E12 Ω cm	
Rigidez dieléctrica	10,3 kV/mm	

Tabla 3.5. Propiedades generales de fibra de vidrio tipo E.

Cabe mencionar que la fibra de vidrio requiere de la aplicación de un ensimaje protector, puesto que el conjunto de filamentos, tal y como se obtienen después del fibrado es inutilizable ya que no hay cohesión entre ellos, no resisten la abrasión, sufren los ataques del agua, etc. Para corregir estos defectos se revisten de una fina película de ensimaje constituida en general por una dispersión acuosa de diversos componentes químicos. Las funciones de este ensimaje son:

- Cohesionar los filamentos
- Aumentar o disminuir la rigidez, según convenga
- Proteger contra la abrasión
- Eliminar la electricidad estática
- Modular la impregnación por la resina favoreciendo su unión.

3.4 FABRICACIÓN DEL LAMINADO.

El método de procesado del composite se realizará mediante moldeo por contacto a mano (Hand Lay-up)

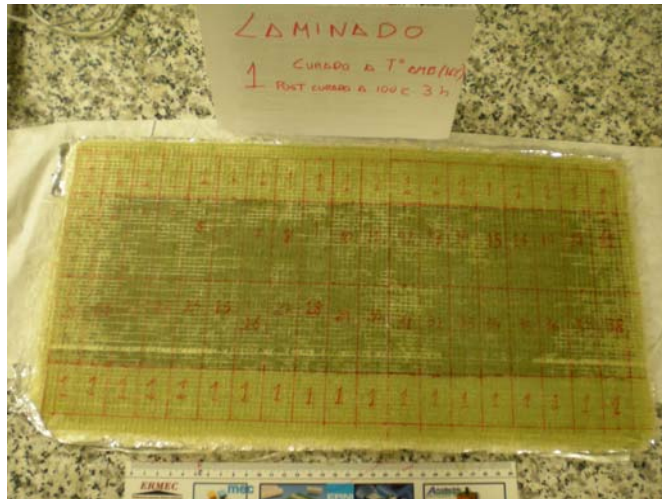


Figura 3.2. Imagen de uno de los laminados realizados, donde se aprecia el despiece que se realizará para su ensayo posterior.

Descripción: Las resinas se impregnan a mano sobre las fibras que están ya en forma de tejidos fabricados. Esto se lleva a cabo mediante rodillos para forzar a la resina a entrar en las telas mediante rodillos rotatorios y un baño de la resina, para estos laminados se ha optado por utilizar 4 capas del tejido seleccionado, lo que significa 12 capas de fibra de vidrio. Al mismo tiempo se coloca una banda de film de aluminio de unos 40 mm de longitud, como iniciador de pregrieta de aproximadamente 40 mm en el centro del laminado, quedando una geometría de acuerdo a la siguiente imagen. Es decir, que siendo un laminado simétrico, con una pregrieta ubicada en el centro, la distribución de capas queda de la siguiente manera (0,90,0 y 90,0,90) en cada uno de los lados de la pregrieta. Posteriormente se realizaran con cada laminado, probetas de dimensiones 110 x 25 mm y espesor 8 mm



Figura 3.3 Distribución de las capas del laminado

Es aquí un pequeño resumen de las características más importantes de este proceso productivo:

Ventajas: Ampliamente utilizadas durante mucho tiempo; muy sencilla, bajo coste en cuanto a herramientas, si se usan resinas de curado a temperatura ambiente; amplio abanico de suministradores y tipos de material; contenidos de fibra más elevados, y de mayor longitud que el método anterior.

Inconvenientes: El mezclado de la resina, los contenidos de resina del laminado y su calidad dependen en gran medida de las habilidades de los operarios. Los laminados de bajo contenido en resina no pueden alcanzarse sin incorporar excesivas cantidades de vacíos o huecos.

Consideraciones sanitarias y de seguridad de las resinas. Los bajos pesos moleculares de las resinas aplicadas podrían tener el potencial de ser más dañinas que los productos moleculares de pesos más elevados. La baja viscosidad de las resinas también implica que tienen una tendencia más pronunciada a penetrar en los tejidos, etc.

Legislación en cuanto a resinas más restrictiva.

Las resinas deben tener una viscosidad menor para ser manejables. Esto compromete sus propiedades térmicas y mecánicas debido a la necesidad de mayores niveles de diluyente/estireno.

Para nuestro estudio, se realizaron tres tipos de laminados distintos en cuanto a su temperatura de curado final, teniendo una variación de temperatura de postcurado de $\pm 2^\circ\text{C}$. Respecto a los materiales y proporciones ya comentados, todos poseen los mismos porcentajes. En la tabla 3.6, quedan reflejadas las principales características de cada uno de los laminados estudiados en este proyecto.

ESPECIMEN	CURADO	POSTCURADO
LAMINADO 1 (2SC10)	24 h A t° Ambiente, aproximadamente 16°C	3 h a 100°C
LAMINADO 2 (1D710)	14 h A t° Ambiente, aproximadamente 16°C	3 h a 70°C 3 h a 100°C
LAMINADO 3 (1D714)	14 h A t° Ambiente, aproximadamente 16°C	3 h a 70°C 2 h a 140°C

Tabla 3.7. Características de curado y postcurado de los diferentes laminados estudiados.

3.5 GEOMETRÍA DEL LAMINADO.

La geometría utilizada para realizar los ensayos de fractura en modo II, ha sido la planteada por Carlsson et al. [35] y se basa, tal y como se muestra en el esquema de la Figura. 3.4, en un ensayo a flexión a tres puntos en el que la grieta interlaminar preexistente es forzada a propagarse por los esfuerzos cortantes que aparecen en las dos superficies de la grieta. Estos cortantes se generan cuando se carga la probeta y aparece un movimiento relativo entre ambas superficies de la grieta, causando la propagación de ésta en modo II.

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

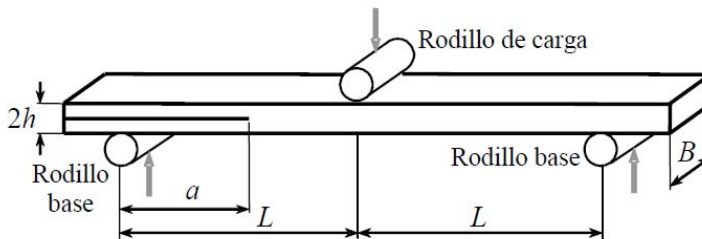


Figura. 3.4. Esquema del ensayo *End Notched Flexure* (ENF)

Las dimensiones para nuestro laminado, de acuerdo a la imagen anterior, debido a la cantidad de resina disponible para poder realizar los 3 tipos de laminado quedaron de la siguiente forma:

Legend	Dimensión (mm)
a	20
2h	8
a	20
L	40
B	Variable (aprox. 24 mm)

Tabla 3.8 Dimensiones nominales de los laminados.

4. ENSAYOS MECANICOS Y CARACTERÍSTICOS.

4.1 ENSAYO FRACTURA MODO II. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO.

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

$$P_{\text{lim}} = \frac{B\sqrt{G_{\text{IIC}}Eh^3}}{40} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

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

Durante el ensayo, se debe poner especial atención en asegurar la correcta alineación de la probeta con el utillaje y en situar el frente de grieta, a 20 mm. del rodillo de apoyo, es decir, $a = 20$ mm. Esta dimensión difiere de la consultada en bibliografía puesto que se enmarca a en 25 mm., y como ya se ha comentado en el capítulo 3, no se pudo realizar las dimensiones generales por problemas de logística.

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

descendente del rodillo de carga hasta la detención del crecimiento de grieta y el repunte lineal de la curva carga/desplazamiento. A partir de este momento se invierte el movimiento del rodillo de carga hasta descargar completamente la probeta. Mediante un nuevo ciclo de carga/descarga en la zona lineal elástica y la calibración experimental de la flexibilidad se determina la longitud final de grieta.

Para el análisis de resultados y obtención de la tenacidad a la fractura por cortante, G_{IIc} , primero se debe representar para cada probeta la curva de la variación de la flexibilidad experimental respecto al cubo de la longitud de grieta. Este cálculo permite tanto la correcta colocación de la probeta en el utillaje como la estimación experimental de la longitud final de grieta. Asimismo, también es necesario representar para cada probeta ensayada la curva carga-desplazamiento identificando los puntos de no-linealidad (nl), carga máxima (máx) y 5% de incremento de la flexibilidad (5%), tal y como se representa en la Figura. 4.1.

De acuerdo con el protocolo elaborado y las recomendaciones de ESIS, el cálculo de G_{IIc} debe realizarse para los tres puntos descritos en la Fig. 4.1. No obstante, en el marco del presente trabajo se ha observado que la determinación experimental del punto de no-linealidad responde a una apreciación subjetiva muy dependiente de la magnificación a la que se observe la gráfica en la proximidad de dicho punto además que en algunas muestras, debido a extremada rigidez de las mismas, no se podía conseguir ese valor $p^{5\%}$ en algunas de las muestras ensayas.

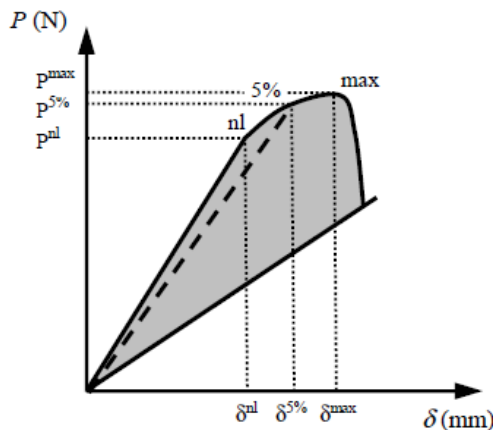


Figura. 4.1. Esquema de curva carga-desplazamiento.

4.1.1 CALIBRACIÓN DE LA FLEXIBILIDAD.

El siguiente paso consiste en calibrar la flexibilidad de la probeta. Para ello se sitúa la probeta en el dispositivo de flexión de tal forma que la línea que señala el frente de la grieta esté alineada con uno de los cilindros de apoyo. Se carga y descarga la probeta en régimen elástico con objeto de medir su flexibilidad. Esta operación se repite para distintas longitudes de grieta: 10,15, 20, 25, y 30 mm.

La flexibilidad de la probeta en estas condiciones se expresa de la siguiente manera:

$$C = C_0 + ma^3 \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Para calcular el parámetro m se representa gráficamente C frente a a^3 y se ajustan los puntos obtenidos mediante regresión lineal por mínimos cuadrados. La pendiente de esta será el parámetro m buscado.

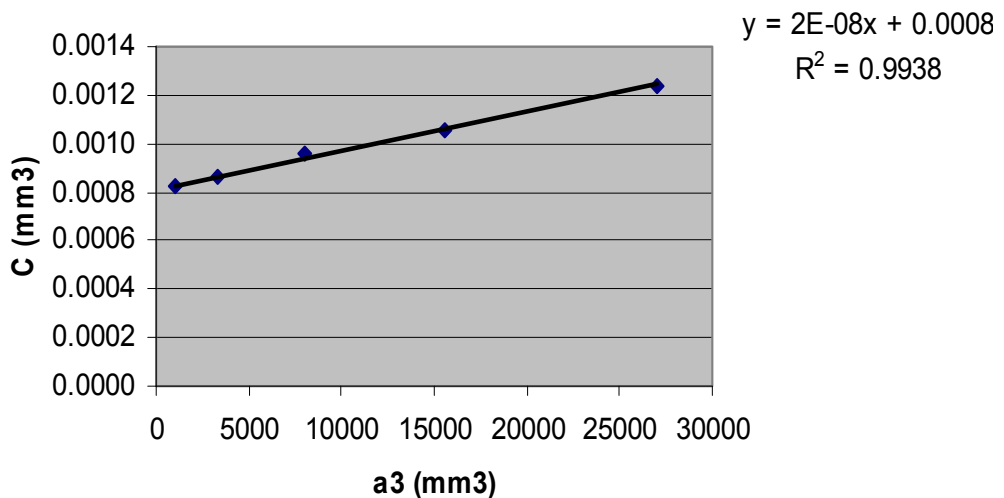


Figura 4.2 Cálculo de flexibilidad.

4.1.2 OBTENCIÓN DE LOS VALORES DE TENACIDAD A FRACTURA POR CORTANTE.

Los valores de tenacidad a fractura por cortante G_{IIc-II}^i se determinan a partir de los parámetros anteriores por dos procedimientos distintos de cálculo:

1. Calibración experimental de la flexibilidad:

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

$$G_{IIc}^{ec} = \frac{3ma^2 p^2}{2B} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Donde m es la pendiente de la recta de regresión de la calibración de la flexibilidad y a la longitud de la grieta, cuando esta vale 20 mm.

2. Teoría de vigas directa:

Para el cálculo de G_{IIc} según la teoría de vigas directa (TV), se debe emplear la expresión:

$$G_{IIc}^{bt} = \frac{9a^2 p \delta}{2B(2L^3 + 3a^3)} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

4.1.3 SENSIBILIDAD DE LOS MÉTODOS DE CÁLCULO DEL ENSAYO ENFS.

La determinación de la longitud de la grieta, a , es un aspecto que contiene varias fuentes de incertidumbre. El hecho de que el frente de grieta no sea plano y perpendicular a la dirección de avance de la grieta, desaconseja su determinación a partir de la observación de los laterales de la probeta (método éste además de notable subjetividad dada la dificultad de identificar en que extensión la grieta está ya efectivamente cerrada). Por ello, se determina la medida de grieta inicial a partir de un método indirecto: utilizando la recta de calibración de la flexibilidad $C(a^3)$. Al error experimental inherente a una metodología indirecta de este tipo, hay que añadir el hecho de que la recta de calibración de flexibilidad se obtiene para un frente de grieta plano (el inserto), bien distinto al frente de grieta resultante de la apertura de la pregrieta en modo I a partir de la cual se realizará el ensayo a flexión. Además, la determinación de G_{IIc} tienen una fuerte dependencia con a : el método de cálculo basado en la flexibilidad experimental, ecuación. 4.1, depende de a^3 , mientras que los basados en teoría de vigas dependen de a^2 . De ambos aspectos, se puede concluir que la determinación de la longitud de grieta es el aspecto geométrico que más error genera en la determinación de G_{IIc} y que causa además la disparidad de resultados entre el método de la flexibilidad experimental y los basados en teoría de vigas.

Otro parámetro importante es la incertidumbre en la elección de los puntos de iniciación de grieta, los puntos, F_{\max} y d_{\max} que se utilizan para el cálculo de G_{IIC} son obtenidos directamente de la gráfica carga-desplazamiento. El valor de fuerza máxima, asumiendo que la máquina de ensayos está correctamente calibrada, no conlleva más incertidumbre que la de la fijación del cero al inicio del ensayo. Éste se puede establecer con una elevada precisión acercando el punto de aplicación de carga a la probeta hasta que entran en contacto y se observa una leve variación en la lectura de la fuerza. Es decir, el cero de fuerza se puede determinar con una precisión del orden de la sensibilidad de la célula de carga que se utilice. La determinación de d_{\max} , en cambio, presenta mayor incertidumbre debido a la ambigüedad de la determinación del cero de desplazamiento. La curva F-d, presenta una zona inicial no-lineal (Figura. 4.3). El nivel de desviación de la linealidad y la extensión de esta zona depende de factores geométricos del ensayo (probeta, alineamiento del sistema de introducción de carga respecto al plano de la probeta, etc). Se ha observado que el efecto de no linealidad es tanto mayor cuanto mayor es la variación del grosor de la probeta en su dirección transversal. Al ensayar una probeta levemente inclinada, el utillaje contacta con la probeta por un punto y no por una línea de contacto. A medida que el rodillo de carga desciende, se va adquiriendo un contacto uniforme sobre la probeta y por tanto ésta responde con una rigidez mayor hasta alcanzar el valor estacionario (zona lineal de la gráfica).

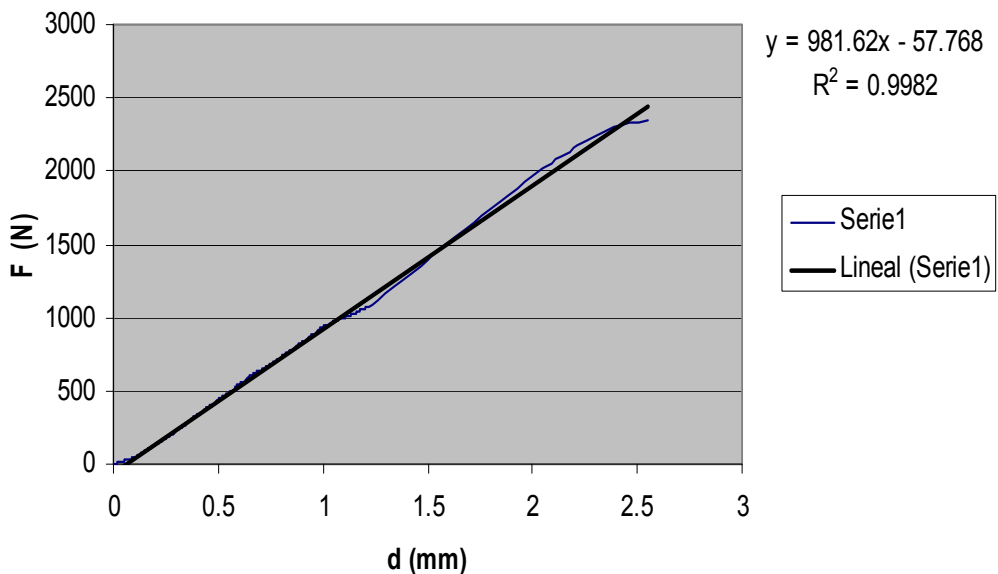


Figura 4.3. Gráfico carga-desplazamiento con la recta de regresión lineal de la zona elástica.

La corrección de este efecto se ha abordado restando un Δd al valor d_{\max} . En efecto, se ha considerado el cero de

desplazamiento como el punto de intersección de la recta de regresión con el eje de abscisas.

4.2. ENSAYOS FÍSICOS.

4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

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

$$\rho_c = \frac{0.9975 \cdot m_c}{m_c + m_w - m_H} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

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

4.2.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FIBRA.

El contenido de fibra se obtendrá mediante un método de calcinación de una muestra de compuesto, según ASTM D 2585-68, aunque no indica las condiciones genéricas de calcinación del poliéster. En nuestro caso se ha seguido una rutina consistente en mantener las muestras 1/2 hora a 250 °C, 1 hora a 450 °C y 1 ½ hora a 550 °C. El cálculo porcentual $\%m_F$ del peso de fibra se efectúa según la ecuación:

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

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

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

4.2.3. DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD.

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

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

4.3 ENSAYOS TÉRMICOS.

4.3.1 TRANSICIÓN VITREA.

Existen otras clases de propiedades de tipo térmico entre las que destacan la transición vítrea. La transición vítrea es una transición característica de las sustancias amorfas. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), el material se encuentra en un estado sólido vítreo a menudo muy frágil. Por encima de esta temperatura, el material pasa a un estado viscoelástico de aspecto gomoso. En el estado vítreo no existe prácticamente movilidad y únicamente pueden existir movimientos vibratoriales parecidos a los existentes en materiales cristalinos, mientras que en el estado viscoelástico las cadenas pueden moverse.

Por eso, la transición vítrea implica un cambio desde una situación de no movilidad a un estado de movilidad. Esta transición se puede traducir en un cambio brusco en muchas propiedades del material: módulo de Young, coeficiente de dilatación, la constante dieléctrica, el volumen específico, la capacidad calorífica, etc. [36].

Los materiales termoplásticos por encima y por debajo de la transición vítrea presentan propiedades perfectamente diferenciadas. El concepto de transición vítrea se aplica también a materiales termoestables, en este caso el cambio de propiedades durante la transición vítrea no es tan importante y la T_g depende de la flexibilidad de las cadenas, del volumen libre y de la densidad de reticulación.

Para un conocimiento estricto del material termoestable es conveniente conocer la T_g , sobre todo teniendo en cuenta

que la T_g es función del grado de curado. Cuanto más curado está el material, mayor será la temperatura de transición vítrea, hasta que cuando el material está completamente curado presenta una T_g máxima [36-39]. Por otro lado, Galy *et al.* [40], han demostrado la influencia del sistema catalítico en la determinación de la T_g , para una resina epoxi. Esto confirma que existe una relación entre la T_g y la densidad de reticulación de las muestras curadas.

Se ha observado, también, para determinadas formulaciones, que la T_g pasa por un valor máximo. Esto puede explicarse por el hecho de que existen diferentes mecanismos de reacción que dan como resultado diferentes materiales reticulados, o bien por la existencia de diferentes morfologías [41]. Otro aspecto importante es que la transición vítrea de una resina completamente curada será también función de la formulación de la resina, es decir, de su funcionalidad, así como de la cantidad de monómero entrecruzados Lucas *et al.* [42], han demostrado recientemente que existe un valor máximo de la T_g para una resina de poliéster insaturado curada con distintas cantidades de estireno como agente reticulante, en función de la estructura del retículo formado. Ellos también han demostrado que la relación entre la T_g y el grado de conversión, para una formulación determinada, no depende de la temperatura de curado, así que la T_g sólo se ve afectada por la formulación de la resina y por el grado de conversión alcanzado.

4.3.2. MEDICIÓN DE LA TRANSICIÓN VITREA.

El fenómeno de la transición vítrea no ocurre de forma instantánea a una temperatura determinada, sino que tiene lugar en un cierto intervalo de temperaturas. Tal como se ha dicho, si durante la transición vítrea existe un cambio brusco de propiedades, la T_g puede medirse como la temperatura a la cual se produce un cambio brusco en alguna propiedad. Así, cuando se da la T_g , es necesario especificar con qué método ha sido ésta medida y bajo qué condiciones.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la herramienta que vamos a utilizar para cuantificar este parámetro. Muchos autores han utilizado el DSC para la medición de la transición vítrea [37,38, 42-48]. En esta técnica se mide el cambio que experimenta la capacidad calorífica de la muestra cuando, por calentamiento o enfriamiento de ésta, el material llega a la

temperatura de transición vítrea. En ausencia de procesos endotérmicos o exotérmicos, la señal calorimétrica es directamente proporcional a la capacidad calorífica, por lo que la T_g puede determinarse a partir del cambio brusco que experimenta la señal calorimétrica, tal como se muestra en la Figura 3.2. Si existen reacciones que se solapan con el fenómeno de la transición vítrea, entonces es necesario hacer dos barridos dinámicos. En el primer barrido, el proceso reactivo puede enmascarar la T_g , mientras que en el segundo ya no hay proceso reactivo y puede determinarse la transición vítrea. Junto con la transición vítrea puede existir el fenómeno de relajación. Cuando el material permanece mucho tiempo por debajo de la temperatura de transición vítrea, las macromoléculas pueden ordenarse lentamente tendiendo el sistema a un estado más estable de mínima energía (Widman y Riesen, 1987). El fenómeno es reversible y el material puede volver a la situación inicial si al material se le entrega la energía que ha perdido durante el proceso de relajación.

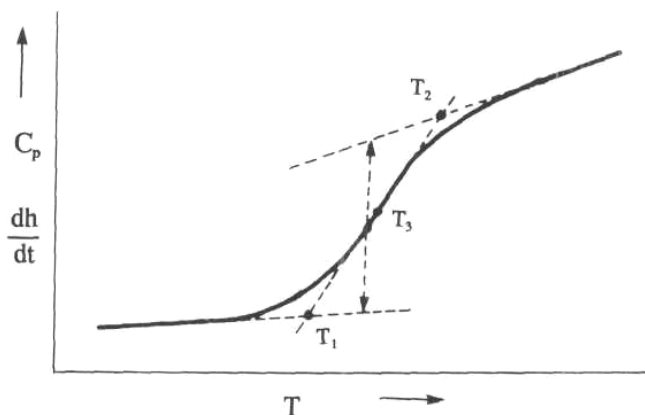


Figura. 4.3 Curva de DSC durante la transición vítrea. Evaluación de la T_g mediante criterios I.C.T.A (Internacional Confederation of Thermal Analysis), según los cuales a la curva de DSC se le aplican tres rectas de regresión y se definen tres temperaturas características de la transición [39]. La c_p es proporcional al flujo de calor.

4.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

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

a calorímetros por flujo de calor, que son los que se han utilizado.

En esta técnica se mide, directamente, el flujo de calor, entre la muestra de trabajo y una de referencia. La célula que contiene la muestra y la referencia está equipada con un sensor, para la medida de la temperatura, y una resistencia de calentamiento. La resistencia mantiene la muestra y la referencia a la temperatura programada.

Las temperaturas instantáneas de la muestra y la referencia se comparan, continuamente, con el valor programado. El sistema trabaja de manera que la energía suministrada, en cada momento, a la muestra (QM) y a la referencia (QR), es función de la diferencia de temperaturas, entre la muestra y la referencia y la temperatura programada. La diferencia de energía, $QM-QR$, para mantener la muestra y la referencia a la temperatura programada, es el flujo de calor que se representa, en el termograma, como función de la temperatura o del tiempo. Cuando tiene lugar una reacción química en la muestra, se obtiene un termograma en forma de pico. El área de este pico representa el cambio de entalpía que tiene lugar durante el proceso reactivo. El flujo de calor será directamente proporcional a la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia, e inversamente proporcional a la resistencia térmica. Los aspectos teóricos relacionados con el cálculo del flujo de calor (señal calorimétrica) y el funcionamiento de la célula y el horno, difieren en su complejidad, según las simplificaciones o suposiciones que se hagan. Una descripción precisa de los mismos puede encontrarse en (Sesták, 1984; Wendlandt y Gallagher, 1981; Llórente y Horta, 1991). [49-51].

Aunque los principios en que se basa la técnica son bastante sencillos, sin embargo, existen muchas variables experimentales, que deben tenerse muy en cuenta y que, muchas veces, son difíciles de controlar. Las más importantes se resumen en el siguiente esquema:

- Factores de tipo instrumental:
 - Velocidad de calentamiento
 - Geometría de las células
 - Tipo de sensor de temperatura
 - Tipo de registro del termograma

- Factores de la muestra:
 - Tamaño de la muestra
 - Grado de división de la muestra
 - Empaquetamiento
 - Control atmósfera ambiente
 - Tratamiento previo

4.4.1 EQUIPO DSC.

El equipo utilizado es un Q100 de TA Instrumentos, cuyas características son las siguientes:

- 1) Capacidad para generar velocidades constantes de calentamiento y de enfriamiento entre $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- 2) Capacidad para mantener constante la temperatura de ensayo, dentro de $0,05^{\circ}\text{C}$, durante, por lo menos 60 min.
- 3) Rango de temperatura con accesorios de enfriamiento de 90°C a 725°C .
- 4) Capacidad para calentar escalonadamente o para calentar de otra forma.
- 5) Caudal de gas en el intervalo de 10 ml/min a 50 ml/min, controlable en un 10%.
- 6) Señales de temperatura con una resolución de $0,1^{\circ}\text{C}$, ruido inferior a $0,05^{\circ}\text{C}$ y sensibilidad de 0.2 %.
- 7) Posibilidad de calibración y uso con una masa mínima de probeta de 1 mg. (o con cantidades más pequeñas, si fueran requeridas por aplicaciones específicas).
- 8) Dispositivo de registro que sea capaz de registrar automáticamente la curva de DSC, y de integrar el área entre la curva y la línea de base virtual, con un error inferior al 1%.
- 9) Dispositivo porta-probetas, que tenga uno o más soportes para los crisoles.

Para nuestros ensayos la atmósfera utilizada fue de N_2 , la capsula de referencia está vacía, tanto la capsula de referencia como la de la muestra eran de aluminio, no se pretrató a la muestra. El calibrado está hecho según lo

dispuesto en el apartado 8 de la norma UNE-EN-ISO 11357:1997 parte 1, esto es:

Method Log:

- 1: Data storage: Off
- 2: Equilibrate at 0.00°C
- 3: Modulate +/- 1,50°C every 60 seconds
- 4: Isothermal for 5.00 min
- 5: Data storage: On
- 6: Ramp 2.00°C/min to 200.00°C
- 7: Mark end of cycle 0
- 8: Equilibrate at 0.00°C
- 9: Isothermal for 2.00 min
- 10: Mark end of cycle 0
- 11: Ramp 2.00°C/min to 200.00°C
- 12: Mark end of cycle 0
- 13: End of method

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

5.1 ENSAYO FRACTURA MODO II.

La aplicación de una carga a flexión en probetas con fisura artificial produce registros de fuerza frente a flecha como los indicados en la figura 5.1. Se aprecia alrededor de 1000 N una alteración de la linealidad de la fuerza frente a la flecha, que interpretamos como un escalón de cedencia relacionada con la rotura de la “bolsa de resina” en punta de grieta artificial o inserto que existe en este tipo de probeta de composites laminados a mano, figura 5.2. La flecha indica la trayectoria desde la punta del inserto, aspecto brillante, hasta acomodarse y estabilizarse junto a las fibras de vidrio orientadas longitudinalmente con la pregrieta.

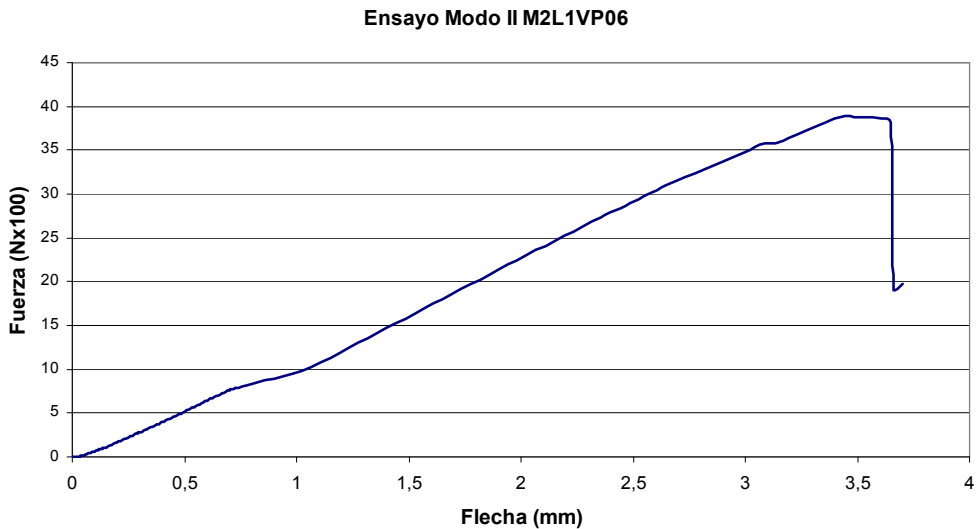


Figura 5.1. Registro fuerza F frente a flecha d de la muestra M2L1VP06.

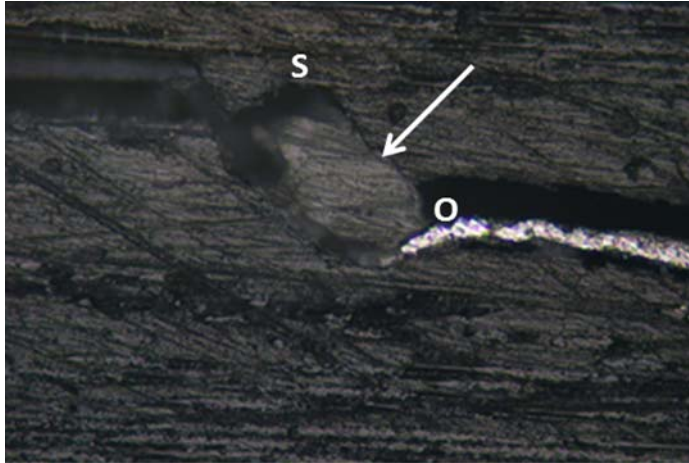


Figura 5.2. Inicio de la grieta a través de la bolsa de resina. X100 aumentos.

En términos generales, el módulo de elasticidad E en las dos zonas: la inicial en la que el material no sufre alteración, y la posterior a la rotura de la bolsa de resina en fondo de inserto, en el que se produce una extensión escasa y estabilización de la grieta; es aproximadamente del mismo valor. Aun siendo aproximadamente la misma pendiente, la dificultad que entraña poder medir con fiabilidad y precisión la dimensión de la nueva grieta “a” después de esta ligera propagación inicial al superar la tensión umbral es muy compleja. Por tanto para determinar la recta de calibrado, se optó por utilizar precargas inferiores a 700 N y así poder establecer la respuesta elástica necesaria para el cálculo de la tasa de energía G relajada por deformación en modo II o a cizalladura.

La técnica no destructiva conocida como Emisión Acústica se utilizó en los primeros ensayos, así como en posteriores roturas de diferentes laminados, para establecer este valor umbral de carga a partir del cual las tensiones internas comenzaban a inestabilizar el fondo de grieta y propiciar la propagación de la misma. La detección de ecos de eventos aislados superiores al límite de silencio, establecido en 40 dB, manifestó las diferencias de comportamiento de las distintas muestras ensayadas y corrobora la hipótesis formulada tanto en la validez del rango utilizado para la calibración como del hecho de la aparición de una grieta de escasa cuantía desde el fondo del inserto. De la figura 5.2 se estima la longitud de la grieta en 100 μm , segmento

proyectado longitudinalmente entre los puntos origen O y parada S de esa microgrieta. Representa 0.5% de la longitud de grieta artificial del inserto de film de aluminio.

5.1.1 CALIBRACIÓN DE LA FLEXIBILIDAD.

Como se ha indicado en el apartado anterior, el cálculo de la resistencia al agrietamiento interlaminar a cizalladura, determinada por la tasa de energía G relajada por deformación en modo II, requiere previamente de la determinación de la flexibilidad de las probetas a través de las curvas de calibrado fuerza frente a flecha, para distintas longitudes de inserto o pregrieta entre apoyo y útil de carga, siendo el máximo de carga admisible 700 N.

MUESTRA	E (MPa)	m ($10^{-9} \text{ N}^{-1} \text{ mm}^{-2}$)	C ₀ (10^{-4} mm/N)	B (mm)
M2L1VP02	14820	10	10	23.41
M2L1VP04	14820	10	8	25.07
M2L1VP06	13900	9	9	25.24
M2L2VP01	13010	20	6	24.77
L2301	12330	10	9	24.50
L2302	10420	8	9	24.70
L2303	10600	7	9	24.70
M2L3VP00	13590	9	8	24.24
M2L3VP01	13870	20	8	24.16
M2L3VP03	14920	10	8	24.22
M2L3VP04	13330	8	9	23.89

Tabla 5.1. Valores medios de E y parámetros de calibrado.

Recordemos que las longitudes de pregrieta utilizadas en el ensayo de calibración son 10, 15, 20, 25 y 30 mm. El ensayo para rotura catastrófica se ejecuta para 20 mm. de longitud de pregrieta. En la siguiente tabla 5.1 se resumen los parámetros obtenidos de las diferentes curvas de calibración para cada muestra de laminados ensayados.

MATERIAL COMPOSITE	E (MPa)
FICHA TÉCNICA (30 % fibra)	6800
LAMINADO 1	14513
LAMINADO 2	11590
LAMINADO 3	13928

Tabla 5.2. Módulo elástico E de los laminados ensayados.

La tabla 5.2 compara el valor del módulo elástico de los tres tipos de composites elaborados para la presente memoria con el referido por la empresa suministradora de la resina de viniléster con un 30% en volumen de fibra de vidrio E, en el que prácticamente se dobla el valor. El proveedor indica en su ficha técnica un tratamiento de curado que comprende 24 horas a temperatura ambiente seguido de postcurado a 100 °C durante 3 horas, similar al del laminado 1. El examen de los datos del módulo revela que existe influencia del tratamiento de curado en las características resistentes del compuesto. Las diferencias en referencia al material de menor módulo varían entre 20 y 25%.

5.1.2 TENACIDAD A FRACTURA POR CORTANTE.

Los resultados obtenidos para la tasa de energía G relajada por deformación en modo II se refieren en la tabla 5.3. A partir de los datos de los parámetros de calibrado, se aplican los 3 criterios de fallo para cuantificar la resistencia a la propagación catastrófica de grieta interlaminar G_{IIC} : pérdida de la linealidad de la curva F-d (NL), y en el punto donde la flexibilidad es un 5% mayor (C5%), y para carga máxima (F_{MAX}), instante en que es constatable la desestabilización y propagación extensa de la grieta, con el consecuente colapso de la muestra. También se realizan los cálculos aplicando la teoría de vigas directa.

G_{IIC} (J/m ²)	CALIBRACION FLEXIBILIDAD			TEORIA VIGAS DIRECTA		
	NL	C5%	F_{MAX}	NL	C5%	F_{MAX}
LAMINADO 1	1979	2008	3123	4249	4627	7030
LAMINADO 2	882	899	1342	1777	1972	3035
LAMINADO 3	1771	1683	2622	3407	3070	5220

Tabla 5.3. Valores de G_{IIC} según las distintas teorías.

En primer lugar, destacar que el valor de G_{II} es diferente según el criterio y el modelo de cálculo utilizado. Mediante el método de calibración de la flexibilidad se obtienen valores menores, más conservadores, que con el método de la teoría de vigas directa. Aproximadamente la mitad. Quiere ello decir que estos materiales compuestos de configuración de refuerzo $(0-90^\circ/90-0^\circ)_{2S}$ tienen un comportamiento a alta carga que no se corresponde con la hipótesis de partida de la teoría de vigas, en el que el material es un sólido elástico perfecto hasta colapso. El criterio de cálculo de G_{II} en el

punto de pérdida de la linealidad da valores algo inferiores a los obtenidos para una flexibilidad 5% mayor a la que correspondería para la pérdida de linealidad. Para carga máxima, estos valores son del orden de 50% superiores.

En cuanto al material, existen diferencias en los distintos laminados elaborados. Los laminados 1 y 3 presentan una mayor resistencia a la fractura a cizalladura interlaminar que el laminado 2, del orden de un factor 2, dependiendo del criterio y método. Es evidente que la resistencia a fisuración interlaminar por cizalladura también depende del tratamiento de curado. Los mejores resultados se obtienen para una 1ª etapa de curado de 24 horas a temperatura ambiental, seguida de un postcurado de 3 horas a 100 °C, tal como propone el fabricante de la resina.

Acortar el tiempo de curado ambiental a 14 horas, laminados 2 y 3, produce efectos de aminoración de distinta intensidad. El material con postcurado de 3 horas a 70 °C mas 3 horas a 100 °C, laminado 2, presenta el menor valor de tenacidad, disminuyendo ésta en un factor aproximadamente 2 respecto del laminado 1. En cambio, el laminado 3, con un postcurado de mayor intensidad térmica en su última fase del postcurado: 2 horas a 140 °C; da lugar a valores de G_{II} entre 10 y 30% inferiores a los del laminado 1, según criterio y modelo de cálculo, pero muy superiores al laminado 2. En todo caso, los valores de G_{II} del laminado 3 indican que es interesante desde el punto de vista económico acortar tiempo de procesamiento.

5.2. ENSAYOS FÍSICOS.

De acuerdo a las disposiciones marcadas en el apartado 4.2.1, los resultados de densidades de los distintos laminados que aparecen a continuación, tabla 5.4. Podría pensarse que los distintos valores de G_{II} obedecen más a diferencias físicas y de composición acusadas en el material.

Criterio	ρ_c (gcm ⁻³)	Fibra (% peso)	%V _F (% volumen)	%V _A (% volumen)	σ
LAMINADO 1	1.65	62.1	40,53	3,5	0,95
LAMINADO 2	1.65	61,9	40.19	3,2	0,24
LAMINADO 3	1.70	62,0	41.56	0,6	0,61

Tabla 5.4. Propiedades físicas de los composites.

La tabla 5.4 muestra valores referidos a propiedades físicas y como densidad, contenido de fibra, y porosidad. El examen de los valores de estas propiedades indica una cierta homogeneidad. El laminado 2 es muy similar al 1 en densidad. En contenido de fibra es prácticamente igual a los otros dos laminados, pero es el de menor porosidad es el 3. Todo ello apunta a que no son relevantes en relación al comportamiento a fractura. Más bien, éste tiene su fundamento en las diferencias de tratamiento de curado aplicado a cada laminado.

5.3. ENSAYOS TÉRMICOS.

5.3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Los agentes de curado catalizador y acelerante planteados en las especificaciones técnicas del capítulo 3, dimetilánilina, peróxido de benzoílo o de cumeno, y octoato de cobalto, son de gran calidad, mayor coste pero de reactividad mas lenta. En el presente trabajo se utilizó peróxido de metil-etil cetona, promotor mucho más económico y rápido. La utilización de un solo promotor favorece la sencillez del proceso de elaboración y abarata los costes. De acuerdo a los DSC realizados, se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea T_G , tabla 5.5, indicativas de forma cualitativa de la intensidad de curado.

Material	T_G (°C)
Ficha Técnica	132
LAMINADO 1	123
LAMINADO 2	113
LAMINADO 3	120

Tabla 5.5. Temperaturas de transición vítrea de los laminados.

Puede apreciarse que la T_G de la resina comercial es la mayor, 132 °C, debido al grado de reticulación, mas intenso mayor al utilizar agentes de curado más apropiados y caros, como indica la ficha técnica. Por el contrario, de los composites elaborados en este trabajo, los laminados 1 y 3 muestran una temperatura de transición vítrea menor, 123 y 120 °C, que representa una reducción del 7-9%, mientras que la del laminado 2 desciende hasta casi 15%, prácticamente el doble. Se confirma nuevamente que el tratamiento de curado es el factor asociado a las diferencias de resistencia al

agrietamiento interlaminar por cizalladura a través de las características del polímero reticulado.

El laminado 1, más largo en la etapa inicial a temperatura ambiente, 24 horas, y post curado de 3 horas a 100 °C, con catalizadores más rápido y baratos, no consigue llegar hasta la temperatura de la ficha técnica. Éstos se muestran menos eficaces en la polimerización de la resina que lo haría el peróxido de benzoílo o el de cumeno, si bien el postcurado implicaría hasta 1 semana de tiempo y temperatura no inferior a 80 °C. Así pues, menor temperatura de transición implica menor grado de reticulación.

El laminado 2, en el que también se acorta el tiempo de elaboración y una transición más gradual en las etapas de post curado: 3 horas a 70 °C y otras tantas a 100 °C; produce efectos menos satisfactorios en la reticulación y mayores fracciones moleculares con menor grado de entrecruzamiento. Menor grado de reticulación y entrecruzamiento hace que el laminado 2 adquiera menor módulo de elasticidad y por tanto menor resistencia a la fisuración interlaminar. En el caso del laminado 3, la última etapa del post curado, 2 horas a 140 °C, consigue compensar el efecto de postcurado a 70 °C, siendo así sus características más parecidas al del laminado nº 1, aunque ligeramente menores.

La calorimetría diferencial de barrido modulada se ha aplicado a nuestros materiales a cada una de las muestras en tres fases: a) primeramente calentamiento desde 0 a 200 °C, b) en segundo lugar enfriamiento hasta temperatura ambiente, y c) calentamiento final de la muestra hasta los 190 °C, para ver las degradaciones sobre la matriz termoestable del material.

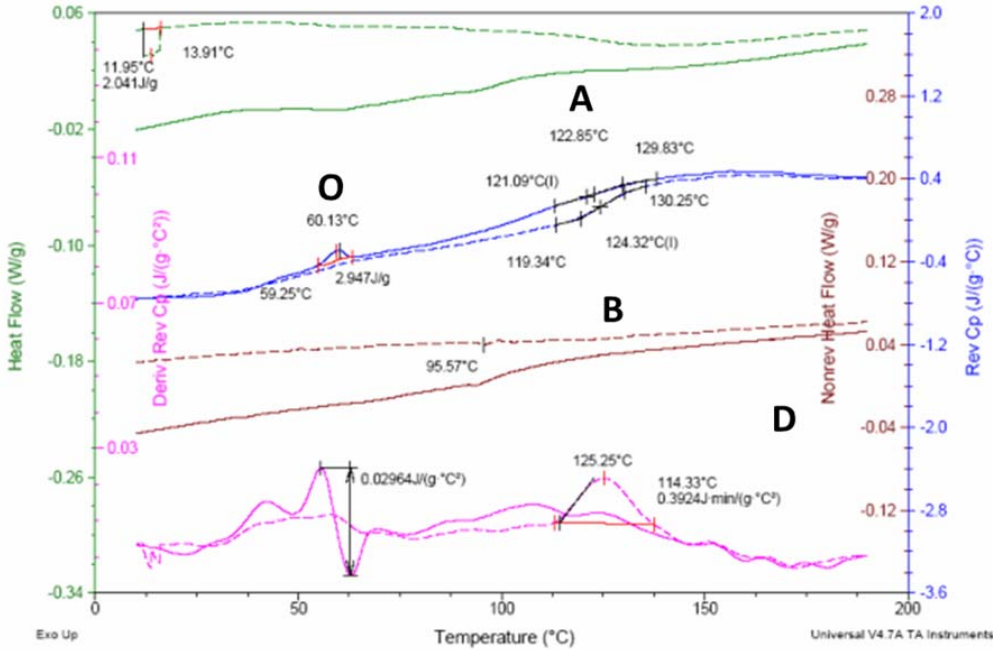


Figura 5.3. Termograma DSC-modulado para el laminado 1.

De acuerdo al DSC del laminado 1, figura 5.3, aparecen unos picos a bajas temperaturas, 60 °C, punto O en la curva de calor reversible del primer ciclo que aparece como línea continua azul. De acuerdo a la pérdida de masa experimentada en la muestra tras el ensayo, 0.02 mg, se puede deducir que dicha variación ha sido debida a una pérdida de volátiles como estireno y peróxido residual, puesto que en el segundo calentamiento no aparece más picos, línea discontinua azul.

Se observa que tras el segundo calentamiento (A), la temperatura de transición vítrea aumenta de 123 a 124 °C, debido a la rigidización residual proporcionada por la energía transferida durante el calentamiento para una reticulación adicional de los grupos reactivos del viniléster y estireno. Se aprecia un curado completo de la misma puesto que la curva de flujo de calor no reversible, líneas de color granate (B), aparece uniforme en el rango 100 a 200 °C, factor que determina la inexistencia de problemas de curado como podría ser la no polimerización de la resina termoestable de viniléster. Volver a remarcar que siendo este laminado el patrón elaborado bajo las especificaciones de tiempo y temperatura de curado definidas por el fabricante de la resina, los promotores y agentes de curado han sido

diferentes. Se ha utilizado un octoato de cobalto y peróxido de metil-etil cetona, agente acelerante y promotor respectivamente, más económicos que los planteados en la ficha técnica de la resina. La forma de las curvas del termograma a partir de 150 °C, zona marcada con D, indica que no existe degradación térmica de la resina durante su etapa de curado, ni anterior ni durante la realización del termograma.

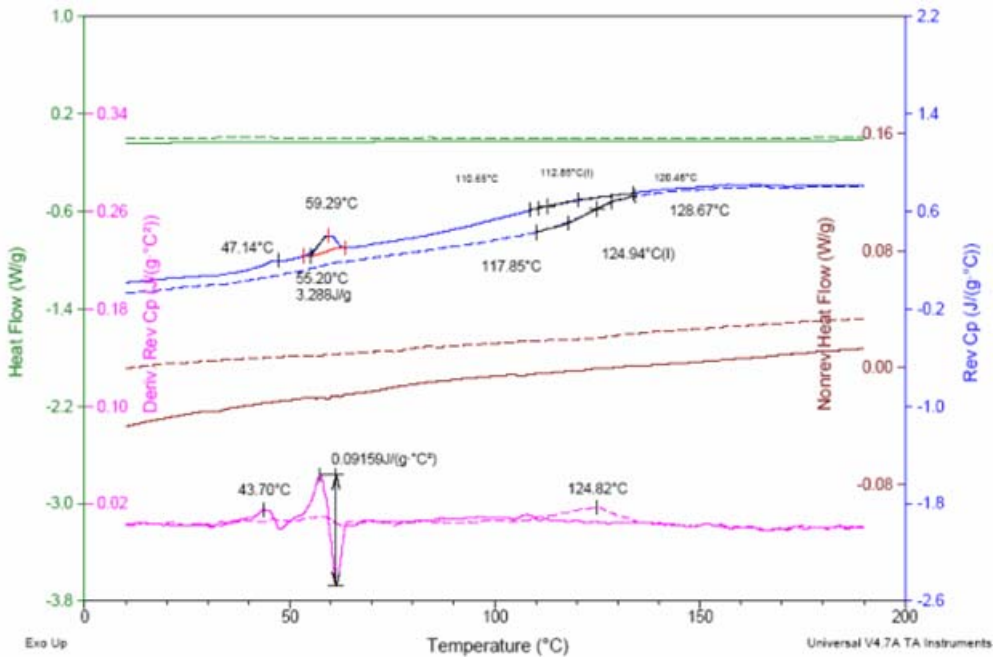


Figura 5.4. Termograma DSC del laminado 2.

Ya se ha visto que el laminado 2 posee menores prestaciones mecánicas que el laminado 1 y 3. Su temperatura de transición vítrea T_G es 113 °C, como se aprecia en figura 5.4. En el segundo ciclo de calentamiento, podemos comprobar que T_G se desplaza a 125 °C, como en el laminado 1. Existe una mayor diferencia entre las temperaturas del primer ciclo y el segundo. Las condiciones de curado del laminado 2 dan lugar a una estructura de polimerización menos entrecruzada, más flexible y menos rígida. Menor grado de polimerización en definitiva, de ahí su influencia en menores valores de módulo elástico y tenacidad a fractura interlaminar.

Vuelve a aparecer otra vez una señal asociada a pérdida de volátiles a los 60 °C, y en mayor medida que el laminado 1. Si bien es cierto que de acuerdo al flujo de calor no reversible, el laminado está completamente curado, la pérdida de masa de 0.11 mg nos da a entender que la reducción del tiempo de curado a temperatura ambiente de 14 horas hace que las

etapas de post curado: 3 horas a 70 °C y otras tantas a 100 °C; no llegan a conseguir una polimerización de igual grado de reticulación que para el laminado 1. Por consiguiente se aparecen menores valores resistentes. Tampoco aparecen rastros de degradación térmica del polímero, tanto durante el curado como en los calentamientos del calorímetro.

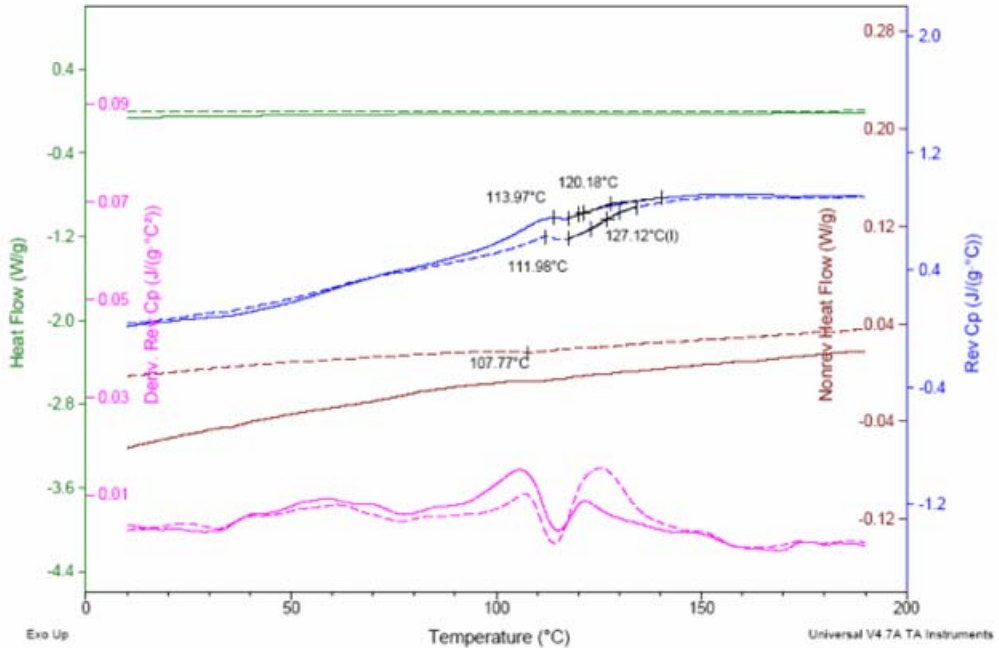


Figura 5.5. Registro de DSC para el laminado 3.

El registro de DSC correspondiente al laminado 3 manifiesta una similitud al del laminado 1, figura 5.5. Se caracteriza por una T_G de 120 °C. La temperatura de transición correspondiente al segundo ciclo de calentamiento alcanza 127 °C, lo que indica capacidad para aumentar el entrecruzamiento y reticulación de sus moléculas. Existe una singularidad en este termograma y que no ocurre en los otros dos. La curva de color rosado en la parte inferior de la figura 5.5 denota dos picos para el calentamiento inicial y que se desplazan en el del segundo ciclo de calentamiento. Esto lo interpretamos como correspondientes a dos temperaturas de transición vítrea que se corresponderían con dos estructuras de distinto grado de reticulación interconectadas entre sí. 120 °C sería la de la porción de material con mayor grado de reticulación, mientras que 114 °C la de menor reticulación. El calor del segundo ciclo de calentamiento desplaza la primera hasta 127 °C, producto de un aumento del entrecruzamiento residual. Al contrario, la segunda desciende ligeramente de 114 a 112 °C, por lo que no aumenta el grado de reticulación y entrecruzamiento de esta porción de resina. Se revela así la importancia de la fase de postcurado a 140 °C.

No aparecen trazas a bajas temperaturas debido a pérdida por volátiles. Tras el ensayo se determinó una pérdida de masa de 0.08 mg, ni tampoco se registra degradación pues no se encuentra modificación del registro a temperatura superior a 150 °C. Se han reducido los tiempos del curado a temperatura ambiente, 14 horas, y modificado el post curado, 3 horas a 70 °C mas 2 horas a 140 °C, incidiendo en una reducción de costos en el proceso de consolidación, con unas propiedades resistentes y tenaces que aunque ligeramente inferiores a las del laminado 1, no por ello importantes comparativamente ni exentas de calidad.

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia del tratamiento de curado en distintas características mecánicas y térmicas de composites con tejido de fibra de vidrio de alto gramaje y resina de viniléster-uretano. Se han comparado 3 composites: uno tomado como patrón (laminado1) por someterse a un curado y post curado de acuerdo a las especificaciones del fabricante, y otros dos con tratamientos a distintas temperaturas y tiempos. Todo ello con la finalidad de rebajar costes de elaboración por conformado a tiempos menores, reduciendo en 8 horas el tiempo de fabricación.

Se ha establecido que los diferentes tiempos de curado y temperaturas de post curado modifican las propiedades mecánicas estáticas como el módulo de elasticidad, llegando a ser éstas del orden de 20 a 25%. Siendo que el laminado patrón es el de mejores características, es factible un tratamiento alternativo en costes, pues se obtiene un composite de características mecánicas algo menores (5%) si la temperatura de alguna de las fases del post curado es muy superior a 100 °C, concretamente 140 °C.

Las características físicas y morfológicas como densidad, porosidad, volumen de fibras; nos han permitido descartar a éstas como causa de las diferencias en el módulo elástico. El factor principal de influencia ha sido el tratamiento de curado: tiempo y temperatura.

Mediante el ensayo en modo II se ha determinado la tasa de energía relajada por deformación a cizalladura como resistencia a la fisuración interlaminar G_{IIC} . Al respecto señalar que:

- Los valores de G_{IIC} bajo el criterio de un incremento del 5% de flexibilidad son ligeramente superiores a lo obtenidos con el criterio no lineal.
- Los valores calculados por el procedimiento de calibración de la flexibilidad son más conservadores que los obtenidos por aplicación directa de la teoría de vigas.
- Previamente al colapso total de las probetas, existe una ligera fisuración en torno a 100 μm de extensión desde la bolsa de resina alrededor del fondo del inserto pregrieta y que se detiene al contactar con el haz de fibra orientado longitudinalmente (0°) con el eje mayor de la probeta.
- El procedimiento de curado influye en la resistencia al agrietamiento interlaminar por cizalladura G_{IIC} en la misma forma que para la característica mecánica estática módulo de elasticidad.

Las distintas fases del proceso de curado inciden en la polimerización y reticulación del polímero, como lo atestiguan los valores de temperatura de transición vítrea que caracterizan a los compuestos elaborados. Tiempos prolongados en la fase de curado ambiental y temperatura de postcurado superior a 100 °C, aún acortando el tiempo de curado ambiental, propician mejores resultados.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. Sheldon, R.P. (1982), Composite Polymeric Materials, Appl. Science Pub.
- [2]. Oleesky, S.S. y Mohr, J.G. (1964), Handbook of Reinforced Plastics, Reinhold Publishing
- [3]. Aminabhavi, T.M., Cassidy, P.E. y Kukacka, L.E. (1982-83), J. Macromol. Sci-Rev. Macromol. Chem. Phys., C22(l), 1.
- [4]. Sasse, H.R.(ed) (1986), Adhesion between Polymers and Concrete, Champman Hall, London.
- [5]. Turi, Edith A. Thermal characterization of polymeric materials; New York. (1981).
- [6]. Paul J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Connell University. (First published 1953).
- [7]. Marc T. Aronhime and John K. Gillham. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems. Advances in Polymer Science, 1986, Volume 78/1986, 83-113.
- [8]. Bayer, O. y Müller, E. (1960), Angew. Chem., 72, 934.
- [9]. Lanson, H.J. (1986), AIMd Resins en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1, Wile-Interscience, New York, 644.
- [10]. Rider, S.H. y Hardy, E.E. (1961), Adv. Chem. Ser., 34(13), 173.
- [11]. A.L. Smith y J.R. Lowry. Long term durability of acrylic polyesters vs acrylic resins in glass reinforced constructions. 15th Annual conference of reinforced plastics. The Society of the Plastics Industry (1960).
- [12]. Hull, D. Materiales compuestos. Ed. Reverté. (2003).
- [13]. Griffith A.A., Philosophical Transactions, Series A; (1920), vol. 221, p163-198.
- [14]. Irwin G.R., Fracture Dynamics. Fracturing of Metals, American Society for Metals, Cleveland, (1948).

- [15]. Orowan E. Fracture and Stregth of Solids. Report of Progress in Physics; (1949), vol. 12.
- [16]. ASTM D5528-01, “Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites”, American Society for Testing and Materials, 2001.
- [17]. ASTM D6671M-04E1, “Standard Test Method for MIXED MODE I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites”, American Society for Testing and Materials, 2004.
- [18]. Davies, P., “Protocol for Interlaminar Fracture Testing no. 2 – Mode II (ENF)”, Protocols for Interlaminar Fracture testing of Composites, European Structural Integrity Society, 1992.
- [19]. Blackman B.R.K., Brunner A.J., Williams J.G. Mode II fracture testing of composites: a new look at an old problem. Engineering Fracture Mechanics; (2006), vol.73,pp 2443-2455.
- [20]. Vanderkley P.S., MSc Thesis. Texas A&M University; (1981).
- [21]. Russell A.J., Street K.N., Toughened Composites. ASTM STP 937; (1987).
- [22]. Brunner A.J., Blackman B.R.K., Williams J.G. Calculating a damage parameter and bridging stress from G_{Ic} delamination test on fibre composites. Composites Science and Tecnology; (2006), vol. 66, pp 785-795.
- [23]. Mathews M.J., Swanson S.R. Characterization of the interlaminar fracture toughness of a laminated carbon/epoxy composite. Composites Science and Technology; (2007), vol 67, pp 1489-1498.
- [24]. Stevanovic D., Jar P.Y. B., Kalyanasundaram S., Lowe A. On crack initiation conditions for mode I and mode II delamination testing of composite materials. Composite Science and Technology; (2000), vol 60, pp. 1879-1887.
- [25]. Todo M., Jar P.Y.B. Study of mode I interlaminar crack growth in DCB specimen of fibre reinforced composites. Composite Science and Technology; (1998), vol. 58, pp. 105-18.
- [26]. Davies P., Moore D.R. Glass/Nylon 66 composites: delamination resistance testing. Composites Science and Technology; (1990), vol. 38, pp. 211-27.

- [27]. Pereira A.B., de Morais A.B., de Moura M.F., Magalhaes A.G. Mode I interlaminar fracture of woven glass/epoxy multidirectional composites. *Composites: Part A*; (2005), vol 36, pp. 1119-1127.
- [28]. De Morais A.B., de Moura M.F., Marques A.T., de Castro P.T. Mode I interlaminar fracture of carbon/cross-ply composites. *Composites Science and Technology*; (2002), vol 62, pp. 679-686.
- [29]. Bannister M. Challenges for composites in the next millennium – a reinforcement perspective. *Compos Part A* 2001;32:90–910.
- [30]. Li G, Pourmohamadiam N, Cygan A, Peck J, Helms J, Pang S. Fast repair of laminated beams using UV-curing composites. *Compos Struct* 2003;60:73–81.
- [31]. Shi W, Ranby B. UV-curing composites based on modified unsaturated polyester. *J Appl Polym Sci* 1994;51:1129–39.
- [32]. Pang S, Li G, Jerro D, Peck JA. Fast joining of composite pipes using UV curing FRP composites. *Polym Compos* 2004;25(3):298–306.
- [33]. Peck JA, Li Q, Pang S, Stubblefield MA. Light intensity effect on UV-cured FRP coupled composite pipe joints. *Compos Struct* 2004;64:539–46.
- [34]. P. Compston, J. Schiemer, A. Cvetanovska. Mechanical properties and styrene emission levels of a UV-cured glass-fibre/vinylester composite. *Composite Structures* 86 (2008) pp. 22–26.
- [35]. Carlsson, L.A., Gillespie, J.W., Pipes, R.B., “On the analysis and design of the end notched flexure (ENF) specimen for mode-II testing”, *Journal of Composite Materials* 20 (6), pag. 594-604, 1986.
- [36]. Arridge, R.G.C. (1975), *Mechanics of Polymers*, Clarendon Press, Oxford.
- [37]. Gray, A.P (1972), *Perkin Elmer, TAAS 2*.
- [38]. Breman, W.P. (1978), *What is Tg?*, *Perkin Elmer, TAAS 7*.
- [39]. Widman, G. y Riesen, R. (1987), *Thermal Analysis*, Hiiching Verlag, Heidelberg.
- [40]. Galy, J., Sabrá, A. y Pascault, J.P. (1986), *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1514.

-
- [41]. Yang, Y.S. y Lee, L.J. (1988a), *Polymer*, 29, 1793.
- [42]. Lucas, J.C., Borrajo, J. y Williams, R.J.J. (1993), *Polymer*, 34, 3216.
- [42]. Fava, R.A. (1968), *Polymer*, 9, 137.
- [43]. Horie, K., Hiura, H., Souvada, M., Mita, I. y Kambe, H. (1970a), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 8, 1357.
- [44]. Horie, K., Mita, I. y Kambe, H. (1970b), *J. Polym. Sci. (A-1)*, 8, 2839.
- [45]. Barton, J.M. (1974), *J. Macromol. Sci., Chem.*, A8(1), 53.
- [46]. Flynn, J.H. (1974), *Thermochim. Acta*, 8, 69.
- [47]. Richardson, M.J. y Savil, N.G. (1975), *Polymer*, 16, 753.
- [48]. Prime, R.B. (1981) en Turi E.(ed), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, 532.
- [49]. Sesták, J. (1984), *Comprehensive Analytical Chemistry. Thermal Analysis. Thermophysical Properties of Solids, XII(D)*, Elsevier, Amsterdam.
- [50]. Wendlandt, W.W. y Gallagher, P.K. (1981) en Turi E.(ed), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, 3.
- [51]. Llórente, M.A. y Horta, A. (1991), *Técnicas de Caracterización de Polímeros*, UNED, Madrid.
- [52]. *Engineering materials handbook. Engineering plastics vol2.*