

# Evolución del comportamiento a tracción de composites poliéster y fibra de vidrio sometidos a degradación térmica y lumínica

F. Segovia\*, C. Ferrer\*, M.D. Salvador\*, A. Vicente\* y V. Amigó\*

**Resumen** Se han sometido diversos materiales compuestos a exposiciones prolongadas a temperatura moderadamente alta y a fuertes dosis de radiación solar. Se ha comprobado que todas las características mecánicas a tracción aumentan por efecto continuado de temperaturas moderadas, de acuerdo a un modelo exponencial creciente amortiguado. La exposición prolongada a la radiación solar produce un envejecimiento de todas las características a tracción. Éstas disminuyen según un modelo exponencial amortiguado. Las pérdidas son menores en compuestos con resinas ignífugas que con resinas normales. Los indicadores tenaces experimentan pérdidas más intensas que los indicadores resistentes.

**Palabras clave** Degradación. Envejecimiento. Compuestos. Tracción. Poliéster. Fibra de vidrio.

## Evolution of tensile behavior on polyester-glass fibre composites thermal and sunlight degraded

**Abstract** Composite materials have been subjected to moderate temperature and high sunlight doses of radiation for long periods of time. All tensile mechanical characteristics increase at moderately high temperature, in accordance with a damped increasing exponential model. Sunlight exposition yields ageing on all mechanical properties, in agreement with a damped decreasing exponential model. These mechanical properties losses in fire-resistant composites are less than standard resin composites ones. Toughness characteristics show losses stronger than strength ones.

**Keywords** Degradation. Ageing. Tensile. Composite. Polyester. Glass fibre.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de poliéster insaturado reforzados con fibra de vidrio (GFRP) vienen utilizándose cada vez con mayor frecuencia. Bajo peso, costo económico relativamente bajo, buena resistencia mecánica, buena resistencia frente a la corrosión y técnicas de procesado sencillas hacen que los GFRP se apliquen con éxito al sector del transporte terrestre y marítimo, y en la industria química. Reinhart<sup>[1]</sup> expone ampliamente los efectos degradantes de altas temperaturas sobre los compuestos de poliéster. Desde finales de los 80 se han intensificado los estudios sobre la durabilidad de estos materiales en diversos medios<sup>[2-7]</sup>. Los efectos de la radiación solar y de alta energía en polímeros no

reforzados son ampliamente conocidos<sup>[8-21]</sup>. Pero son escasos los estudios sobre envejecimiento lumínico en compuestos de poliéster-fibra de vidrio<sup>[22]</sup>.

Generalmente, los autores publican sus resultados experimentales pero no indican modelos matemáticos para su interpretación<sup>[23]</sup>. La originalidad del presente trabajo reside en establecer modelos empíricos sobre la evolución de las características mecánicas en compuestos expuestos a radiación solar y temperaturas moderadamente altas, evaluando el grado de deterioro y los indicadores más sensibles al fenómeno. La ventaja de modelizar nos permite conocer la evolución de las características mecánicas del compuesto durante su vida útil, incidiendo positivamente en el diseño bajo criterio de durabilidad.

(\*) Dept. Ing. Mecánica y Materiales. Universidad Politécnica. C°. de Vera s/n. 46022 Valencia (España).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales y ensayos

Se han seleccionado tres resinas de poliéster ortofáltico: Basf P5 de media reactividad, Basf P6 de alta reactividad, y Norsodyne S9260C de media reactividad y alta resistencia al fuego. Los compuestos laminados elaborados con estas resinas vendrán denominados, respectivamente, con las letras A, B e I. Las características mecánicas se consignan en la tabla I. El catalizador usado es peróxido de metiletilcetona PMEK, en dosis de 1,5 % respecto al volumen de resina. La dosis de acelerante octoato de cobalto fue 0,15 %.

Se han utilizado dos tipos de tejidos de fibra de vidrio E: tafetán de 300 g/m<sup>2</sup> y multiaxial 2D de 440 g/m<sup>2</sup>. Las fibras se disponen en las direcciones 0-90° en ambos tejidos. También se dispone de un tejido multiaxial 2D orientado a ±45° del mismo gramaje. Todos los compuestos laminados se fabricaron por moldeo de contacto a mano. La configuración de éstos se cita en la tabla II. Los laminados curaron a dos temperaturas diferentes: temperatura

ambiente, entre 16 °C y 18 °C, y en estufa, entre 40 °C y 50 °C. Todos ellos fueron desmoldeados a las 24 horas.

Las muestras se ensayaron a tracción de acuerdo a la norma ASTM D 3039-76 en una máquina universal de ensayos Instron modelo 4204. Las dimensiones de la probeta fueron: anchura 25 mm, longitud calibrada 130 mm, longitud total 200 mm. Velocidad de ensayo 1 mm/min. Las características determinadas son: módulo elástico E, resistencia a tracción RM, deformación a rotura % A y energía específica de rotura E<sub>TR</sub>, la que se calcula del área bajo la curva tensión-deformación.

### 2.2. Condiciones de envejecimiento

Se utilizaron lámparas de emisión ajustada al espectro solar para envejecimiento lumínico. Las muestras se situaron en el fondo de una cámara bajo la acción de tres focos de 300 W de potencia lumínica cada uno. Ello equivale a 170 mW/cm<sup>2</sup>. La zona de Valencia (39° 30' N, 0° 25' W) recibe 31 mW/cm<sup>2</sup> en un día promedio de 10 h que, se estimó equivaldrían, aproximadamente, a 1.000 h de ensayo igual a 1,64 años de tiempo real de exposición. Los tiempos de irradiación fueron 0, 500, 1.000, 1.500 y 7.000 h. La temperatura en el interior de la cámara fue 50 °C. Dicha temperatura fue la elegida para llevar a cabo el envejecimiento térmico, el que se realizó en una estufa con control de temperatura.

**Tabla I.** Propiedades mecánicas de las resinas

*Table I. Mechanical properties of resins*

Properties	Resina A (P5)	Resina B (P6)	Resina I (S9260C)
Resistencia a tracción (MPa)	80	65	47
Alargamiento a rotura (%)	2,0	2,0	0,8
Resistencia a flexión (MPa)	110	115	71
Módulo de flexión (MPa)	4.000	4.500	6.000
Resiliencia (kJ/m <sup>2</sup> )	14	20	8
Tª deflexión bajo carga (°C)	70	95	50

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Envejecimiento térmico

El laminado ignífugo IMC ha servido para determinar los efectos de una temperatura

**Tabla II.** Código denominador de los laminados

*Table II. Laminates nomenclature code*

Laminado	Configuración	Resina	Temperatura de curado	Tejido de refuerzo
AM	(0-90°) <sub>8</sub>	A	17	Multiaxial 2D
BM	(0-90°) <sub>8</sub>	B	17	Multiaxial 2D
AMC	(0-90°) <sub>8</sub>	A	40	Multiaxial 2D
BMC	(0-90°) <sub>8</sub>	B	42	Multiaxial 2D
AT	(0-90°) <sub>8</sub>	A	16	Tafetán
AX	(0-90°/±45°) <sub>4</sub>	A	18	Tafetán + Multiaxial 2D
IM	(0-90°/±45°) <sub>4</sub>	I	20	Multiaxial 2D
IMC	(0-90°/±45°) <sub>4</sub>	I	50	Multiaxial 2D

moderadamente alta, como es 50 °C. La figura 1 muestra la evolución de la energía específica de rotura con el tiempo de los laminados IMC e IM. El primero es expuesto a 50 °C mientras que el segundo es mantenido a 20 °C durante el mismo tiempo. % A, E y RM también registran comportamiento similar. Se comprueba que la energía específica de rotura, al igual que sucede con las otras tres características, aumenta con el tiempo, y que para temperaturas moderadamente altas no existe un efecto de envejecimiento térmico, contrariamente a lo establecido cuando las temperaturas de exposición son altas, superiores a su temperatura de deflexión bajo carga<sup>[1 y 24]</sup>. Dichos resultados se ajustan a un modelo exponencial creciente amortiguado, según la ecuación 1:

$$Y = \alpha - \beta e^{-kt} \quad (1)$$

en la que Y representa cualquiera de las características objeto del estudio, en este ejemplo la energía específica de rotura,  $\alpha$  el valor asintótico para tiempos prolongados de exposición,  $\beta$  es la diferencia entre el valor asintótico  $\alpha$  y el valor de Y a tiempo 0, k la constante de amortiguación y t el tiempo de exposición en horas a la temperatura en cuestión.

El modelo es consistente con el hecho conocido de la dificultad de una polimerización completa en las resinas termoestables y, muy particularmente<sup>[25,26]</sup>, en la de poliéster. No sólo se produce una polimerización más completa para temperaturas superiores de conversión de la resina, sino que además, se intensifica la calidad de la adherencia en-

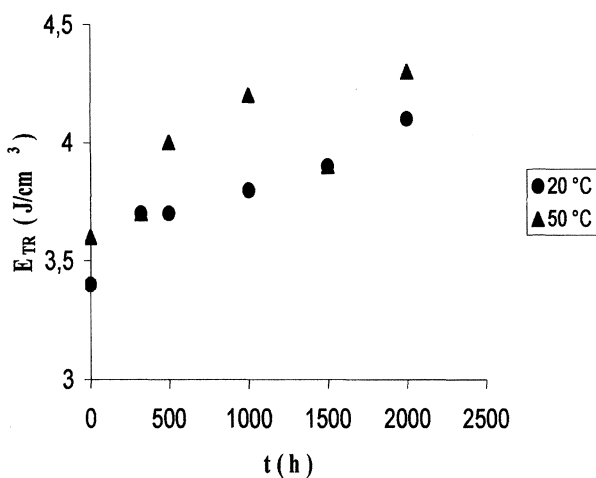


Figura 1. Energía específica de rotura frente al tiempo y temperatura de exposición.

Figure 1. Break Specific Energy against exposition time and temperature.

tre fibra y matriz. Se ha podido constatar que para el laminado IMC, las características dúctiles y tenaces, % A y E<sub>TR</sub>, se incrementan respectivamente 13 % y 22 %, mientras que las resistentes, E y RM, lo hacen en 6 % y 7 %. Esos incrementos se han calculado mediante la expresión  $100 \alpha/\alpha-\beta$ . El laminado IM, curado a 20 °C y mantenido a esa temperatura, alcanza índices algo menores: 6 % para módulo y resistencia a tracción, 11 % en el alargamiento hasta rotura y 17 % para la energía específica de rotura.

### 3.2. Envejecimiento lumínico

El resultado de la exposición lumínica en las cuatro propiedades derivadas del ensayo de tracción es muy similar. Observemos la figura 2, en la que se representa la resistencia a tracción RM frente al tiempo de irradiación en cámara para los laminados elaborados con las resinas de media y alta reactividad, A y B respectivamente. Se obtiene una disminución de la resistencia que se ajusta a un modelo exponencial amortiguado y decreciente según la ecuación:

$$Y = \alpha + \beta e^{-kt} \quad (2)$$

en la que Y representa cualquiera de las características objeto del estudio,  $\alpha$  el valor asintótico para tiempos prolongados de exposición,  $\beta$  es la diferencia entre el valor de Y a tiempo 0 y el valor asintótico  $\alpha$ , k la constante de amortiguación y t el tiempo de exposición en horas. El grado de deterioro es posible calcularlo mediante un índice de pérdidas definido como  $100 \beta/\alpha+\beta$ , como indica la tabla III.

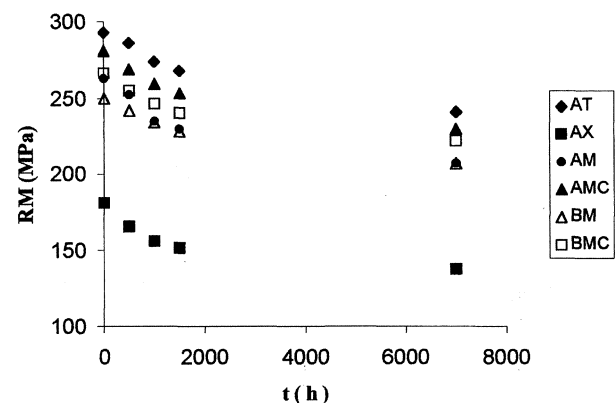


Figura 2. Resistencia a tracción frente al tiempo en laminados de resina no ignífuga.

Figure 2. Tensile strength against exposition time in non-fire resistant composites.

**Tabla III.** Características mecánicas e índice de pérdidas en %*Table III. Mechanical characteristics and loss index in %*

	E <sup>a</sup>			RM <sup>b</sup>			%A			E <sub>TR</sub> <sup>c</sup>		
	$\alpha+\beta$	$\alpha$	%	$\alpha+\beta$	$\alpha$	%	$\alpha+\beta$	$\alpha$	%	$\alpha+\beta$	$\alpha$	%
AM	15,9	12,9	19	258	207	20	4,0	3,0	25	6,4	3,4	47
BM	15,2	12,6	17	249	207	17	4,5	3,0	33	7,1	3,7	48
AMC	16,8	13,9	17	277	230	17	4,5	3,6	20	7,8	5,0	36
BMC	15,9	13,1	18	262	222	15	4,8	3,7	23	8,1	5,0	38
AT	17,2	14,0	19	293	230	18	3,4	2,3	32	6,3	3,5	56
AX	13,0	10,5	19	171	137	20	3,1	2,5	19	3,3	1,9	42
IMC	12,7	12,3	3	163	157	4	4,1	3,7	10	4,0	3,5	12

(a) Módulo en GPa, (b) resistencia en MPa, (c) energía específica en J/cm<sup>3</sup>

Las pérdidas de características mecánicas por irradiación lumínica UVV se entienden bajo la acción de un mecanismo de fotooxidación sobre la matriz polimérica<sup>[21,27-31]</sup>, los alquenos y estireno bloqueados<sup>[16]</sup> o el peróxido libre no reaccionado<sup>[29]</sup>. Wiles<sup>[32 y 33]</sup> sugiere la posibilidad de un mecanismo mixto de oxidación térmica y fotolítica. En nuestro caso, el mecanismo dominante es fotolumínico ya que un envejecimiento térmico produciría resultados como los hallados para los compuestos ignífugos o pérdidas de mucha mayor cuantía<sup>[24]</sup>.

Un análisis de la tabla III nos indica que el deterioro es relevante en los indicadores resistentes, 15 % -20 % en la resistencia y 17 % -19 % en módulo, pero significativamente inferior al habido en los indicadores tenaces, del 19 % al 32 % en alargamiento, y del 36 % al 56 % en la energía específica de rotura. El envejecimiento por la acción de rayos ultravioleta y visible incide fundamentalmente en los aspectos tenaces, en el debilitamiento de la interface fibra-matriz y en la predisposición al fallo adhesivo de ésta frente a concentradores de tensiones. En los compuestos ignífugos, la opacidad de la resina reduce el deterioro a la primera capa de fibra y resina, por lo que las pérdidas son más moderadas, 3 % -4 % para los indicadores resistentes y 10 % -12 % para los tenaces.

#### 4. CONCLUSIONES

Del presente trabajo cabe concluir que a temperaturas moderadamente altas, los compuestos de poliéster fibra de vidrio no envejecen, sino que incrementan sus características mecánicas, sobre todo

las tenaces, de acuerdo a un modelo exponencial amortiguado.

La radiación del espectro solar hace que todas las características mecánicas evolucionen con el tiempo de exposición de acuerdo a un modelo exponencial, decreciente y amortiguado. La exposición a este tipo de fuentes produce mermas mayores en los indicadores tenaces que en los resistentes. Los compuestos con resina ignífuga experimentan menor grado de deterioro que los de resina convencional sin esta clase de cargas.

#### REFERENCIAS

- [1] T.J. REINHART. *Composites. Engineered materials handbook*, ASM International, 1ª Ed, Metals Park, (USA), 1988.
- [2] G.S. SPRINGER, B.A. SANDERS y R.W. TUNG, *J. Compos. Mater.* 14 (1980) 213-233.
- [3] Ph. CASTAING, L. LEMOINE y N. TSOUVALIS, *Proc. ICCM-9, vol. 5*, Madrid (España), 1993, A. Miravete (Ed.), Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, Inglaterra, 1993, pp 577-584.
- [4] D. CHOQUEUSE, P. DAVIS, F. MAZÉAS y R. BAIZEAU, *Ageing of composites in water*. ASTM Ed., STP 1302, Philadelphia (USA), 1997.
- [5] B.R. BOGNER, *Composites 3* (1991) 69-73.
- [6] S. SOMIYA y T. MORISHITA, *Proc. ICCM-9, vol. 5*, Madrid (España), 1993, A. Miravete (Ed.), Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, Inglaterra, 1993, pp.554-561.
- [7] A. MCINALLY, Tesis Doctoral, The properties and applications of a new epoxy-vinyl-ester resin for corrosion resistant applications. University of Witwatersrand, Johannesburg, RSA, 1995.
- [8] M. DOLE, *The radiation chemistry of macromolecules*, vol. I. Ed Academic Press, 1972.

- [9] J.T. MORGAN y G.B. STAPLETON, *Gas Evolution from plastic materials by high energy radiation*. Rutherford Laboratory Internal Report, RL 74-021, 1974.
- [10] D. EVANS y J.T. MORGAN, *A review of the effects of ionizing radiation on plastic materials at low temperatures*. Adv. Cry. Eng. 28, Plenum Publishing Corporation 1982.
- [11] C.K. CHANG y E. CAMARATOS, NASA CR 3618. Whashington, 1982.
- [12] A. DAVIS y D. SIMS. *Weathering of polymers*. Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
- [13] N.J. SIMON. *A review of irradiation effects on organic-matrix insulation*. US Department of Commerce. National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, NISTIR 3999, 1993.
- [14] D. EVANS y M.A. CROOK, *Met. Res. Soc. Bul.*, Londres 22-4 (1997) 36-40.
- [15] D. EVANS, R.P. REED y C.S. HAZELTON, *Cry.* 35 (1995) 755-757.
- [16] K.A. SCOTT y K.T. PAUL, *Composites* 5 (1974) 201.
- [17] J.L. COTTER y M.G. HOCKNEY, *The weathering of plastics and rubbers*. PRI Symposium, June 1976.
- [18] P. DELPRAT y J.L. GARDETTE, *Polymer*, 34 (5) (1993) 903-937.
- [19] P. MUSTO, W. KARASAZ y J. MACKNIGHT, *Polymer* 34 (14) (1993) 2934-2945.
- [20] S.M. CHUA y P.J. HENDERSON, *Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 1379-1380.
- [21] F. CARRASCO, J. ARNAU y P. PAGES, *Composites* 2(1993) 46-52.
- [22] D. SHOLTZ, *Kunst.* 68 (1978) 556.
- [23] R. BOUKHILI, L. CHAMPOUX y S. MARTIN, *Durability Analysis of Composite Systems*, Balkema Ed., Rotterdam (Holanda), 1996.
- [24] F. SEGOVIA, M.D. SALVADOR, V. AMIGÓ y C. BLOEM, *Recent Developments in Durability Analysis of Composite Systems*, Balkema Ed., Rotterdam (Holanda), 1999.
- [25] E. GIL, *Actas XIII Jornadas de materiales compuestos/plásticos reforzados*, Barcelona (España), 1996, Ed. Servei de Publicacions Centre Català del Plàstic, conf. nº 3.
- [26] S.B. LIU, J.L. LIU y T.L. YU. *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 1165-1177.
- [27] J.L. BOLLAND, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 3 (1949) 1.
- [28] K.P. GHIGGINO, R. WRIGHT y D. PHILLIPS, *J. Appl. Polym. Sci. (Phys. Part)* 16 (1978) 1499.
- [29] G. GENSKENS, D. BAAYENS-VOLANT, G. DELAUMOIS, Q. IN-VINH, W. PIRET y C. DAVID, *Eur. Polym. J.* 14 (1978) 291.
- [30] V.S. PUDOV, A.L. BUCHACHENKO y K. USPEKHI, *Russ. Chem. Rev.* 39 (1970) 70.
- [31] M.S. NABIL y A.L. SAMIR, *J. Appl. Polym.* 55 (1992) 47-54.
- [32] B.M. WILES y M. DAY, *J. Appl. Polym. Sci.* 1 (1972) 175.
- [33] B.M. WILES y M. DAY, *J. Appl. Polym. Sci.* 1 (1972) 191.