

**AUMENTO DE TENACIDAD EN RESINAS
USADAS PARA FABRICAR ASPAS DE MOLINOS EÓLICOS
INCORPORANDO MICROPARTÍCULAS REACTIVAS**

Fayó, Pablo

Director: Rodríguez, Exequiel

Codirectora: Álvarez, Vera



Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería
Diciembre 2010



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen

Actualmente existe un gran interés mundial en producir energías limpias y renovables tales como la energía eólica, frente a los graves problemas de contaminación y la creciente demanda energética.

Este proyecto busca perfeccionar el procesamiento de las aspas de los molinos eólicos, mejorando los materiales con que se construyen los moldes utilizados en su fabricación. Las aspas son fabricadas mediante la técnica de infusión por vacío, sobre moldes de resinas viniléster, reforzadas con fibras de vidrio. Dichos moldes deben permitir el procesamiento de un gran número de aspas sin figurarse, y soportar los impactos propios del manipuleo y la implementación de los sistemas de infusión. Todo esto hace que aumentar la tenacidad de dichas resinas cobre vital importancia.

Para mejorar la tenacidad se ha desarrollado una nueva estrategia que consiste en el agregado de partículas reactivas pre-polimerizadas de la misma resina. Las micropartículas son obtenidas por moldeo de placas, molienda y tamizado, formando parte de la materia prima en el moldeo de nuevas placas.

A través del control tanto del contenido de estireno como del grado de curado y del tamaño de las micropartículas de resina viniléster, se logra una microestructura de zonas más duras, que desvía las fisuras consumiendo más energía.

Durante el desarrollo del trabajo se perfeccionó la técnica de obtención de las micropartículas reactivas y se midió su efecto en las propiedades mecánicas respecto a la resina virgen, variando el porcentaje en peso de micropartículas agregado, así como el contenido de estireno.

A partir del análisis de los resultados obtenidos, se encontró que el agregado de 20% de micropartículas reactivas al sistema inicial, logra incrementar el factor crítico de intensidad de tensiones (K_{1c}) en un 50% sin alterar significativamente las propiedades mecánicas de la resina virgen.

Objetivos generales del Proyecto

1. Aportar al conocimiento científico en temas relacionados con la utilización de resinas termorrígidas en aplicaciones industriales.
2. Conseguir una mejora en la tenacidad de resinas viniléster utilizando técnicas innovadoras y evitando la disminución de otras propiedades.

Objetivos específicos del Proyecto

1. Caracterizar la resina viniléster estudiando la evolución de su ciclo de curado para diferentes formulaciones iniciales del sistema catalítico.
2. Obtener y caracterizar en el laboratorio, micropartículas de resina viniléster con conversión y tamaño de partículas controlados.
3. Conocer el efecto del agregado de diferentes porcentajes de micropartículas reactivas, sobre la microestructura de la resina viniléster.
4. Analizar el efecto de otros parámetros como la cantidad de estireno y los tiempos y temperaturas de curado sobre la microestructura de la resina viniléster.
5. Evaluar el efecto del agregado de distintas cantidades de micropartículas sobre la tenacidad a la fractura y la resistencia al impacto de las resinas viniléster.

INDICE

CAPITULO 01 - INTRODUCCIÓN - Conceptos Teóricos

1.1- Energías limpias – Introducción.....	02
1.2- Resinas termorrígidas.....	06
1.3- Técnicas de procesamiento.....	14
“Seeman’s Composites Resin Infusion Molding Process” (SCRIMP)	18
1.4- Propiedades mecánicas de polímeros: Tenacidad a la fractura.....	22
Deformación por corte - “Shear Yielding”	23
Deformación por crazes - “Crazing”	24
1.5- Técnicas de aumento de la tenacidad en polímeros.....	27
1. Modificación de monómeros de partida.....	27
2. Microfisuración.....	27
3. Polímeros hiper-ramificados y dendríticos.....	27
4. Refuerzos mediante segundas fases.....	28
5. Compuestos con micropartículas reactivas entrecruzadas.....	29
1.6- Mecanismos de aumento de tenacidad en polímeros.....	31
1. Múltiple Crazing.....	31
2. Cadencia por Cizalla.....	32
3. Cavitación o Despegue de Partículas.....	32
4. Anclaje-Arqueo de la Grieta o “Crack Pinning”	33
5. Deflexión de Fisuras o “Crack Deflection”	34
1.7- Influencia de la microestructura de resinas VE sobre las propiedades.....	35

CAPITULO 02 - OBTENCION DE PLACAS Y MICROPARTÍCULAS

2.1- Obtención de “Placas”.....	38
Materias primas y catalizadores.....	38
Procedimiento experimental.....	39
Curado en baño de aceite.....	40
2.2- Obtención de “Micropartículas Reactivas”	41
Molienda de Placas.....	41
Secado del polvo en estufa.....	42
Análisis de las micropartículas por microscopía.....	42

CAPITULO 03 - PROPIEDADES MECÁNICAS DE RESINAS VINILÉSTER

3.1- Ventajas e inconvenientes en el uso de resinas termorrígidas.....	44
3.2- Efecto del tiempo de curado.....	44
3.3- Efecto del porcentaje de estireno.....	46

CAPITULO 04 - EFECTOS DE LA INCORPORACIÓN DE MICROPARTÍCULAS

4.1- Moldeado de “Placas con Micropartículas Reactivas”	51
4.2- Efectos del agregado de las micropartículas.....	52
1.- Efectos sobre la contracción volumétrica.....	52
<i>A - Medición de la densidad de sólidos – Picnometría.....</i>	<i>52</i>
<i>B - Medición de la densidad de sólidos – Flotación y Hundimiento.....</i>	<i>52</i>
2.- Efectos sobre las propiedades mecánicas.....	53
<i>A - Resistencia al Impacto - Ensayo Izod.....</i>	<i>53</i>
<i>B - Resistencia al Impacto - Ensayo Dardo.....</i>	<i>54</i>
<i>C - Tenacidad a la Fractura - Ensayo Fractura K_{1C}.....</i>	<i>60</i>
3.- Efectos sobre la microestructura – Micrografía SEM.....	62

CAPITULO 05 - CONCLUSIONES

Referencias.....	69
-------------------------	-----------

Capítulo 01

Introducción

Conceptos Teóricos

En el comienzo de este capítulo se explican algunas de las motivaciones que impulsan nuevas formas de procesar los materiales utilizados en la fabricación de aspas de molinos eólicos.

Se justifica la elección de la resina viniléster para esta aplicación de acuerdo a su caracterización tanto fisico-química como comercial. Se explican las técnicas de procesamiento que se utilizan actualmente para procesar materiales compuestos, y en particular la técnica utilizada para la fabricación de aspas.

Finalmente, se realiza una descripción de los mecanismos para mejorar la tenacidad de los polímeros, mostrando como a través de una novedosa técnica se logra modificar la microestructura de la resina, aumentando la tenacidad sin disminuir otras propiedades.

1.1 - Energías Limpias – Introducción

Actualmente existe un gran interés mundial en producir energías limpias y renovables, frente a los graves problemas de contaminación y la creciente demanda energética.

La energía eólica es una de muchas energías limpias y la eficacia de un aerogenerador no está determinada solo por las características del viento que utiliza, es por eso que existen mas de 30 diferentes modelos de aspas que se desarrollan en función del lugar de emplazamiento ya que deben adaptarse a zonas con viento alto o bajo, así como a condiciones climáticas extremas en zonas árticas, desérticas o en plataformas offshore, donde el agresivo ambiente marino y la necesidad de un mantenimiento mínimo imponen exigencias extremas. Otro factor importante para evaluar la eficiencia de un aerogenerador es la velocidad del viento. A mayores velocidades de los vientos, aumenta la generación eólica disponible, sin embargo, hay que tener en cuenta los esfuerzos que deben soportar estas megaestructuras, y mantener las solicitaciones siempre dentro de los límites de trabajo a fin de no sobrecargar el diseño.

En la actualidad, la industria eólica está en pleno desarrollo, utilizando materiales y tecnologías de última generación en la construcción de aerogeneradores, los cuales son capaces de alcanzar una potencia nominal de 2 MW/h, con un diámetro de aspas de 80 metros y una altura de eje que puede alcanzar los 120 metros. Sin embargo no se dispone de una técnica de fácil uso, versátil, abierta y probada que permita optimizar la fabricación de aspas eólicas, por lo que los fabricantes tienen que recurrir a la experiencia previa en piezas de dimensiones similares para llegar a un diseño de molde concreto que permita la posterior fabricación de las aspas.

Energía eólica y su relación con el medioambiente

- La creación de parques eólicos no implica movimientos de terrenos, ni arrastre de sedimentos, tampoco provoca alteración de cauces de agua, ni contaminación por partículas estériles o radiactivas.
- Esta forma de generar energía no necesita de la metalurgia ni de transformación de combustibles, lo que significa que no hay grandes consumos de energía, ni residuos radiactivos, ni mareas negras, ni contaminación del aire en las refinerías, ni explosiones de gas, ni agentes químicos agresivos.
- No hay combustión ni fusión de combustibles, evitándose accidentes nucleares, así como “vertidos controlados” de productos radiactivos, emisiones a la

atmósfera de CO₂ y otros gases de efecto invernadero, generadores de cambios climáticos globales, contaminantes ácidos, gases tóxicos y polución térmica.

- No se generan residuos por lo que no hay escombreras, ni residuos radiactivos que perjudicarán a las generaciones futuras.

Energía eólica y su relación con la sociedad

- La Energía Eólica proporciona muchos mas puestos de trabajo por teravatio/hora producido al año (TW.h/año) que cualquier otra fuente de energía: 542 la eólica, sobre 100 de la nuclear, 116 del carbón, etc. (Worldwatch Institute, 1990).
- El impacto de la energía eólica sobre la salud pública es muchísimo menor que el de fuentes energéticas convencionales como la nuclear, el carbón, o el petróleo, cuyos efectos nocivos son sobradamente conocidos.
- El desarrollo de la Energía Eólica es compatible con otras actividades humanas debido a su escasa ocupación real del terreno, además de las posibilidades que brindan los modernos parques eólicos offshore.
- Una vez en funcionamiento un parque eólico, queda excluida toda posibilidad de alteraciones en la calidad del aire, ya que no se producen emisiones contaminantes a la atmósfera. Los únicos perjuicios sobre este elemento del medio natural lo constituyen los ruidos mecánicos y aerodinámicos de la máquina, y la generación de sombras, que varía anual y diariamente. Aunque debe tenerse presente que las distancias a que se encuentran las áreas pobladas más próximas, y el grado de aceptación de la población por este tipo de obras son dos factores importantes que minimizan considerablemente esta clase de impactos.¹⁻²⁻

Potencial de energía eólica en Argentina

La región Patagónica presenta uno de los mayores potenciales eólicos del planeta gracias a la dirección, constancia y velocidad del viento. Para muchos especialistas, el viento patagónico es el de mejor calidad en todo el mundo, sólo se encuentran vientos de energía equivalente en algunas islas del Mar del Norte y del Pacífico Norte, o en instalaciones "off shore".

En Argentina existen 15 parques eólicos operando y abasteciendo a redes locales de usuarios y distribuyendo los excedentes a la red eléctrica. En la mayoría de los casos, son cooperativas para las cuales el precio de venta a sus clientes, de alrededor de 7,5 centavos US\$/kWh, supera al costo de generación propio, que es alrededor de 6,7 centavos US\$/kWh.

¹ Fuente: Asociación Argentina de Energía Eólica AAEE; Proyecto presentado a la Unión Industrial Argentina (2008)
http://www.argentinaeolica.org.ar/portal/index.php?option=com_content&task=view&id=251&Itemid=1

² Fuente: Greenpeace España; Planteamiento sobre la Energía Eólica (2005);
<http://www.greenpeace.org/raw/content/espana/reports/energ-a-e-lica-terrestre-plan.pdf>

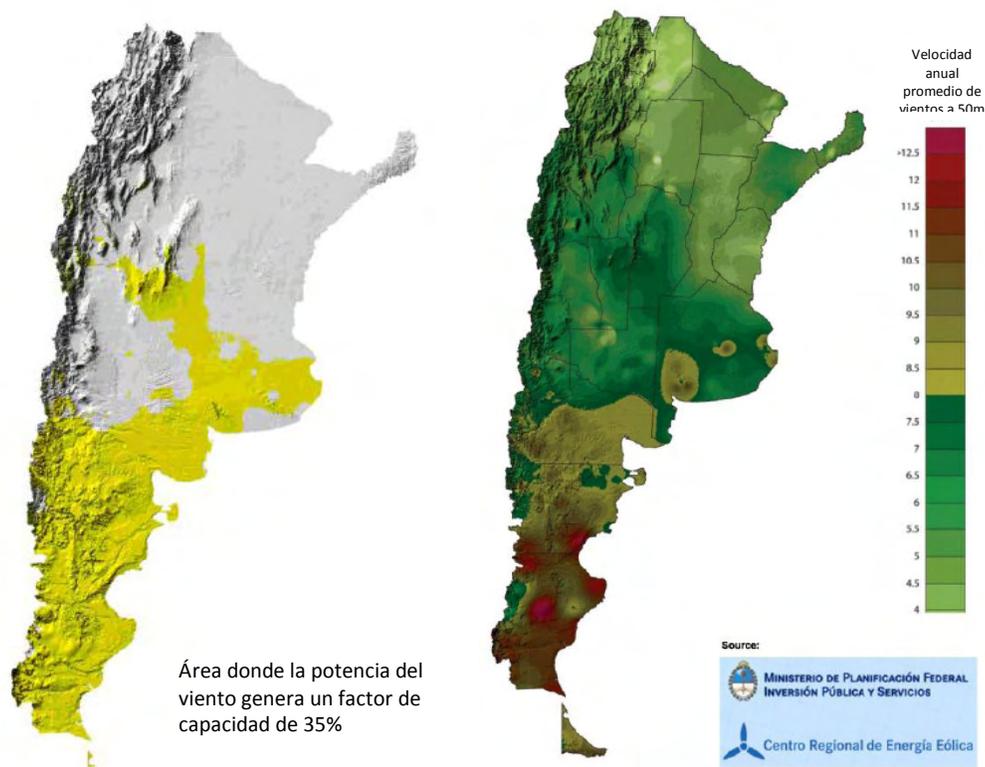


Figura 1: mapas de vientos favorables para la implementación de aerogeneradores

Producción de aerogeneradores

Los fabricantes más importantes del mercado de turbinas eoloeléctricas VESTAS, ENERCON, GAMESA; SUZLON y GOLDING, entre otros, han firmado acuerdos durante los últimos años en Argentina con proveedores locales de componentes, tal como es requerido por el programa de Generación de Energía Renovable GENREN, llevado adelante por la empresa estatal Enarsa.

Por otra parte, la industria local Argentina tiene tres desarrolladores de aerogeneradores de potencia. Las tres empresas eólicas son IMPSA, NRG Patagonia e INVAP. IMPSA, empresa de proyección mundial reconocida desde hace muchos años por sus turbinas hidráulicas y por sus grúas para contenedores, ya tiene producción local de turbinas eólicas de capacidades superiores al megavatio, de diseño propio, contando con la homologación internacional requerida.

Descripción y problemas constructivos de los moldes para fabricar aspas por infusión

Es importante perfeccionar el procesamiento de las aspas de los molinos eólicos, a partir de mejoras desde los materiales de partida. Las aspas son fabricadas por infusión por vacío sobre moldes de resinas viniléster reforzados con fibras de vidrio. Dichos moldes deben permitir procesar un gran número de aspas sin fisurarse y soportar los impactos propios del manipuleo y los sistemas de infusión. Es por esto que es muy importante aumentar la tenacidad de dichas resinas.



Figura 2: moldes para producir aspas de molinos eólicos bajo la técnica de SCRIMP

1.2 - Resinas termorrígidas

Existen diferentes variables a tener en cuenta al momento de seleccionar una resina termorrígida que se adapte a las aplicaciones deseadas. El estudio de las propiedades químicas, mecánicas y térmicas de las resinas, es fundamental junto con factores como el costo y la adaptación a la función para la cual son seleccionadas.

Distintas alternativas como resinas viniléster, poliéster o epoxi son posibles dentro de un abanico de propiedades, y de posibilidades tecnológicas, ya que en muchos casos existen variables de procesamiento que limitan significativamente la selección. En este sentido, la combinación de propiedades térmicas y mecánicas hace de las resinas viniléster (VE) una alternativa ampliamente elegida en los desarrollos de materiales compuestos, aplicados a diferentes áreas como la biomedicina, la industria química, naval, automovilística, aeroespacial o militar.⁰³⁻⁰⁴⁻⁰⁵

Propiedades de Resinas Termorrígidas ⁰⁶			
	Viniléster	Poliéster	Epoxi
E – Módulo de Young (Gpa)	2,9 – 3,4	2,0 – 4,4	2,8 – 4.2
ν - Módulo de Poisson	0,41	0.38	0.34
σ_r – Tensión de rotura (Mpa)	83	40 – 90	55 – 130
K_{Ic} (Mpa.m ^{1/2})	0,4 – 0,6	----	0,3 – 0,5
ϵ – Elongación a la ruptura (%)	7	2	2
σ_L – Limite elástico a flexión (Mpa)	148	60 – 160	125
δ – Densidad (g/cm ³)	1,0 – 1,3	1,1 – 1,5	1,2 – 1,3
Costo (\$/Kg)	2,6 – 4,4	1,1 – 2,2	3,0 – 30

Tabla 1: esquema comparativo de las tres resinas mas utilizadas en materiales compuestos

Para la selección de la resina es necesario tener en cuenta la relación propiedades/costo de cada una de ellas. De esta manera se debe seleccionar el material más conveniente, considerando tanto las propiedades más significativas, como el costo del mismo. La tabla 1 muestra valores característicos para las resinas viniléster, poliéster y epoxi.

⁰³ Li, H. Tesis Doctoral: Síntesis, Caracterization and Properties of Vinyl Ester Matriz Resins; Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998

⁰⁴ Dua, McCullough, and G. R. Palmese (1999), Polymer Composites, vol 20, nro 3 379-391

⁰⁵ Martin, JS, Laza, JM, Morra´s, ML, Rodríguez M, León LM (2000), Polymer vol41 4203-4211

⁰⁶ Stocchi A.; Tesis Doctoral 2009 "Comportamiento Mecánico y Fractura de Compuestos de Matriz Polimérica Basados en Recursos Renovables"

Las resinas VE se obtienen a partir de reacciones de resinas epoxi frente a ácidos carboxílicos, comúnmente acrílico o metacrílico.⁰⁷⁻⁰⁸ Las mismas fueron lanzadas al mercado hacia 1960 y en su forma comercial se presentan como un monómero viniléster disuelto en un solvente que comúnmente es estireno (St).

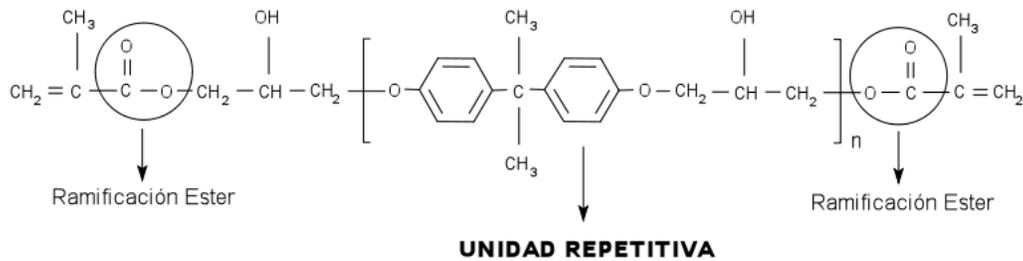


Figura 3: esquema de monómero viniléster y sus ramificaciones

Las unidades repetitivas viniléster son responsables de la ramificación y del entrecruzamiento para formar redes tridimensionales durante la reacción de curado. La estructura de las resinas viniléster es la responsable de las excelentes propiedades, ya que la presencia de anillos aromáticos confiere muy buenas propiedades mecánicas y de resistencia a altas temperaturas, mientras que las uniones tipo “éter” brindan un gran aporte a la estabilidad química. Además, la presencia de grupos “éster” y de insaturaciones en los extremos de las cadenas, confieren elevada reactividad debido a los dobles enlaces⁰⁹ permitiendo eficientes ciclos de curado, y una gran resistencia a la corrosión por hidrólisis, al limitarse la cantidad de finales de cadena dentro de la red entrecruzada.⁰¹⁰⁻⁰¹¹ Este hecho que no ocurre en las resinas poliéster, donde las insaturaciones se encuentran distribuidas a lo largo de la cadena.

Los monómeros VE se encuentran disueltos en St, el cual actúa como extensor de las cadenas lineales entre puntos de entrecruzamiento ya que solo posee un grupo reactivo en su estructura. El St es miscible en todo el rango de composiciones con las resinas VE, y por lo tanto es posible obtener diferentes copolímeros con propiedades variables según el porcentaje inicial de ambos homopolímeros.

⁰⁷ Patel, B.A.; Pachha, R.R.; Thakkar, J.R.; Patel, R.D. *Macromolecular Reports* 1995, A31, 145.

⁰⁸ Young, R.E. En *Unsaturated Polyester Technology*; Bruins, P.E. Ed.; Gordon and Breach: New York, 1976

⁰⁹ Li, H.; Sun X.; Lee, L.J. *Polym Eng Sci* 1999, 39, 646.

¹⁰ Mortaigne, B.; Feltz, B.; Lauren, P.; *J. Appl. Polym Sci* 1997, 66, 1703-1714

¹¹ Cao, X.; James Lee, L.; *J. Appl. Polym Sci* 2003, 90, 1486-1496.

Debido a que la principal aplicación de esta resina es en materiales compuestos, el St es responsable de mantener suficientemente baja la viscosidad del sistema para favorecer el procesamiento, ya sea mejorando el mojado de las fibras utilizadas como refuerzo, minimizando el contenido de burbujas al mejorar el flujo de resina o disminuyendo las presiones de trabajo.⁰¹² Sin embargo, la formulación porcentual inicial de cada homopolímero es la que determina el tipo de estructura que se formará luego de la reacción de curado, ya que la densidad de entrecruzamientos disminuirá a medida que se incrementa la proporción de St en la mezcla, formando redes cada vez mas abiertas con menores propiedades mecánicas.¹³⁻¹⁴

La composición inicial seleccionada es entonces un compromiso entre permitir un buen procesamiento, y minimizar la pérdida de propiedades en el material luego del curado. En ese sentido se producen usualmente resinas comerciales con un 40-45% P/P de St, ya que de esta forma se consiguen valores de viscosidad que se encuentran dentro de los rangos necesarios para un procesamiento eficiente.

Como se indicó anteriormente, la resina VE es una mezcla del oligómero viniléster, disuelto en estireno como solvente para facilitar el procesamiento y el ciclo de curado,¹⁵ por lo tanto el peso molecular del oligómero utilizado y el porcentaje de St que contenga la mezcla inicial, permiten obtener un amplio rango de propiedades tanto térmicas como mecánicas. La cantidad mínima de St en la mezcla está limitada por la necesidad de conseguir una viscosidad baja, que asegure el flujo durante el procesamiento y un buen mojado de las fibras en materiales compuestos.

La reacción de curado que se produce en este sistema es una copolimerización por radicales libres y comienza con la descomposición térmica o fotoquímica de un iniciador, seleccionado según el tipo de resina VE, del procesamiento de la misma y de las propiedades esperadas de acuerdo a la cinética que brinda el sistema catalítico inicial. Los iniciadores mas utilizados son el peróxido de benzoílo, peróxido de metiletilcetona, e hidroperóxido de cumeno⁰⁸. La descomposición de estos iniciadores se produce generalmente a elevadas temperaturas, por lo que comúnmente son

¹² Selley, J.; Encyclopédia of Polymer Science and Engineering, Vol 12, 2nd Edit.

Mark Bikales Overberger-Menges, Jhon Wiley and Sons, Inc. New York.

¹³ Bellenger, V.; Verdu, J.; Ganem, M.; Mortaigne, B. Polym Compos 1994, 2, 9.

¹⁴ Li, H.; Burts, E.; Bears, K; Ji, Q.; Lesko, J; Dillard, D.A.; Riffle, J.S.; Puckett, P.M. J. Compos Mater 2000, 34,1512

¹⁵ Zawke, SH. Handbook of Thermosetting Resins; Goodman, SH. Ed.; Noyes Publications N Jersey 1986

utilizados catalizadores como las aminas terciarias, o las sales metálicas de Cobalto o Magnesio, que incrementan la velocidad de descomposición del iniciador a bajas temperaturas.

La siguiente etapa es la de propagación, en donde se forma el copolímero. En esta etapa hay un gran número de radicales provenientes de la descomposición del iniciador, los cuales se adicionan a las instauraciones en los extremos de las cadenas de resina VE, responsables del entrecruzamiento, y en la instauración del monómero St que actúa como extensor de cadenas.

De esta manera los radicales libres generados por el iniciador, pueden generar enlaces VE-VE, St-St y los enlaces cruzados St-VE y VE-St. De esta forma dan lugar a la formación de grandes cadenas de copolímero formadas por $10^2 - 10^6$ unidades monoméricas adicionadas, ya que los radicales liberados experimentan muchísimas etapas de propagación antes de alcanzar la reacción de terminación.¹⁶

Simultáneamente en la región cercana al sitio de generación de un radical activo, los nuevos copolímeros forman macromoléculas de alto peso molecular, las cuales están densamente entrecruzadas y cicladas. Estas heterogeneidades conocidas como microgeles, se forman por reacciones de los grupos insaturados que hay en los extremos de cadenas pendientes de los copolímeros. Aparecen así dos dominios con diferentes propiedades, un dominio irregular formado por microgeles y una región fluida formada por monómeros y copolímeros sueltos.¹⁷

Estos microgeles incrementan su diámetro a medida que avanza la reacción, y debido a sus instauraciones periféricas son capaces de formar agregados o aglomerados,¹⁸⁻¹⁹⁻²⁰ que a su vez continúan creciendo hasta que se alcanza el punto de gel del sistema, el cual es ahora completamente entrecruzado y no presenta regiones fluidas, alcanzando una viscosidad infinita.

¹⁶ Pascault, JP; Sautereau, H; Verdu, J; Williams, RJJ; Thermosettings Polymers; Marcel Dekker, Inc New York 2002

¹⁷ Guo, Z.; Sautereau, H.; Kranbuehl, DE; D.E. Macromolecules 2005, 38, 7992

¹⁸ Solomon, DH.; Pille, L.; Macromol Chem Phys 1994, 195, 2477

¹⁹ Dusek, K.; Polym Gel Networks 1996, 04, 383

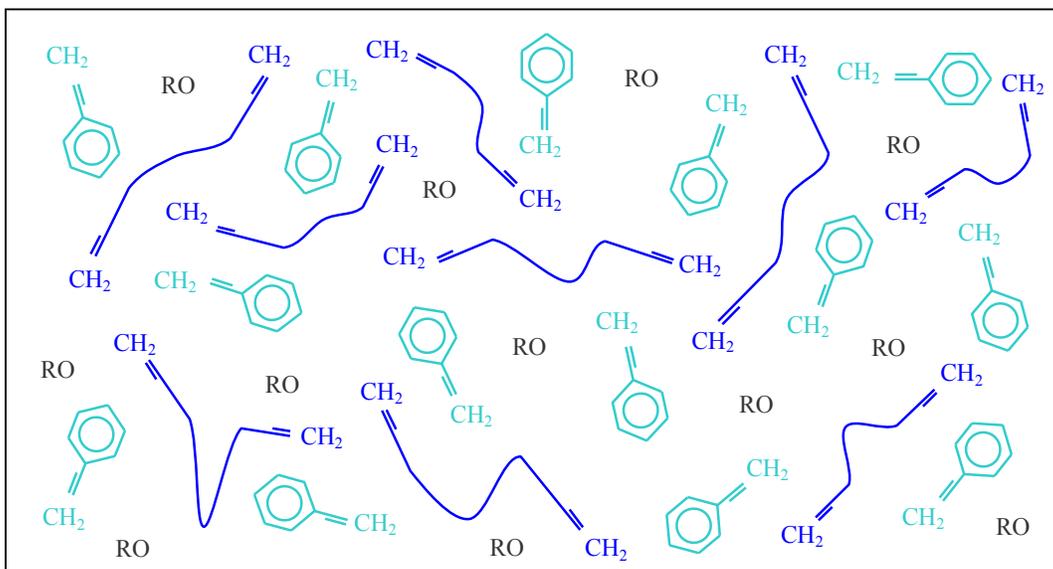
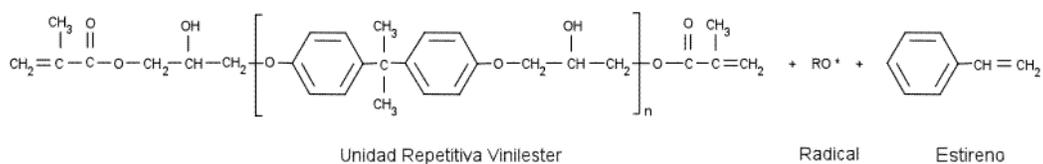
²⁰ Dusek, K.; Ang Makromol Chem 1996, 240, 01

En las resinas VE esta transición ocurre a conversiones muy bajas, cercanas al 10%.²¹⁻²²

La reacción química pasa a estar controlada difusionalmente ya que el nuevo sistema formado por la fracción Gel entrecruzada e hinchada por moléculas de comonómeros y pequeñas cadenas de copolímero que forman la fracción sol, presenta grandes restricciones difusionales debido a la reducción de la movilidad de los centros reactivos restringidos por su entorno.²³⁻²⁴

A continuación se muestra un esquema de las etapas de entrecruzamiento

REACTIVOS Y SISTEMA CATALITICO



El aumento de la concentración de radicales libres y la presencia de pequeños monómeros de St, que reaccionan en los alrededores de los microgeles, son las causas de que el avance de la reacción este controlado por estas reacciones químicas y no por las restricciones difusionales.

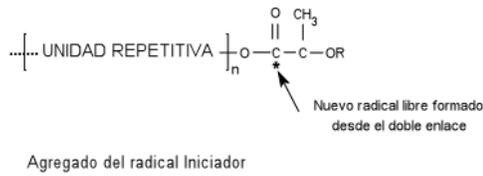
²¹ Jost, N.; Tesis Doctoral: Vernetzung und Chemorheologie von Durometen mit Hybrider und Interpenetrierender Struktur; Band 43, Technische Universität Kaiserslautern, 2004

²² Rey, L.; Galy, J.; Sautereau, H; Macromolecules 2000, 33, 6780

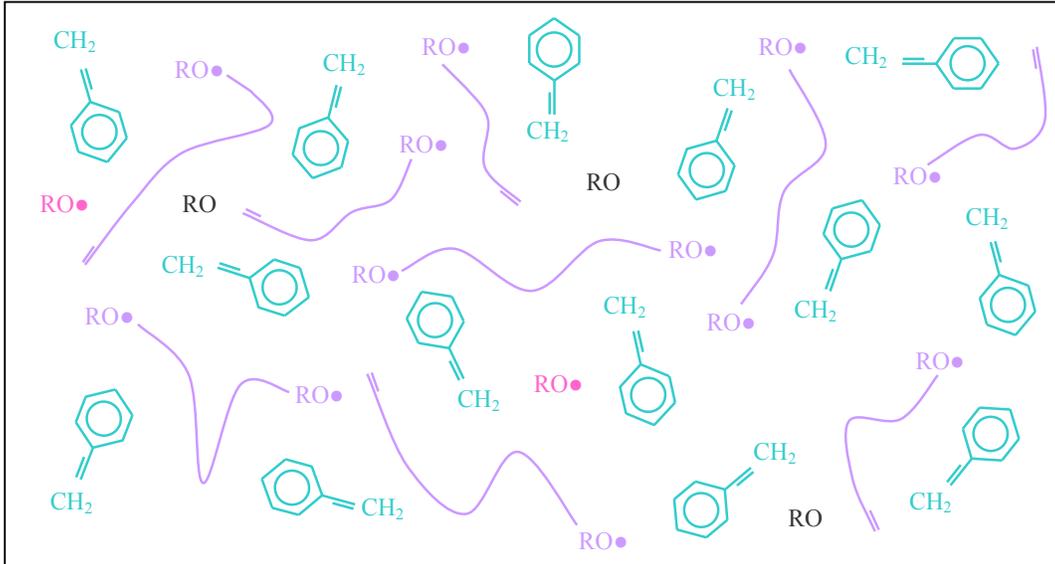
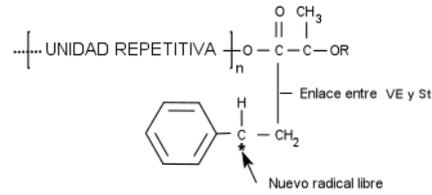
²³ Pascault, J.P.; Williams, R.J.J.; En Polymer Blends, Vol. 1: Formulation; Paul, D.R.; Bucknall, C.B., Eds; Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000; Chapter 13.

²⁴ Soulé, E.R.; Borrajo, J.; Williams, R.J.J.; Polym Eng Sci 2006, en prensa.

ETAPA DE INICIACIÓN



ETAPA DE PROPAGACIÓN



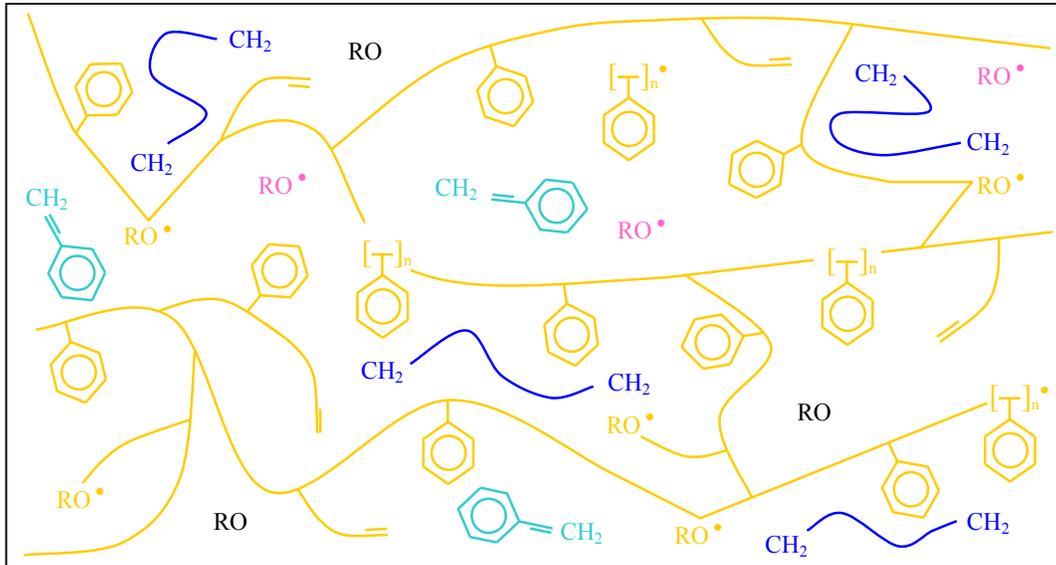
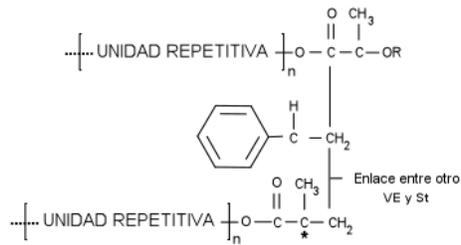
Estos procesos ocurren hasta que la etapa de propagación se ve limitada difusionalmente y la velocidad de copolimerización desciende, en este punto el sistema se entrecruza en todo su volumen y se alcanza la macro gelación.

La red formada en las etapas anteriores es inhomogénea pero no presenta separación de fases. En el transcurso de la reacción no es termodinámicamente posible que esto ocurra debido a que no existe una fuerza impulsora que lo permita, este hecho ha sido confirmado por mediciones de transmisión de luz y SAXS.²⁵

En la reacción de entrecruzamiento, la temperatura de transición vítrea (T_g) del sistema se ve incrementada y esto ocurre hasta que la T_g se aproxima a la temperatura de curado. En ese momento la velocidad de la reacción disminuye considerablemente ya que los grupos reactivos quedan atrapados en una matriz vitrificada.

²⁵ Ganglani, M.; Carr, S.H.; Torkelson J.M.; Polymer 2002, 43,2747-2760. *Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free-radical polymerizing thermoset*

SISTEMA ENTRECruzADO



Si la temperatura de curado es lo suficientemente baja, puede ocurrir una vitrificación progresiva en los núcleos de los microgeles, ya que en su interior la conversión es mayor que en sus alrededores. Se manifiesta de esta manera una nueva barrera para la movilidad de las especies reactivas ²⁶ que puede evitarse curando a una temperatura superior a T_g última del sistema.

La finalización de la reacción ocurre por dos caminos diferentes que llevan a la desactivación de los radicales libres. Uno de ellos tiene que ver con la reacción entre dos centros activos que se anulan entre sí, y otro mecanismo es mediante una reacción de transferencia de cadena con cualquier especie molecular no activa, susceptible a una reacción de transferencia atómica.

²⁶ Lange, J.; Ekelóff, R.; George, G.A. Polym Commun 1999, 40, 3595

La terminación que ocurre debido a que dos centros o moléculas reactivas de gran tamaño se encuentran y reaccionan en un sistema altamente entrecruzado, es la menos probable debido a que la disminución de la movilidad reduce las posibilidades de que ocurra.^{24,25}

Refuerzos de Fibra

Debido a que las resinas termorrígidas son frágiles, su utilización sin refuerzo en aplicaciones estructurales no es mecánicamente posible. Es por eso que su principal uso es como matriz de materiales compuestos reforzados con fibras. A continuación se muestra un esquema comparativo de las propiedades de diferentes materiales compuestos de acuerdo diferentes matrices y refuerzos.

Resina	Refurezo	Aplicaciones	Densidad (g/cm ³)	σ Tracción (MPa)	E _{YOUNG} (GPa)	σ Compresión (MPa)
Poliéster	Vidrio-E CSM	Moldeo manual	1,44	80-180	7,3-9,3	140-150
	Vidrio-E WR		1,63	210-300	12-21	150-270
	Vidrio-E Uni		1,80	410-1180	12-41	210-480
	Vidrio-S WR	Mayor Rigidez	1,64	440	20	210
	Aramida WR		1,31	430	26	115
Viniléster	Vidrio-E WR	Moldeo Manual	1,89	342	25	355
	Vidrio WR	RTM	1,90	520	45	-----
	Aramida WR		1,35	500	40	-----
	Carbono WR	Alta Rigidez	1,50	600	85	-----
Epoxi	Vidrio-E WR	Máxima Resistencia	1,92	360	17	240
	Vidrio-E Uni	Resistencia Fatiga	1,92	1190	39	1001
	Aramida WR	Alta Rigidez	1,33	517	31	172
			1,38	1379	76	276
		Alta Rigidez-Resistencia	1,53	625	73	500
			1,57	2040	134	1000
Fenólica	Vidrio-E CSM	Resistencia semiestructu_	1,50	85-150	5,0-7,5	-----
	Vidrio-E WR	ral a altas Temperaturas	1,65	220-330	13-17	-----
Acrílica	Vidrio-E WR	Resistencia estructural a altas temperaturas	1,70	308	21	292

Tabla 2: propiedades y aplicaciones de diversos materiales compuestos

Los refuerzos que se utilizan pueden tener diferentes configuraciones, pero las restricciones estructurales y económicas, decidirán la elección del refuerzo adecuado.

1.3 - Técnicas de Procesamiento

Existe una importante y creciente demanda en la industria de materiales plásticos, la cual impulsa al sector hacia nuevos desarrollos, orientados a producir con mayor calidad, con técnicas que aumentan la productividad, y con desarrollos económicos y ecológicos. En la tabla siguiente se muestran las técnicas más utilizadas para el procesamiento de materiales compuestos y las características de mayor relevancia, de cada una de ellas.

Proceso	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
Embutido	Cavidad - Pared Fina	Punzón			X	X		X			X
Calandrado	Lámina	Rolado		X				X			
Colada		Molde	X	X					X	X	X
Moldeo Compresión		Rodillo	X	X	X				X	X	X
Extrusión Film	Lámina - Tubo	Matriz		X				X			
Extrusión Perfil	Perfil Lineal	Matriz		X							
Extrusión Lamina	Lámina	Rolado		X				X			
Filament Winding	Superficie Revolución			X		X		X			
Moldeo Manual	Gran Pared Delgada	Molde		X	X			X	X	X	
Proyección Manual	Gran Pared Delgada	Molde		X	X			X	X	X	
Compacto, I.M.		Rodillo	X	X	X		X	X	X	X	X
Espuma, I.M.		Rodillo	X		X			X	X	X	X
Reactiva, I.M.		Rodillo	X		X			X	X	X	X
Maquinado			X	X	X		X				X
Estampado Fundido		Rodillo		X					X	X	X
Pultrusión	Perfil Lineal	Matriz		X							
Moldeo Rotacional	Cavidad				X	X		X	X	X	X
Termoformado	Pared Delgada	Rodillo			X			X			
Moldeo Transferencia		Rodillo	X	X	X		X		X	X	X

a – Limitación Geométrica

b – Limitación Tamaño máximo

c - Formas Complejas

d – Control Espesor de Pared

e – Cavidad Abierta

f – Cavidad Cerrada

g – Ítems muy pequeños

h – Áreas > 1 m²

i – Inserciones

j – Moldeo con huecos

k - Fibras

Tabla 3: características de producción de diferentes técnicas de procesamiento de compuestos

A continuación se muestran las diferentes velocidades de producción y los costos asociados a las técnicas antes mencionadas, para el procesamiento de materiales compuestos. Esta información es indispensable para una buena selección de procesos.

Proceso	Costo Equipos	Costo Mantenimiento	Volumen Producción Anual						
			10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
Embutido	M a H	L a M	↔						
Calandrado	VL		↔						
Colada	VL	VL	↔						
Moldeo Compresión	M a H	M	↔						
Extrusión Film	H a VH	H	↔						
Extrusión Perfil	M a H	M	↔						
Extrusión Lamina	H a VH	H	↔						
Filament Winding	M		↔						
Moldeo Manual	L	VL a M	↔						
Proyección Manual	L	VL a M	↔						
Compacto, I.M.	M a VH	M a H	↔						
Espuma, I.M.	VH	M a H	↔						
Reactiva, I.M.	L a M	L	↔						
Maquinado	L	VL	↔						
Estampado Fundido	M a H	M	↔						
Pultrusión	L	L	↔						
Moldeo Rotacional	M a H	L	↔		↔				
Termoformado	M a H	L	↔						
Moldeo Transferencia	M a H	M a H	↔						

VL → Muy Bajo

L → Bajo

M → Medio

H → Alto

VH → Muy Alto

Tabla 4: características de costos y rendimiento de diferentes técnicas de procesamiento de compuestos

De esta forma es natural clasificar las técnicas de acuerdo a diversos ejes comunes. Surge una clasificación por el tipo de molde utilizado y otra según la velocidad de producción, como se muestra a continuación:

Clasificación por Tipo de Molde	
Molde Abierto	Molde Cerrado
Hand lay-up (moldeo manual)	Pultrusión
Spray-up (proyección simultánea)	Autoclave
Filament Winding	Moldeo por compresión
	Liquid Composite Molding

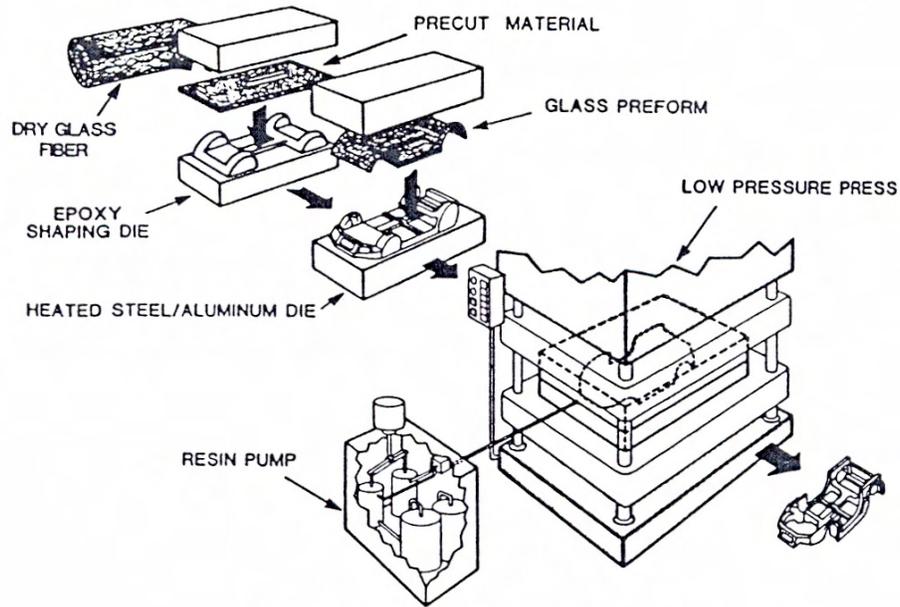
Clasificación por Velocidad de Producción		
Baja Velocidad	Media Velocidad	Alta Velocidad
Hand lay-up	Liquid Composite Molding	Pultrusión
Spray-up	(RTM-Vacuum Infusion)	Autoclave
		Moldeo por compresión

Tabla 5-6: clasificación de técnicas de producción de materiales compuestos

Un tipo de proceso muy difundido es aquel en el que una resina líquida en la cavidad de un molde en el que se encuentran las fibras secas que actúan como material de refuerzo, como el proceso de Transferencia de Resina al Molde (RTM) y sus variantes. Todos ellos se conocen de manera más general como procesos denominados “**Liquid Composite Molding**” (**LCM**) en estos procesos ingresa la resina líquida en la cavidad de un molde en el que se encuentran las fibras secas que actúan como material de refuerzo. Los procesos que se incluyen en esta clasificación son:

- *Resin Transfer Molding (RTM)*
- *Vacuum Assited Resin Transfer Molding (VARTM) (Vacuum o Resin Infusion)*
- *Seeman’s Compostes Resin Infusion Molding Process (SCRIMP)*
- *Reiforced, Structural Reaction Injection Molding (RRIM, SRIM)*

A continuación se muestran esquemáticamente dos de los procesos que se han desarrollado extensamente en el mercado y que han revolucionado la producción reduciendo costos y aumentando la velocidad de producción de manera significativa.



Proceso de moldeo por transferencia de resina

Figura 4: variante RTM empleada en el procesamiento de materiales compuestos

Existen asimismo, diferentes clasificaciones para los procesos de LCM. Una de ellas está basada en la presión ejercida para permitir el ingreso de resina dentro del molde, de esta manera, la fuerza impulsora que genera el flujo de resina líquida, es la que diferencia los procesos encuadrados dentro de esta técnica.

Clasificación LCM por Presión		
Positiva	Negativa	Positiva y Negativa
Técnicas: RTM	Técnicas: Vacuum infusión SCRIMP, VARTM	Técnicas: RTM light, VARTM

Otra clasificación es aquella que tiene en cuenta los diferentes tipos de molde:

Clasificación LCM por tipo de Molde	
Molde y contramolde	Molde de una sola cara
El molde posee al menos dos partes rígidas conocidas usualmente como molde y contra molde. Se requieren moldes con coeficiente de expansión similar al producto moldeado. Técnicas: RTM, RTM light.	El molde utilizado presenta solo una cara rígida. Una bolsa sellada permite hacer vacío en el laminado. Técnicas: VARTM, SCRIMP

Tabla 7-8: clasificación de técnicas de LCM

La selección del proceso adecuado dependerá de variables como la complejidad dimensional de la pieza, la velocidad de producción, el costo de producción, la terminación superficial o los defectos propios de la técnica.

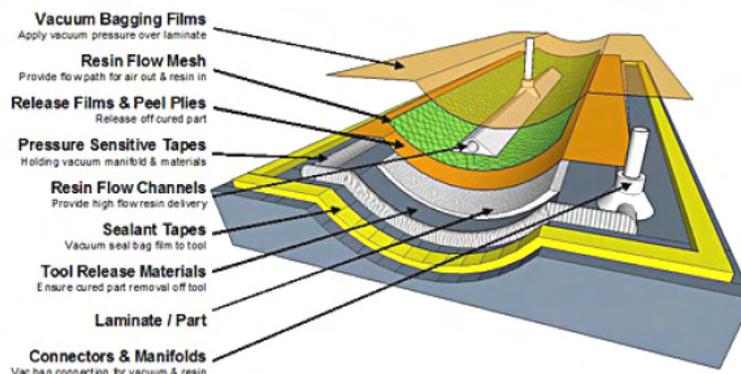
“Seeman’s Composites Resin Infusion Molding Process” (SCRIMP)

La fabricación de aspas de molinos eólicos utiliza esta técnica patentada, en la cual las fibras que actúan como refuerzo del material son apiladas e inmobilizadas en un molde abierto y orientadas respecto a la línea de flujo. Se disponen las fibras de acuerdo al porcentaje en peso necesario, formando un núcleo que es cubierto con una lámina de alta permeabilidad para permitir un flujo homogéneo de resina, y por una bolsa que recubre todo el sistema para poder ejercer vacío.

Una vez armado el sistema, se realizan las conexiones de las mangueras y se genera vacío para poder identificar y eliminar las pérdidas de vacío tanto en la bolsa como en los conectores. Luego se permite el ingreso de la resina al sistema, la cual fluye debido a su baja viscosidad (generalmente menor de 300 cp) de manera homogénea y laminar, evitando burbujas de aire atrapado y permitiendo el correcto mojado de las fibras. Las resinas reaccionan a temperatura ambiente y por lo general se debe realizar un poscurado en estufa, dependiendo del tamaño de las piezas y la factibilidad del manipuleo.

Finalmente se realiza el acabado final lijando las superficies. Este es un paso en la fabricación de palas de molinos eólicos que requiere un uso intensivo de mano de obra, que puede reducirse con automatización o mejora de materiales y procesos.

A continuación se muestra una vista esquemática del la técnica, los materiales y los componentes que forman parte del sistema de vacío.



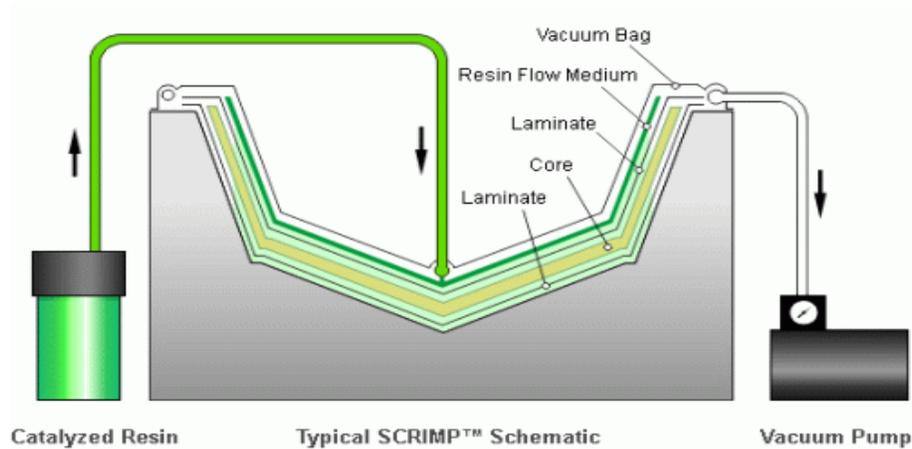


Figura 5: esquema de la producción de compuestos bajo la técnica SCRIMP

Ventajas Importantes de SCRIMP

- Bajo costo en herramientas y equipos (baja presión de inyección).
- Posible reducción de la mano de obra.
- Posibilidad de fabricación de grandes piezas.
- Muy bajo contenido de huecos en las piezas, reducido por la aplicación de vacío.
- Buen control de la seguridad y el medio ambiente al reducir la emisión de volátiles
- Permite altos contenidos de fibra
- Estructuras tubulares se pueden producir en una sola operación.

Desventajas de SCRIMP

- Limitada a piezas casi planas.
- Proceso relativamente complejo para una buena performance.
- Baja estabilidad dimensional.
- Baja viscosidad de la resina para lograr buenas propiedades mecánicas.
- Mala terminación superficial del lado de la bolsa.
- Tiempo necesario para preparar la inyección.
- Imposibilidad de automatización.
- Algunos de los elementos de este proceso están patentados.
- Zonas sin impregnar pueden resultar en piezas.

A continuación se muestran algunas imágenes de la fabricación de aspas:

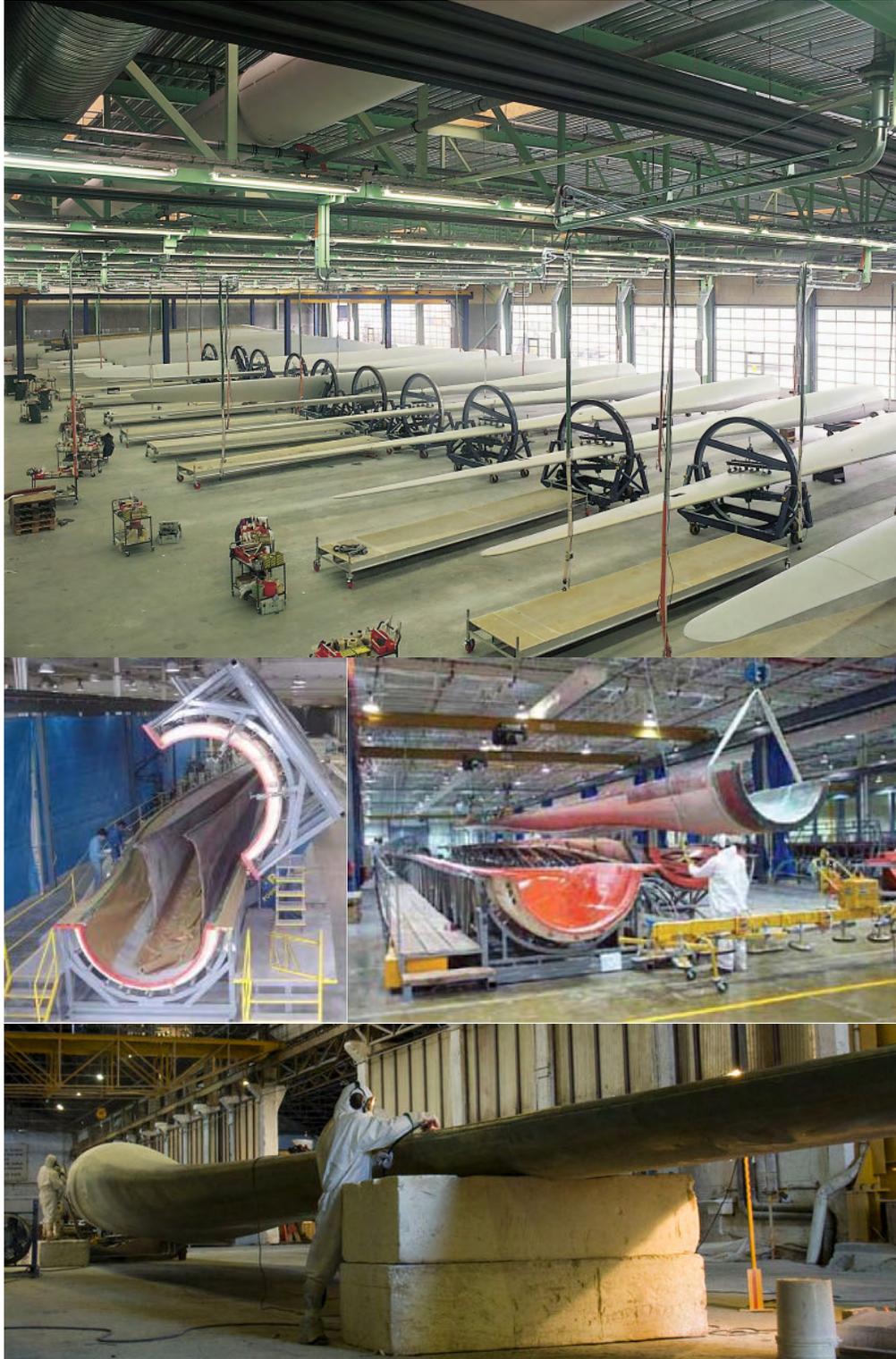
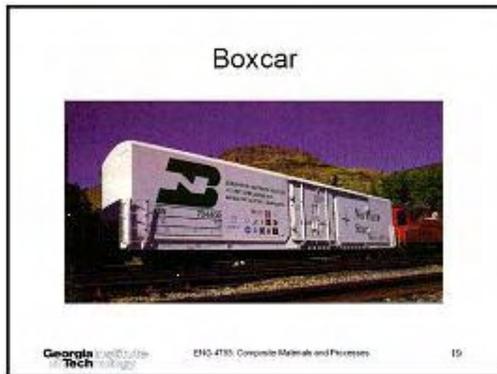
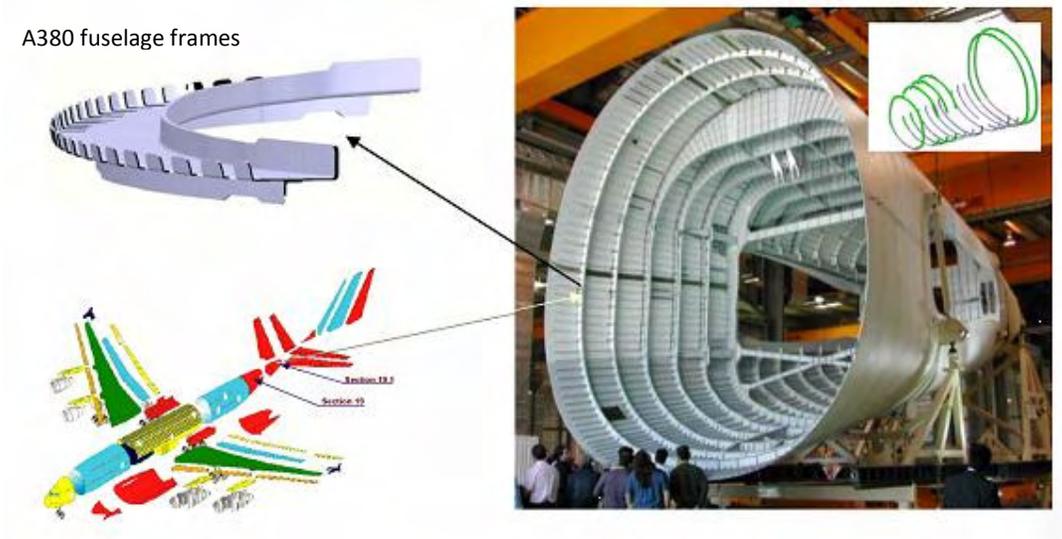


Figura 6: producción de aspas de molinos eólicos bajo la técnica de SCRIMP

Otras aplicaciones de esta técnica son la producción de yates pequeños de hasta 60' de longitud, paneles, cabinas de trenes, partes de camiones, autobuses, buques de guerra y aeronaves entre otras. A continuación se muestran algunas imágenes de ellos.



Insulated Boxcar Case Study

	Composite	% Change (vs steel)
• Max Gross Wt, lb	295,000	+ 9
• Tare Wt, lb	85,000	- 15
• Capacity, lb	201,000	+ 23
• Volume Capacity, ft ³	6,000	+ 13 (7 ft longer)
• Heat Trans., BTU/hr °F	116	- 61 (calculated rate)

Length: 58 feet
 Two Pieces: 1. Roof, 2. Sides and bottom
 Process: "SCRIMP" (Seeman Composite Resin Infusion Molding Process - a "bag/tool" RTM process)
 Material: vinyl ester (660 gallons), glass fabric, PET felt insulation - 14,000 lb composite sandwich
 Production: one per day (demand much greater)
 Cost: "competitive"

Georgia Tech ENR 4733 Composite Materials and Processes 20



Half-Scale Corvette Hull

Prototype Apache Helicopter Fuselage (Seemann Composites, Inc.)

Figura 7: otras aplicaciones de la técnica SCRIMP

1.4 - Propiedades mecánicas de polímeros: Tenacidad a la Fractura

La tenacidad a la fractura de los polímeros está ligada directamente a su microestructura, la cual es la responsable de la aparición de los distintos mecanismos de disipación de energía. Si bien cada mecanismo es representado por un comportamiento que es claramente diferenciable en su forma pura, no es fácil encontrar un límite claro cuando compiten más de uno de ellos, como ocurre en general en la realidad.

Las matrices que se obtienen a partir de las resinas VE, presentan un inconveniente significativo respecto de su baja resistencia a la fractura.²⁷⁻²⁸⁻²⁹ Este tipo de matrices se utilizan para fabricar materiales compuestos de alta performance debido a sus excelentes propiedades y bajo costo, es por ello que es importante mejorar la tenacidad de estos materiales.

La fractura de un material se produce a causa de la formación de microfisuras dentro de la red, las cuales crecen e incrementan la deformación en la estructura hasta provocar el colapso macroscópico de la red.

Los mecanismos de deformación y colapso en polímeros son productos de diversos procesos viscoelásticos y plásticos, y por lo general se presentan de manera combinada en el proceso global de deformación, debiendo ser muy sutil el análisis de la contribución individual de cada uno, ya que dependen tanto de la estructura molecular del polímero, como del proceso de fabricación, geometría, temperatura, condiciones de carga externa y de las modificaciones que en su comportamiento produzcan la presencia de cargas o aditivos, etc.³⁰⁻³¹⁻³²

El proceso de fractura de un material evidencia dos etapas claramente definidas, la primera es conocida como **Iniciación**, y esta asociada al momento de la creación de

²⁷ Auad, M.L.; Frontini, P.M.; Borrajo, J.; Aranguren, M.I. *Polymer* 2001, 42, 3723.

²⁸ Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.J. *Appl Polym Sci* 2006, 100, 4012

²⁹ Robinette, E.J.; Ziaee, S.; Palmese, G.R. *Polymer* 2004, 45, 6143.

³⁰ Donald, A.M. and E.J. Kramer, *Journal of Material Science.*, 17]1871(1982).

³¹ Kinloch, A.J. and R.J. Young, . 1983, New York: Applied Science Publishers. 182-225.

³² Mitchler, G.H., *Correlation between craze formation and mechanical behaviour of amorphous polymers* ;. *Journal of Material Science*, 25]2321-34(1990).

superficies libres, es decir que es la etapa en la cual se producen microfisuras en el material debido a rupturas de enlaces atómicos.

El daño generado en el material es producido por un estado de tensiones internas, el cual puede ser provocado tanto por esfuerzos externos como por factores del medio, como puede ser un cambio abrupto de temperatura. En esta etapa, el crecimiento de las fisuras es muy lento pero progresivo y la longitud de las microfisuras se incrementa acumulando energía por deformación, pero sin lograr el colapso del material.

La segunda etapa es conocida como **Propagación** y se evidencia cuando las microfisuras alcanzan una longitud máxima o crítica, momento en el cual la velocidad de propagación se incrementa de manera considerable debido a la energía acumulada en el material. Este proceso conlleva al colapso macroscópico cuando las fisuras alcanzan los límites de continuidad del material.

La deformación que se genera durante estas etapas, se acumula en los polímeros a través de diferentes mecanismos de deformación, formando “Craze”, “Bandas de Cizalla” o en caso de materiales amorfos, generando la rotación y desplazamiento de cadenas segmentadas o reorientando cadenas moleculares en la dirección del eje de tensión.

Deformación por Corte - “Shear Yielding”

La deformación creada en la estructura se produce a niveles de tensión inferiores a la resistencia del material, y se caracteriza por la formación de “Bandas de Corte o Cizalla” las cuales se encuentran orientadas en dirección al esfuerzo de corte máximo, pero sin introducir variaciones volumétricas en el material.

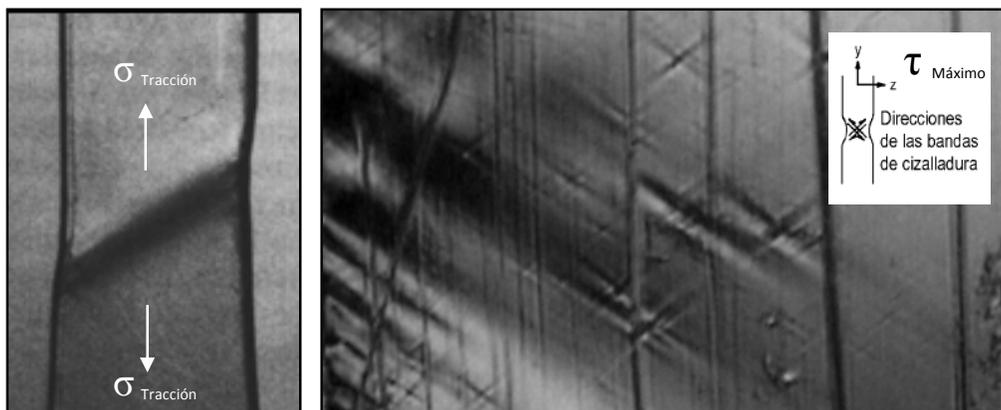


Figura 8: micrografías de bandas de cizalla debido a esfuerzos de corte.

De acuerdo a diversos autores³³⁻³⁴⁻³⁵ la generación de fisuras durante este mecanismo es posiblemente ocasionada por microvacíos formados en la intersección de bandas de cizalla. Los defectos intrínsecos del material también actúan como concentradores de tensión, permitiendo que se desarrollen bandas de cizalla en regiones preferenciales debido a que se alcanza el esfuerzo de ruptura en zonas localizadas, a pesar de que el resto del material no presenta dichas condiciones.

El material se deforma a valores de tensión inferiores a lo esperado y cuando una fisura propaga a través de la estructura, su comportamiento dependerá de la capacidad del material para formar una banda de cizalla en la punta de la misma.

Si se crean regiones de gran deformación plástica es porque la estructura es capaz de disipar eficientemente la energía y por lo tanto el tipo de falla será dúctil con una superficie de fractura difusa a lo largo del material, mientras que en casos de materiales frágiles la zona deformada será acotada y altamente localizada.

Deformación por Crazes - "Crazing"

Este mecanismo se presenta al aplicar un campo de tensiones, cuando se forman pequeñas zonas similares a grietas, pero que mantienen la continuidad del material.

Los microvacíos creados, se orientan en un plano perpendicular al eje de carga y son estabilizados a través de pequeños puentes o hilos de polímero que están alineados en la dirección de máxima tensión.

Esta región está compuesta por microhuecos cuyo volumen es entre 40 y 75% mayor al volumen de la estructura sin imperfecciones,³⁶ sin embargo no presenta contracción lateral a escala macroscópica mientras que las microfibras orientadas de polímero transmiten grandes cargas y mantienen unidos ambos hemisferios de esta zona localizada de alta deformación conocida como "craze"

En el extremo del craze hay una concentración de tensiones del orden de 1,2 a 1,7 dependiendo del polímero y del ambiente. Este hecho causa que el mecanismo sea de gran interés dado que en muchos polímeros la formación de la grieta va precedida de

³³ Haward, R.N., D.H. E., and T.L.R. G., Journal of Materials Science 1978, 13, 2092.

³⁴ Doyle, M.J., Journal of Materials Science 1975, 10, 159.

³⁵ Donald, A.M. and E.J. Kramer, Phil Mag., 1981, A43, 857.

³⁶ Kambour, R.P.; *Crazing and cracking in glassy homopolymers* ; pp.313-329 en Polymer blends and mixtures.

la formación de “craze”, los cuales se extienden extrayendo polímero desde sus superficies para aportarlo a la zona fibrilar.

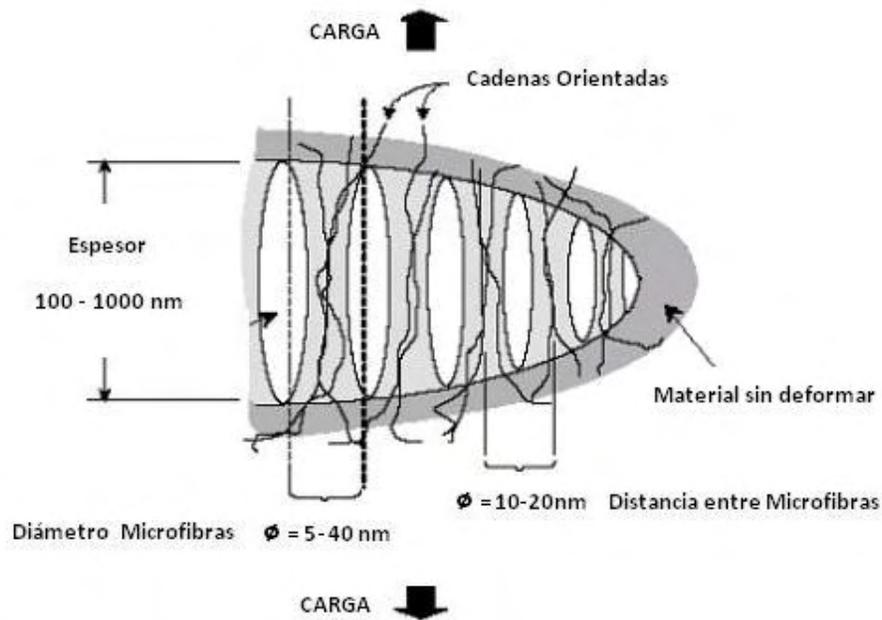
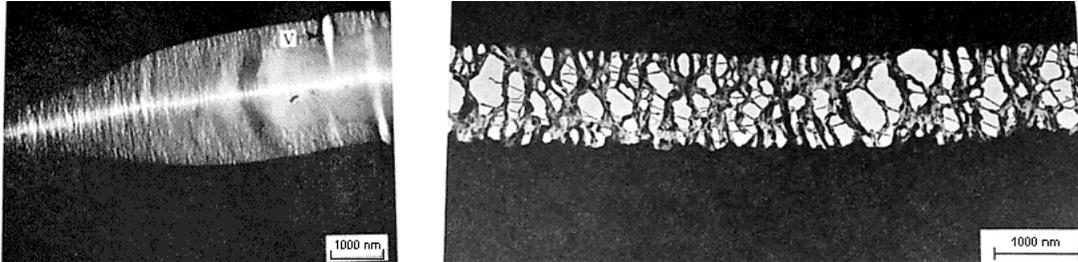


Figura 9: esquema y micrografías de la microestructura de “craze”

Los craze son precursores de la fractura frágil debido a que la energía absorbida localmente es muy pequeña. Algunos autores ³⁷ han considerado esta deformación como una posible causa de endurecimiento, de manera análoga al mecanismo de endurecimiento por deformación en sólidos frágiles.

Finalmente la falla puede llegar al unirse las grietas separadas en especial en la frontera del craze, fenómeno normalmente conocido como creep de la matriz, o bien

³⁷ Argon, *Sources of toughness in polymers*; pp.2661-81 *Advances in Fracture Research*, Pergamon Press, Oxford

puede ocurrir una deformación por creep de las fibras de polímero³⁸, la cual debilita e inestabiliza al craze, alcanzando la rotura al propagar una grieta dentro del mismo.

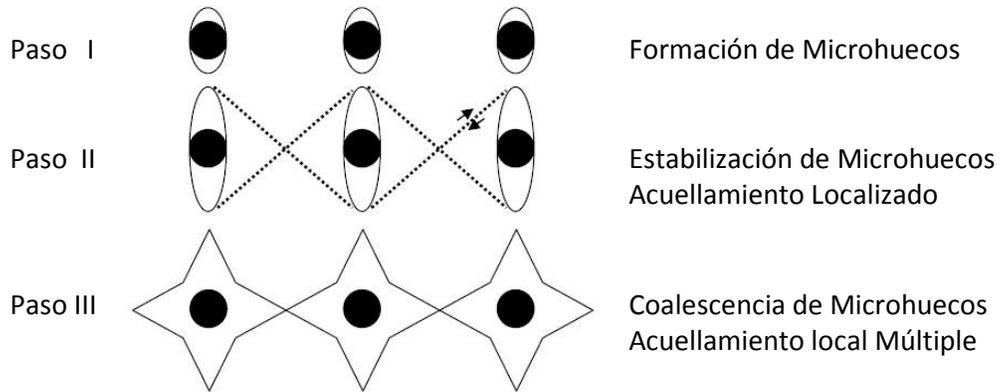


Figura 10: esquema de falla por creep de la matriz

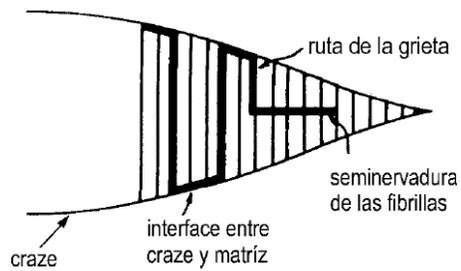


Figura 11: esquema de falla por creep de las fibras del polímero

³⁸ Kramer, EJ and EW Hart *Theory of slow steady state crack growth in polymeric glasses*. Polymer 1984, 25, 1667

1.5 - Técnicas de aumento de la tenacidad en polímeros

1. Modificación de monómeros de partida

Mediante la selección de moléculas de mayor peso molecular con un comonómero de estructura y reactividad adecuada ³⁹⁻⁴⁰⁻⁴¹ se disminuye la densidad de entrecruzamiento de la red, la cual se vuelve mas flexible. Esto trae aparejada una caída de las propiedades térmicas y mecánicas. ³⁰

2. Microfisuración

También conocido como “Microcracking” consiste en la creación de microfisuras en la estructura, las cuales consiguen arrestar las fisuras que propagan en ella. ⁴²⁻⁴³

Pueden ser producidas mediante tensiones internas generadas por partículas, como las de caucho, las cuales alcanzan niveles de fluencia y abren las microfisuras en microhuecos que aumentan la deformación en la red.

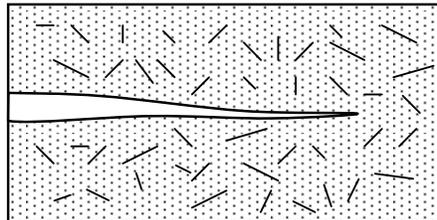


Figura 11: mecanismo de “microcracking”

Las microfisuras en la vecindad del frente de la fisura reducen efectivamente el módulo elástico en la punta de la grieta, generando simultáneamente una mejora en la tenacidad al relajar tensiones en esa zona.

3. Polímeros Hiper-ramificados y Dendríticos

En los casos en que se trabaje con materiales reforzados con fibras, la viscosidad de la resina debe mantenerse lo suficientemente baja para poder filtrarse entre las fibras y conseguir un correcto mojado.

³⁹ Malik, M.; Choughary, V.; Varma L.K. J Appl Polym Sci 2001, 82, 416.

⁴⁰ Shan, L.; Robertson C.G.; Verghese, K.N.E.; J Appl Polym Sci 2001, 80, 917.

⁴¹ Li, W.; Lee, L.J. Polymer 2000, 41, 685.

⁴² Evans, A.G., Williams, S. and Beaumont, P.W.R. (1985). On the Toughness of Particulate Filled Polymers, J. Mater. Sci., 20: 3668–3674.

⁴³ Ortiz, M. (1987). A Continuum Theory of Crack Shielding in Ceramics, J. Appl. Mech., 54:54–58.

Se ha demostrado que los polímeros hiper-ramificados presentan buenas características en su uso como modificadores ya que pueden ser mezclados y separados en fases durante el curado, manteniendo una baja viscosidad de la mezcla, necesaria para el moldeo de líquido.⁴⁴⁻⁴⁵ Las moléculas se componen de tres partes bien diferenciadas: un núcleo de múltiples funciones, varias capas de monómeros y una capa externa multifuncional.

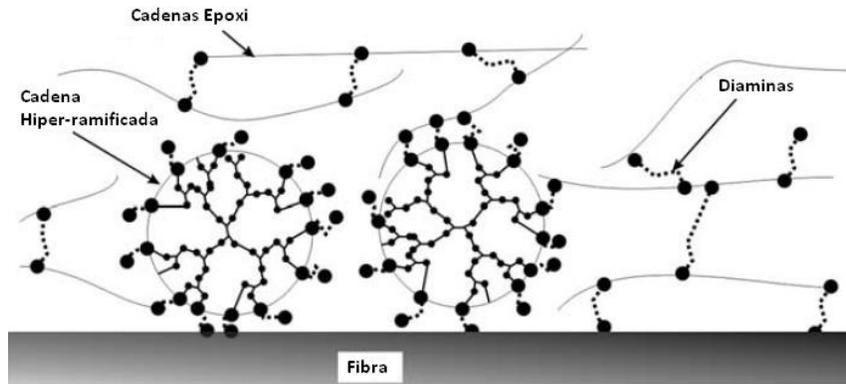


Figura 12: moléculas de polímeros hiper-ramificados que actúan como modificadores de red

El núcleo determina las propiedades mecánicas, mientras que la estructura química de las ramificaciones superficiales, controla el proceso de separación de fases para adaptarse a cada tipo de resina.⁴⁶ La mejora en la tenacidad es debida a las inhomogeneidades locales que se generan en la red entrecruzada que se forma.⁴⁷

4. Refuerzos mediante segundas fases

Consiste en ampliar los mecanismos de deformación generando una estructura heterogénea. Se puede conseguir a través de dos caminos diferentes, explicados a continuación:

4.1 – Dispersando partículas en los precursores iniciales (sistema heterogéneo durante todo el proceso de curado). Una de las formas más comunes de

⁴⁴ Boogh L, Petterson B, Mañson J-AE. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. *Polymer* 1999;40(9):2249-61.

⁴⁵ Mezzenga R, Mañson J-AE. Thermo-mechanical properties of hyperbranched polymer modified epoxies. *J Mater Sci* 2001;36(20):4883-91.

⁴⁶ J. Verrey, Y. Winkler, V. Michaud, J.-A.E. Manson (2005); *Interlaminar fracture toughness improvement in composites with hyperbranched polymer modified resin*

⁴⁷ Karger-Kocsis J.; Fröhlich J.; Gryshchuk O.; Kautz H.; Frey H.; Mülhaupt R.; *Polymer* 2004, 45, 1185

incrementar la tenacidad de los polímeros es por medio de la adición de partículas que producen un aumento de los mecanismos de disipación de energía en las zonas donde se ubican.

4.2 – Formando un material heterogéneo a partir de una mezcla homogénea, induciendo la separación de fases a través de la reacción de entrecruzamiento durante el curado. (“Polymerization Induced Phase Separation” – PIPS) ¹⁷⁻²⁴

Utilizando aditivos y modificadores adecuados se forma una red entrecruzada. La reacción de entrecruzamiento induce la separación de una segunda fase, que es soluble en los precursores del sistema químico pero no en el sistema curado, favoreciendo la separación de fases y formando una microestructura con una morfología que maximiza las propiedades finales del material.

Tanto la miscibilidad de los reactivos como la evolución de la mezcla durante el ciclo de curado, son factores determinantes al momento de conseguir un control efectivo de la morfología final del material. La manera en que la morfología de la mezcla se desarrolla durante el curado está condicionada por una compleja interacción de factores como la temperatura, las velocidades de reacción y de separación de fases, y las restricciones que el medio imponga a la difusión de los reactivos durante el ciclo. Así, el estado termodinámico final de las especies que se forman queda sujeto a una gran cantidad de parámetros que deben ser tenidos en cuenta al momento de buscar una morfología particular. ⁴⁸

5. Nueva Técnica - Compuestos con micropartículas reactivas entrecruzadas

Un método recientemente desarrollado para mejorar la tenacidad de polímeros termorrígidos consiste en agregar micropartículas reactivas entrecruzadas al

⁴⁸ Williams R.J.J.;Rozenberg B.A.; Pascault J.P. Adv Polym Sci 1997, 128, 97.

sistema de partida, con el fin de modificar la microestructura y mejorar las propiedades finales de resinas termorrígidas⁴⁹

Las micropartículas deben tener un tamaño del orden de los 10 a los 300 nm, con al menos un grupo funcional reactivo con el cual establecer una unión química entre la micropartícula y la resina termorrígida. Es recomendable que exista más de un grupo funcional, y de naturaleza diferente, a fin de que ocurran dos tipos de reacciones de entrecruzamiento en etapas distintas, con lo cual existirán dos redes entrecruzadas superpuestas. Los agregados deben ser al menos solubles, miscibles y/o dispersables en la composición de los reactivos de partida. Las resinas termorrígidas comúnmente usadas son epoxi/amina, poliéster y/o viniléster.

Los métodos más comunes de obtener las micropartículas entrecruzadas son polimerización por emulsión en un medio acuoso, y polimerización por dispersión en un medio no-acuoso con componentes polimerizables de composición conocida, como agentes de entrecruzamiento.

El principal inconveniente encontrado con partículas “core/shell” es conseguir una mezcla homogénea con los componentes de partida, ya que en general es necesario mezclar con elevados esfuerzos de corte, combinados con un complejo procedimiento de mezclado. Otro problema que presentan las partículas “core/shell” es la alta viscosidad de la mezcla lo cual hace difícil el procesamiento, por ejemplo durante el llenado de un molde para aplicaciones en materiales compuestos, así como el mojado de material de relleno o refuerzos.

Este nuevo sistema soluciona las dificultades anteriores mediante el uso de micropartículas con estructura y funcionalidades que se adaptan al sistema termorrígido de partida que las contiene, siendo fácilmente dispersables y/o parcialmente miscibles, manteniendo baja la viscosidad y mejorando la resistencia mecánica, manteniendo al mismo tiempo la resistencia térmica y química.

Los siguientes son ejemplos que muestran resultados comparativos, obtenidos de ensayos mecánicos de sistemas viniléster con micropartículas reactivas y sin ellas.

⁴⁹ Pascault, J-P, Valette, L., Barbeau, P. and Magny, B. (2005). U.S. Pat. 6.878.776. *Thermosetting resin compositions comprising cross-linked reactive microparticles with improved mechanical strength*

EJEMPLO	Sistema
# 14	195 grs Bisphenol A Diglycidyl Ether Dimethacrylate 105 grs Estireno 1 % P/P Peróxido de Methyl Ethyl Ketone 2 % P/P Acelerador mezcla de Octalato de Co y Dimethylaniline
# 15	165 grs Bisphenol A Diglycidyl Ether Dimethacrylate 105 grs Estireno 1 % P/P Peróxido de Methyl Ethyl Ketone 2 % P/P Acelerador mezcla de Octalato de Co y Dimethylaniline 30 grs Micropartículas reactivas

Tabla 9: reactivos de partida y composiciones utilizados

EJEMPLO	E_{Young}	T_{α}	η	S	K_{IC}
Sistemas	[GPa]	[°C] (1Hz)	[Pa.s] a 25°C	KJ.m ⁻²	MPa.m ^{1/2}
#14	3,2	142	0,12	8,86	0,77
#15	2,7	130	0,27	18,82	0,98

E_{Young} : Módulo de Young | Medido en Flexión en 3 puntos η : Viscosidad
 S : Resistencia al Impacto Charpy | ISO 179 T_{α} : Temperatura de Transición
 K_{IC} : Factor de Intensidad de Tensiones | ISO 13586

Tabla 10: propiedades mediadas para los sistemas en estudio

1.6 - Mecanismos de aumento de tenacidad en polímeros

La formación de un sistema heterogéneo, ya sea agregando partículas al sistema inicial como induciendo la separación de fases, dispersan la energía de fractura de diferentes modos para conseguir aumentar la tenacidad. La mejora global de la tenacidad puede ocurrir a través de varios mecanismos que actúan de manera aislada o combinada. Los principales mecanismos que se presentan en polímeros para aumentar la tenacidad son descritos a continuación.

1 - Múltiple Crazing

Se genera un crecimiento controlado de crazes alrededor de las partículas dispersas. El Crazing se produce en regiones donde el esfuerzo es máximo y la propagación se realiza en un plano perpendicular a dicho eje. El crecimiento y propagación de los crazes se detienen cuando la tensión verdadera sea inferior a un valor de tensión crítica, o cuando las microfisuras encuentran un obstáculo que impide su propagación.⁵⁰⁻⁵¹

⁵⁰ Bucknall, C.B., *Toughened polymers*. 1977, London.: Applied Science Publishers LTD

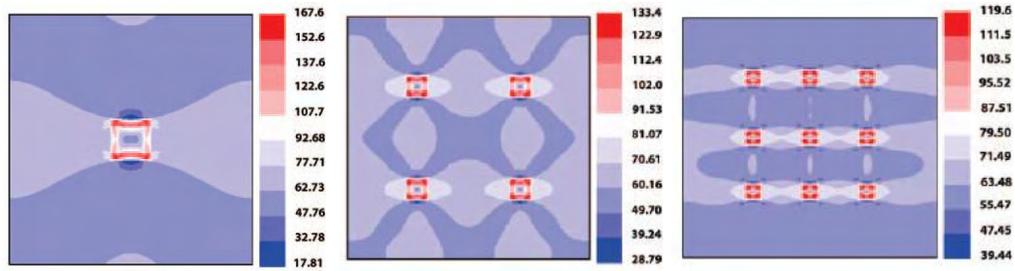


Figura 13: diagramas de tensiones en matrices con partículas dispersas

Al agregar una cantidad suficiente de partículas se forma una gran cantidad de crazes pequeños, y esto hace que el consumo de energía sea mayor que aquel alcanzado por un pequeño número de grandes crazes.

2 – Cadencia por Cizalla

Se forman múltiples bandas de cizalla en la matriz debido a la concentración de tensiones en la vecindad de las partículas de refuerzo. Existe en esta zona un estado triaxial de tensiones, el cual puede alcanzar un valor suficiente para formar bandas de cizalladura. Este mecanismo se presenta especialmente cuando la interfase de las partículas es deficiente o nula.⁵²

3 – Cavitación o Despegue de Partículas

Cuando el esfuerzo en la interfase supera su valor crítico, se produce el desprendimiento de las partículas. Dicha separación produce un vacío al deformarse la matriz, generando un incremento importante del volumen.

La cavitación de las partículas, como respuesta a un estado triaxial de tensiones en la vecindad de la punta de la grieta, crea regiones de gran deformación plástica en la matriz, que producen que la punta de las fisuras se vuelva roma, disminuyendo la propagación al reducir la concentración de esfuerzos locales,⁵³⁻⁵⁴ permitiendo que el material soporte cargas mas altas antes de que se produzca la falla.

⁵¹ Mitchler, G.H. and S.J. U., *Investigations of micromechanical and failure mechanisms of toughened thermoplastics by electron microscopy* en *Toughened Plastics II*, American Chemical Society.

⁵² Argon, A.S. (1989). In: Samala, K., Ravi-Chander, K., Taplin, D.M.R., Rama Rao, P. (eds), *ICF7, Advances in Fracture Research*, Eds, Pergamon Progress, New York.

⁵³ Kinloch, A.J., Shaw, S.J., Tod, D.A. and Hunston, D.L. (1983). Deformation and Fracture Behavior of a Rubber-toughened Epoxy: 2 Failure Criteria, *Polymer*, 24 (4): 1355–1363.

⁵⁴ Yee, A.F. and Pearson, R.A. (1986). Toughening Mechanisms in Elastomer-modified Epoxies, *J. Mater. Sci.*, 21: 2462–2474.

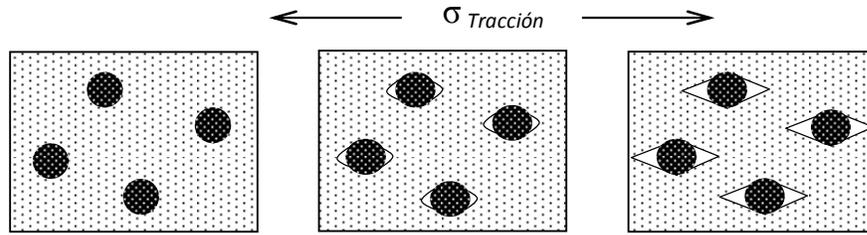


Figura 14: esquema del fenómeno de cavitación o despegue de partículas

Algunos autores⁵⁵ sugieren que este mecanismo ocurre cuando las partículas se encuentran muy próximas, dado que se genera una tensión localizada superior a la del resto del material, provocando que en esta región exista mayor deformación plástica.

4 – Anclaje-Arqueo de la Grieta o “Crack Pinning”

Las fases dispersas en la estructura, actúan como discontinuidades que pueden frenar el avance del frente de falla momentáneamente.⁵⁶⁻⁵⁷

Cuando un frente plano o recto detiene momentáneamente su avance en las posiciones de un grupo de partículas dispersas, comienza a arquearse entre las partículas hasta rodearlas y sobrepasarlas, dejando una estela o cola donde se acumula energía de deformación cuando confluyen varios frentes de fisuras que rodean a las partículas.⁵⁸

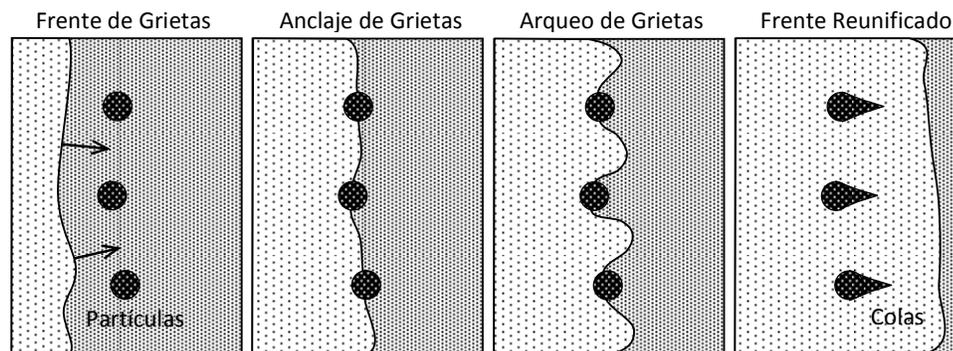


Figura 15: esquema del mecanismo de arqueado del frente de fisuras.

⁵⁵ Evans A.G.; Williams S.; Beaumon P.W.R.; Journal of materials science 1985, 20, 3668

⁵⁶ Ohlberg, S.M.; G.H. R., and H.C. M.; J. Amer. Ceram. Soc, 45]1(1962).

⁵⁷ Forwood, C.T. and F.A. J., Phil Mag., 11]1067(1965).

⁵⁸ Lange, F.F. (1971). The Interaction of a Crack Front with a Second-phase Dispersion, J. Mater. Sci., 54: 983–992.

5 – Deflexión de Fisuras o “Crack Deflection”

Cuando partículas más resistentes que la matriz obstaculizan el avance del frente de fisura, el plano de propagación es desviado ya que las fisuras no son capaces de atravesar las partículas.⁵⁹

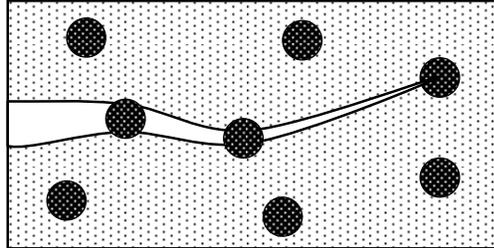


Figura 16: esquema de una fisura que es desviada al encontrar una partícula en su frente

Este cambio de dirección genera un cambio en el modo de sollicitación pasando del modo I a una combinación de modos I-II. A fin de propagar la fisura en tales condiciones de carga se requiere mayor energía, lo que resulta en un aumento de la tenacidad a la fractura del material.

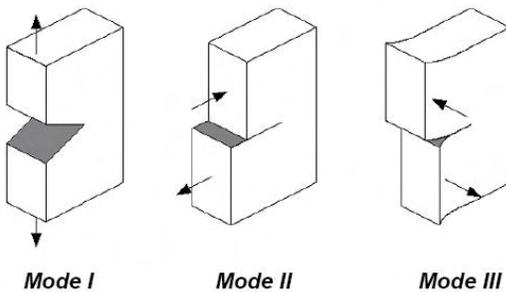


Figura 17: modos de sollicitación en función al estado de carga

Las partículas son frecuentemente elastoméricas, debido a que son los materiales que permiten disminuir la propagación de crazes de manera efectiva. Sin embargo, debe de tomarse en cuenta que los mecanismos para aumentar la tenacidad dependerán de cada tipo particular de polímero.⁶⁰

⁵⁹ Evans A.G.; Williams S.; Beaumon P.W.R.; Journal of materials science, 20, 3668 (1985)

⁶⁰ Bucknall, C.B.; *The micromechanics of rubber toughening*. Makromol. Chem., Macromol. Symp, 20[21]425-439(1988)

1.7 - Influencia de la microestructura de resinas VE sobre las Propiedades

La reacción de entrecruzamiento para las resinas VE se compone de diversas etapas. Las diferentes instauraciones generan las reacciones entre grupos vinilo y estireno, además de reacciones de homopolimerización que forman poliestireno y entre las moléculas de resina VE.⁶¹

La microestructura que resulta de estas reacciones es entonces un complejo proceso en el que intervienen diversos factores, los cuales afectan de diferente manera a cada una de estas reacciones que tienen lugar de manera simultánea.

Cuando la estructura entrecruzada que se forma, aumenta la cantidad de uniones entre los microgeles compactos que se conectan, hay mayor cantidad de cadenas capaces de soportar carga y algunas propiedades mecánicas de la resina aumentan.⁶² Sin embargo, a medida que existe mayor densidad de entrecruzamiento, el material tiene mayores restricciones al movimiento de segmentos de cadenas, lo cual se traduce en una mayor temperatura de transición vítrea.⁶³

El módulo elástico aumenta favoreciendo la falla frágil al aumentar el factor de intensidad de tensiones, y es por esto que el desafío actual radica en mejorar la tenacidad a la fractura de las resinas VE, minimizando la pérdida de propiedades térmicas y mecánicas.

A continuación se detallarán algunas de las variables que tienen más influencia sobre la microestructura final, la cual es directamente responsable de las propiedades.

⁶¹ Brill, R.P. and Palmese; *An Investigation of vinyl ester styrene bulk copolymerization: Cure kinetics using Fourier Transform Spectroscopy*; Journal of Applied Polymer Science (2000), 66 1059-1066

⁶² Rodríguez E.; Tesis Doctoral *Materiales compuestos con fibras naturales y matrices Termorrígidas obtenidas por RTM* (2005)

⁶³ Proia M.; Proyecto Final *Relación Estructura-Propiedades en resinas Viniléster* 1999, IV-4

Variable		Microestructura
Sistema Catalítico	Iniciador	Estos parámetros no afectan la microestructura final ya que las restricciones topológicas de la red son independientes de la velocidad de curado. ⁶⁴⁻⁶⁵ Cambia la cinética de curado pero no se altera el grado final de conversión de las instauraciones de St y VE.
	Acelerador	
	Promotor	
Temperatura Curado Isotérmico	Bajas	Requiere aceleradores para descomponer al iniciador, mientras que la movilidad es reducida favoreciendo reacciones intramoleculares que no contribuyen a mejorar las propiedades ya que la estructura de microgeles es mas compacta y menos interconectada.
	Altas	Los radicales libres se forman por descomposición térmica del iniciador a altas temperaturas, sin la necesidad del agregado de aceleradores. Las reacciones intermoleculares se favorecen gracias a la mayor movilidad.
Peso Molecular Monómero	M_n^{Promedio} Resina VE	A medida que el peso molecular promedio de los monómeros de VE aumenta, la microestructura que se forma es más abierta y permite mayores movimientos de rotación y traslación. El módulo y tensión de fluencia no presentan variaciones significativas, pero si aumenta significativamente la deformación máxima admitida, lo cual se traduce en un aumento de la tenacidad a la fractura. ⁶⁶
Porcentaje Estireno	M_n^{Promedio} Resina VE	A mayores porcentajes de estireno (extensor de cadena) hay un incremento de la densidad de entrecruzamiento en un rango de concentraciones que alcanza su máximo alrededor del 30-40% P/P. Aparecen dos efectos responsables de la variación de Tg, uno de ellos aumenta el valor de Tg a causa del aumento de la densidad de entrecruzamiento, este efecto es significativo cuando las cadenas de monómeros son pequeñas; el otro efecto provoca la disminución de Tg y se conoce como el "Efecto de Copolímero Lineal" y se asocia al agregado de St como solvente. ⁶²

Tabla 11: variables que afectan la microestructura en polímeros termorrígidos

⁶⁴ Li L. and Lee J. (2001); *Effects of inhibitors and retarders on low temperature free radicals crosslinking polymerization between styrene and viniléster resin*; Polymer Engineering and Science, 41, 1 53-65

⁶⁵ Scott T.F.; Cook W.D. and Forsythe J.S. (2002); *Kinetics and network structure of thermally cured viniléster resins*; European Polymer Journal, 38 705-716

⁶⁶ Proia M.; Proyecto Final *Relación Estructura-Propiedades en resinas Viniléster* 1999, 1-9

Capítulo 02

Obtención de placas y micropartículas reactivas

En el capítulo siguiente se explican las condiciones de procesamiento para obtener placas de resina viniléster a través de moldeo por colada.

Se muestra como se realiza la obtención de las micropartículas reactivas de la misma resina, las cuales serán componentes imprescindibles para conseguir mejoras en la tenacidad a través del procesamiento.

2.1 - Obtención de “Placas”

Las placas moldeadas por colada y curadas en baño de aceite son utilizadas para confeccionar probetas que posteriormente serán ensayadas, pero también para obtener las micropartículas reactivas, y en este sentido es muy importante un riguroso control del avance de la reacción por medio de la temperatura y del tiempo de curado, ya que la reactividad de estas micropartículas dependerá de la conversión que tengan las placas al salir del baño.

El calentamiento en moldes de aluminio permite una temperatura de curado uniforme en el espesor de la placa gracias a la excelente transferencia de calor por conducción del aluminio, y por la estable convección del aceite siliconado en el rango de temperaturas de trabajo. Con este sistema se logran disminuir los efectos de inercia térmica de los materiales, evitando elevados gradientes de temperatura en el material, los cuales generan un curado inhomogéneo en la muestra, dificultando el estudio posterior de las propiedades.

Materias Primas y Catalizadores

Los productos de partida que se utilizan para la formación de las placas se muestran a continuación, detallando las características y porcentajes utilizados.

Material	Características	Proporción
Resina Vinil ester (VE)	Derakane 411-350	100
Peróxido de Metil cetona (MEKP)		1
Dimetil anilina (DMA)	10% P/P en estireno	0,5
Naftenato de Cobalto (NafCo)	0,6% P/P en estireno	0,5
Micropartículas Reactivas (VE ^B)	Granulometría < 74µm	10-20-30-40

Tabla 12: características y proporciones del sistema reactivo seleccionado

* Nota: las micropartículas reactivas son obtenidas en el laboratorio y no son reactivos pro análisis.

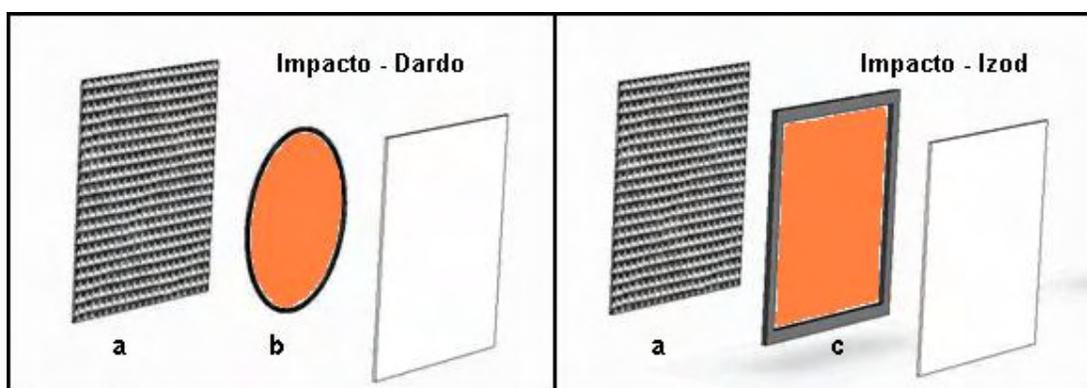
Armado del Molde

Los materiales utilizados en la construcción del molde sobre el cual se realiza la colada son mostrados mas abajo.

Materiales	Cantidad
Placas de Aluminio 150 mm x 150 mm x 2 mm	2
O ring o Marco cuadrado de goma	1
Pinzas de apriete	4
Tela de Teflón	150x150 mm ²
Sellador	-

Tabla 13: materiales necesarios para el armado del molde

Representación esquemática del molde de acuerdo al tipo de probeta que se necesite confeccionar, a fin de ser ensayada para conocer sus propiedades.



(a) Placa de Aluminio con una cara recubierta con tela de Teflón - (b) O ring - (c) Marco de goma

Figura 18: esquema del armado del molde para diferentes geometrías de placa

Procedimiento Experimental

1. Se recubre una de las caras de todas las placas de aluminio con teflón autoadhesivo
2. Se adhiere el O ring o el Marco de goma a las placas, utilizando sellador.
3. Se pesa el sistema catalítico en balanza analítica y se mezcla con varilla de vidrio.
4. Se realiza la colada, llenando el molde de goma adherido a la placa de Aluminio.
5. Se coloca la tapa del molde y se colocan las pinzas en los cuatro lados.
6. El molde es colocado en un envoltorio plástico y sellado para evitar pérdidas.

El moldeo de placas se realiza utilizando un molde construido con dos tapas de aluminio y un molde de goma, que bien puede ser un O ring o una placa de goma cortada a medida. La elección del espesor del molde de goma determinará el espesor de las placas moldeadas.

Las tapas de Aluminio son recubiertas con Teflón para facilitar el desmolde, y el molde de goma es pegado a una de ellas para evitar derrames de resina durante el llenado. Una vez finalizado el llenado con el sistema catalítico, el molde se ajusta mediante pinzas en sus cuatro bordes y se coloca en una bolsa de polietileno, la cual es sellada para evitar fugas que contaminen el baño de aceite.

Curado en Baño de Aceite

El curado de las placas se realiza sumergiendo el molde sellado, en un baño termostatzado, de aceite siliconado a temperatura constante. La permanencia del molde dentro del baño será variable, o no, de acuerdo a los parámetros en estudio. Para conseguir una mayor exactitud en los tiempos de curado, los moldes son sumergidos en un baño de agua con hielo inmediatamente después de ser retirados del baño de aceite, a fin de detener la reacción de curado. A continuación se muestra el baño termostatzado de aceite y una representación del curado de placas.

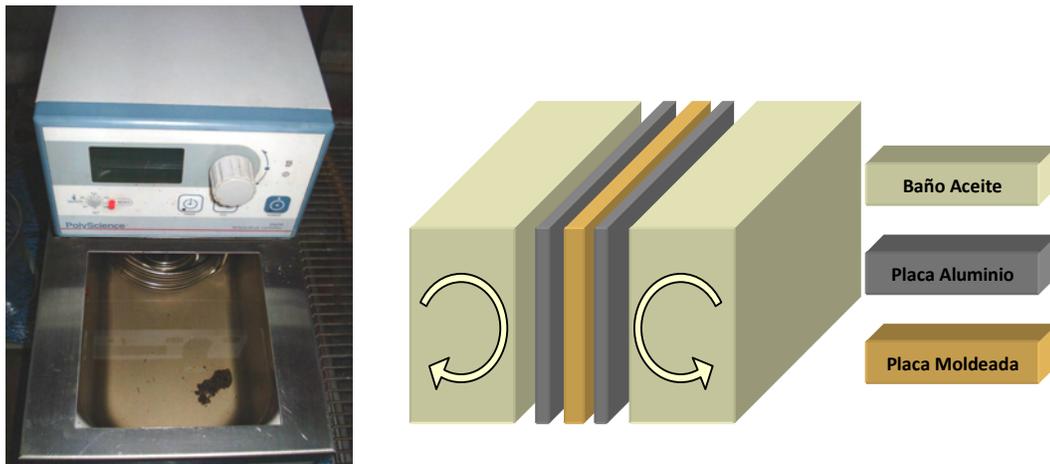


Figura 20: baño de aceite y esquema del curado isotérmico

En el caso de que las placas se utilicen para fabricar probetas, el tiempo de curado en baño de aceite debe ser de 120 minutos para asegurar conversión completa. Las placas utilizadas para obtener micropartículas deben estar prereaccionadas y la reacción debe avanzar alrededor del 70% a fin de que las partículas puedan continuar reaccionando gracias a las insaturaciones pendientes, esto se logra con un curado de 30 minutos. Los tiempos de curado que determinan el avance de la reacción, se determinan a través del análisis del ciclo de curado realizado en el Capítulo 3.1.

2.2 - Obtención de “Micropartículas Reactivas”

La obtención de micropartículas reactivas no es sencilla ya que la resina VE es de difícil procesamiento debido a que durante la molienda, el material se deforma sin lograr cortarse y es difícil conseguir grandes cantidades de partículas con el tamaño necesario para utilizarse como materia prima.

En este capítulo se explican algunas de las técnicas utilizadas para procesar resinas VE sin que la reacción avance hasta conversión completa durante el entrecruzamiento, mientras se realiza el curado de la resina.

Molienda de Placas

Las placas pre-reaccionadas durante 30 minutos en baño de aceite, son molidas en molinos de cuchillas, donde se combinan mecanismos de cizalla, fricción e impacto para conseguir una molienda efectiva. De esta forma las placas pasan a tener forma de polvo con tamaño de grano inferior a $74\ \mu\text{m}$.

Se utilizaron molinos Cole Palmer refrigerados con agua, manteniendo tiempos de molienda de 15 minutos. El efecto de fricción en el molino hace que la temperatura se eleve, y pueda favorecer el avance de la reacción o incluso la degradación de la resina, es por ello que se reducen al mínimo los tiempos de molienda lo cual implica un bajo rendimiento de esta etapa del proceso de obtención. Es necesaria la molienda de grandes cantidades de resina prereaccionada para fabricar las numerosas probetas que se utilizan en los ensayos mecánicos a fin de analizar el efecto de diferentes cantidades de micropartículas reactivas sobre la resina virgen.



Figura 21: Molinos Cole Palmer utilizados en la molienda

Una alternativa a este sistema puede ser congelar las placas con nitrógeno líquido para hacerlas más frágiles y más fáciles de procesar en los molinos. Otros autores⁴⁹ han propuesto una polimerización en medio acuoso.

Secado del Polvo en estufa

Una vez molidas las placas con conversión controlada, se procede a colocar el polvo en estufa a 50°C durante 90 minutos a fin de eliminar la humedad de la resina finamente molida. Se utilizan bandejas para maximizar la superficie de secado en la estufa.

Tamizado del Polvo

Una vez molido y seco se agrega silica gel al polvo para que no se hidrate, y se pasa a un tamiz de la serie Tayler de 74 µm con agitador. Se tamiza durante 45 minutos y de este proceso surgen las micropartículas pre-reaccionadas. Las mismas son colocadas en bolsas plásticas selladas hasta su posterior utilización.

Análisis de las Micropartículas por Microscopía

A fin de conocer la distribución de tamaños de las micropartículas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM, y las imágenes fueron procesadas con el software Image-Pro Plus - Versión 6.1. Se determinó tanto el tamaño medio como la distribución de tamaños de micropartículas.

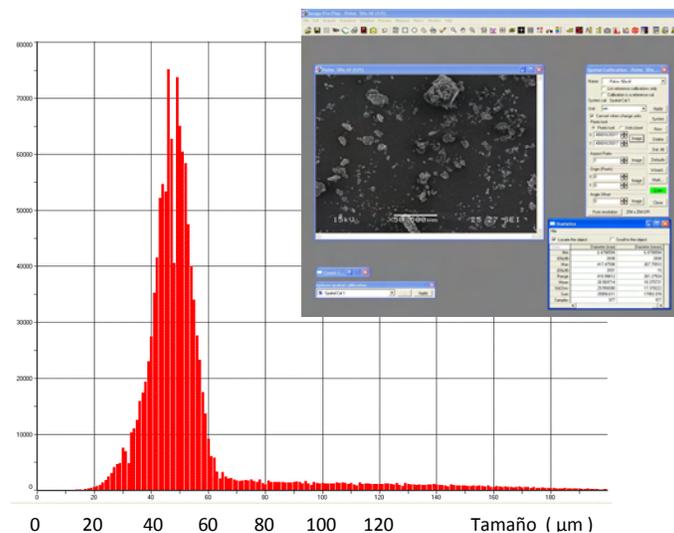


Figura 22: distribución de tamaños de micropartículas por análisis de imágenes

Capítulo 03

Propiedades mecánicas de resinas viniléster

Este capítulo estudia la relación entre las propiedades mecánicas de las resinas viniléster con la morfología de la microestructura. Para ello es necesario conocer las características de la resina y las variables que afectan su comportamiento.

Se realiza un análisis de la cinética de curado, modificando las variables que pueden ser afectadas, tanto de la resina como de los parámetros de procesamiento, a fin de conseguir modificaciones estructurales que potencien las propiedades.

3.1- Ventajas e inconvenientes en el uso de resinas termorrígidas

El uso de resinas termorrígidas se ha incrementado de manera significativa en los últimos tiempos al desarrollarse ampliamente la industria y el mercado de los materiales compuestos.

Las excelentes propiedades y los bajos costos de las materias primas, asociados a los rentables costos operativos, hacen que estos materiales tengan un gran desarrollo dentro de campos de trabajo que requieren materiales de alto rendimiento.⁶⁷

Las resinas viniléster, así como las poliéster son las mas utilizadas en las técnicas de procesamiento de RTM debido a las buenas propiedades mecánicas y químicas, a las que se le suma la muy buena reactividad de sus instauraciones, y se agrega la baja viscosidad. Todo esto permite realizar inyecciones de resina a bajas presiones operativas, manteniendo un flujo homogéneo y un buen mojado de los refuerzos⁶⁸

A pesar del comportamiento mecánico y químico general de las resinas viniléster, las cuales serán nuestro objeto de estudio, estas presentan una baja tenacidad a la fractura, así como una elevada contracción durante el curado.

En la actualidad se busca mejorar estos inconvenientes, basándose en el aumento de los mecanismos de disipación de energía generando estructuras heterogéneas, ya sea inducidas por la polimerización o por el agregado de aditivos elastoméricos para mejorar la tenacidad. Para los problemas de gran contracción en la etapa de curado, se han utilizado modificadores termoplásticos (Low Profile) en diferentes formulaciones.

En este capítulo se estudiarán algunas de las propiedades de resinas VE para poder contrastar los resultados obtenidos luego de realizar las modificaciones que produce el agregado de las micropartículas, debido al cambio microestructural que éstas introducen, el cual es responsable de las mejoras en las propiedades.

3.2- Efecto del tiempo de curado

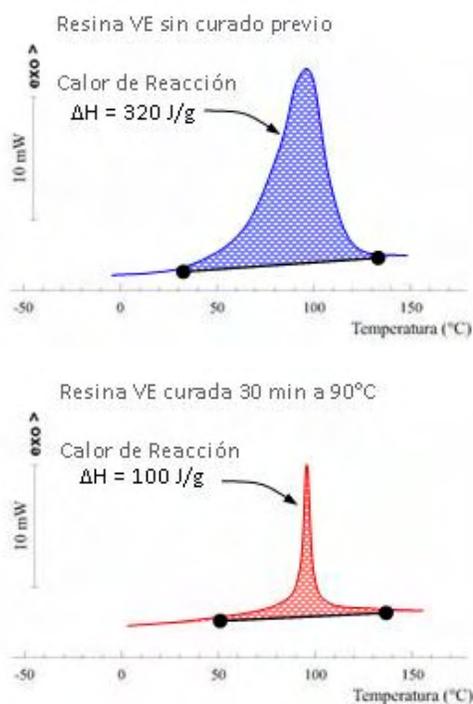
El análisis del ciclo de curado de un sistema catalítico a una temperatura de curado particular, permite seleccionar dichas variables para conseguir los parámetros más

⁶⁷ Atta A.M.; Elnagdy S.I.; Abdel-Raouf M.E.; Elsaeed S.M.; Abdel-Azim A.J.; Polym Res 2005. 12, 373

⁶⁸ Seely J (1988) in *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 12 2nd Edit.

eficientes al momento de mejorar las propiedades. Para realizar el estudio de los ciclos de curado se utilizó un calorímetro diferencial Shimadzu DSC-50 y las muestras fueron pesadas en balanza analítica ya que su masa es del orden de los 6 mg. Las mismas fueron colocadas en cápsulas de aluminio y ensayadas en ciclos de calentamiento que comenzaban desde temperatura ambiente hasta los 220°C. Para todos los ciclos, la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. Se fijó una formulación inicial del sistema catalítico y se moldearon placas por colada, retirando los moldes del baño de aceite a diferentes tiempos de curado y sumergiéndolos en baño de agua y hielo.

El avance de la reacción fue estudiado midiendo el calor residual de reacción a cada uno de los tiempos de curado. Se analizan distintas muestras prereaccionadas, registrándose un pico exotérmico correspondiente a cada una, y para una muestra que no ha sido curada, con el objetivo de obtener el calor total de la reacción. Con esta información es posible conocer la cinética de la reacción mediante el siguiente análisis.



Tiempo [min]	Calor Residual [J/g]	Conversión [%]
150	25	92
135	28	91
120	35	89
105	30	91
90	39	88
75	35	89
50	51	84
50	52	84
45	64	80
45	59	82
40	70	78
40	64	80
35	82	74
30	100	69
30	89	72
30	120	63
25	128	60
25	130	59
20	120	63
0	320	0

Ecuación 1

$$\alpha = \frac{\Delta H^{t_0} - \Delta H^{t_i}}{\Delta H^{t_0}}$$

$\Delta H^{t=0}$ Calor de reacción de sistemas sin curar.
 $\Delta H^{t=i}$ Calor residual de reacción de sistemas curados durante un tiempo t_i .

Figura 23: Corridas de DSC del sistema inicial y los sistemas prereaccionados para estudiar el ciclo de curado

El proceso se realizó modificando las proporciones de catalizador e iniciador del sistema catalítico original, y/o la temperatura de curado isotérmico del baño, hasta conseguir que la velocidad de avance de la reacción permita obtener placas con conversión completa, o incompleta, en tiempos razonables.

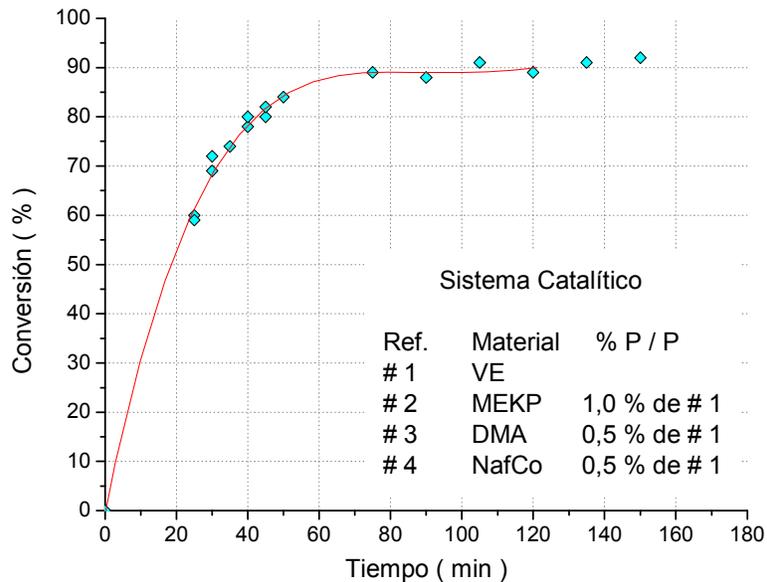


Figura 24: gráfica del ciclo de curado utilizado

Se encontró que la cinética de reacción para el sistema catalítico curado a una temperatura homogénea de 90°C en aceite, presenta el comportamiento que mas se adecua a los tiempos de trabajo, ya que no solo permite conseguir un curado completo en 120 minutos, sino que el curado incompleto que se realiza para obtener placas pre-reaccionadas de conversión controlada cercana al 70%, tiene lugar en un tiempo de 30 minutos de acuerdo a la Figura 24.

3.3- Efecto del porcentaje de estireno

Como se ha mencionado anteriormente, el estireno actúa como solvente de los monómeros viniléster, siendo miscible en todo rango de composiciones y manteniendo baja la viscosidad del sistema para facilitar el procesamiento.

Durante los inicios de la reacción de entrecruzamiento se forman estructuras denominadas “nanogeles” que tienen dimensiones del orden del nanómetro, en los cuales hay un conjunto de cadenas que se ramifican hacia el exterior de un núcleo

entrecruzado, a través de reacciones intramoleculares de los radicales libres formados a partir de las insaturaciones en los extremos de las cadenas VE. De esta forma surgen núcleos con una superficie repleta de grupos reactivos, a través de la cual se conectan con otros núcleos o “nanogeles”, formando partículas agregadas o aglomeradas cuyo tamaño es de orden micrométrico, así nacen los “microgeles”⁶⁹⁻⁷⁰.

Durante la reacción de entrecruzamiento y a medida que los microgeles forman reticulados macroscópicos, las restricciones topológicas son cada vez más importantes.⁶⁹⁻⁷⁰ Sin embargo el estireno, que actúa como extendedor de cadenas, tiene moléculas más pequeñas que difunden a través de las redes y reaccionan en las superficies de los nanogeles. Este hecho hace que la estructura final esté fuertemente relacionada con los procesos difusionales y la disponibilidad de estireno en el sistema.

Algunos autores han estudiado la existencia de diferencias micro-estructurales asociadas al porcentaje de estireno, a través de parámetros viscoelásticos obtenidos por ensayos dinámico-mecánicos (DMA), la temperatura de transición vítrea T_g y de la densidad aparente promedio entre puntos de entrecruzamientos M_c .⁶²

Parámetro	Porcentaje de St (% P/P)			
	30	40	50	60
E' (en $T_g + 50^\circ\text{C}$) [MPa]	16,9	12,3	11,2	9,7
Altura Pico Tan δ	0,80	0,91	1,21	1,24
T_g (en Tan δ) [$^\circ\text{C}$]	126,2	117,4	117,9	112,1
M_c [Kg/mol]	0,2679	0,2899	0,3836	0,4403

Tabla 14: propiedades de la resina VE analizadas en DMA⁶²

Los parámetros E' así como la altura de Tan δ , son indicadores del grado de entrecruzamiento y ambos parámetros indican que a medida que aumenta el porcentaje de estireno la red se hace más flexible, por lo tanto el entrecruzamiento es menor, lo cual es consistente con la disminución de T_g .⁷¹

⁶⁹ Brill L.P.; Palmese G.R.; Appl Polym Sci 2000, 76, 1572

⁷⁰ Guo Z.; Sautereau H.; Kranbuehl D.E.; Macromolecules 2005, 38, 7992

⁷¹ Auad, M.L.; Aranguren and Borrajo, J.; Journal of Applied Polymer Science 1997, 66, 1059-1066. *Epoxy-based divinyl ester resin/styrene copolymers: composition dependence of the mechanical and thermal properties.*

Asimismo, los valores de las densidades de entrecruzamiento M_c siguen el mismo comportamiento que el módulo E' , ya que se relacionan a través de la teoría de gomas según:

$$\text{Ecuación 2} \quad E' = \frac{3.R.T.\rho}{M_c}$$

Dado que las propiedades dependen de la microestructura, se realizaron ensayos mecánicos de impacto (“falling weight”) tipo Izod en una máquina de impacto instrumentado “Fractovis de Ceast”, para estudiar cual es el porcentaje de estireno que genera una estructura con las mejores propiedades mecánicas.

La geometría de las probetas se indica en la norma ASTM D256 y para lograr las dimensiones mostradas en la figura 26 se moldean placas de espesor E , las cuales son cortadas con una sierra de disco diamantado para termorrígidos y lijadas con diferentes granulometrías hasta alcanzar las dimensiones C y F especificadas en la norma, mientras que la entalla es realizada mediante una entalladora Shimadzu.

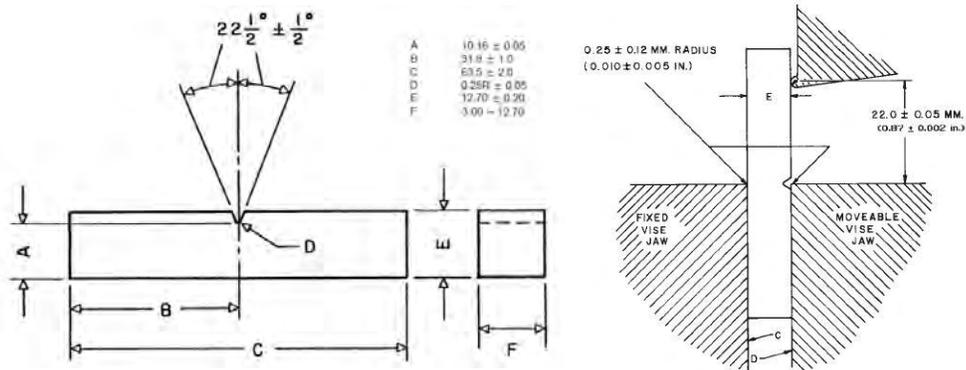


Figura 26: geometrías de probeta y detalles de ensayo de Impacto IZOD - ASTM D256

A través de las curvas de carga- desplazamiento obtenidas en los ensayos, y de la geometría de las probetas ensayadas, se puede conocer la energía absorbida durante el impacto. La función “ $F(x)$ ” se integra a partir de las curvas obtenidas del ensayo y representa la energía acumulada, mientras que el área remanente que surge de la multiplicación del espesor de las probetas por la sección remanente que dejó la entalla en el ancho “ $A.F.$ ”, es la nueva superficie libre creada por el impacto. A continuación se muestra un ejemplo de las curvas obtenidas y del esquema de cálculo necesario para calcular los resultados.

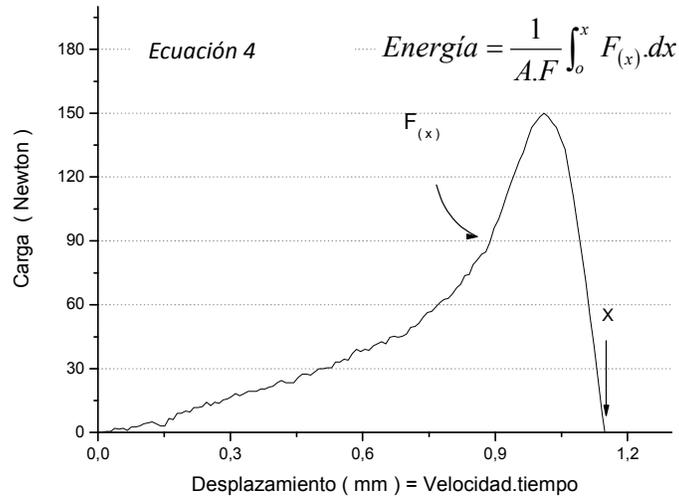


Figura 27: análisis de los datos obtenidos en el ensayo de impacto tipo IZOD

Los resultados obtenidos indican que el 40% de estireno es la cantidad que maximiza la energía absorbida al solicitar las probetas a altas velocidades de impacto en ensayos tipo Izod. Los ensayos que se realizarán en etapas posteriores incorporarán siempre esta cantidad de estireno en la composición inicial.

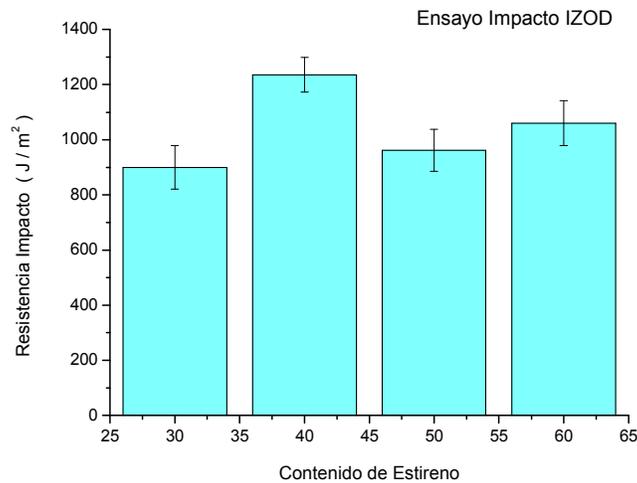


Figura 25: resultados del ensayo de Impacto tipo IZOD

Si bien los resultados no presentan una alta dispersión, los valores que se obtienen de los ensayos son cercanos al orden de la sensibilidad del equipo. Se ensayan 6 muestras por cada porcentaje de St para tener resultados representativos, y una masa de 3,6 kg para que la velocidad del percutor sea constante durante el ensayo.

Capítulo 04

Efectos de la incorporación de micropartículas reactivas

En este capítulo se describe como se obtienen las placas de resina VE modificadas con micropartículas reactivas, y como a través de ellas se producen las probetas para realizar ensayos de Impacto (Izod y Dardo) y de fractura (K_{IC}).

Se realiza además un análisis de la superficie de fractura a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objeto de corroborar los datos obtenidos en los ensayos mecánicos y analizar lo mecanismos de falla.

4.1- Moldeado de placas con micropartículas reactivas

Las micropartículas reactivas continúan reaccionando al ser incorporadas como parte del sistema catalítico inicial, y se entrecruzan formando una red que alcanza conversión completa mucho más rápido que la resina virgen, por lo que se espera que este retículo mejore la capacidad del sistema de absorber energía a través de diferentes mecanismos⁷², los cuales serán analizados en el siguiente capítulo.

En este capítulo se muestran estudios de los efectos de las micropartículas sobre diferentes propiedades de la resina, variando las cantidades relativas de micropartículas utilizadas en el sistema reactivo de partida, a fin de encontrar el porcentaje que maximiza las mejoras en las propiedades.

Procedimiento Experimental

Obtenidas las micropartículas reactivas siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2, se realizan los siguientes pasos para moldear nuevas placas que incluyen micropartículas como material de partida.

1. Se realiza el mezclado de sistemas que incluyen resina virgen con agregados de micropartículas en diferente porcentaje. Las micropartículas son ahora un nuevo material de partida, como se indica en la sección 1 del capítulo 2. El mezclado se realiza con un mezclador de varillas durante 15 minutos a temperatura ambiente.
2. Luego la mezcla es sonicada a 25°C durante 30 minutos para eliminar las burbujas generadas durante el mezclado y homogeneizar el sistema.
3. El nuevo sistema “Micropartículas-Resina” es combinado con el catalizador y el iniciador, para luego ser colado en molde de Aluminio y curado en baño de aceite a 90°C durante 120 minutos, para asegurar conversión completa.

De esta manera se obtienen placas fabricadas a partir de micropartículas reactivas y resina virgen, las cuales son estudiadas para evaluar los cambios en las propiedades y en la microestructura, conseguidos a partir de modificar la composición inicial de la resina, manteniendo el mismo esquema de procesamiento.

⁷² Qi Zhao ; S. V. Hoa; Journal of Composite Materials 2007; 41; 201 *Toughening Mechanism of Epoxy Resins with Micro/Nano Particles*

4.2- Efectos del agregado de las micropartículas

A continuación se analizarán las diferentes variables que pueden verse afectadas al agregar micropartículas reactivas al sistema de partida, ya que se relacionan directa o indirectamente con la microestructura.

1.- Efectos sobre la Contracción Volumétrica

Para estudiar el efecto de las micropartículas sobre la contracción volumétrica, se realizaron mediciones de densidad de fluidos por Picnometría, y de sólidos por el Método de flotación y hundimiento. Los sistemas a estudiar son “resina con 10% P/P micropartículas reactivas” y “resina virgen”, tanto en su forma líquida como de sólidos curados a 90°C durante 2 horas para asegurar conversión completa.

A - Medición de la densidad de fluidos - Picnometría

Medición de la densidad de 3 muestras de la resina con el agregado de 10%P/P de micropartículas, las cuales son mezcladas y sonicadas como se indica en la sección 1 de este capítulo, y de 3 muestras de resina virgen. Se utiliza un picnómetro y una balanza analítica. Por diferencia de pesadas se obtiene la masa de resina contenida en el picnómetro cuyo volumen es conocido cuando el fluido alcanza el aforo.

Esquema de cálculo

$$\text{Ecuación 3} \quad \rho_{\text{Líquido}} = \frac{M_{\text{Picnómetro}}^{\text{Líquido}} - M_{\text{Picnómetro}}}{V_{\text{Picnómetro}}}$$

B -Medición de la densidad de sólidos – Flotación y Hundimiento

Las muestras de resina virgen y las muestras con micropartículas son catalizadas y curadas por 120 minutos a 90°C, como se explicó en el capítulo 3. Para conocer las densidades de los sólidos, obtenidos luego del curado, se utilizan dos solventes que son seleccionados tanto porque la densidad de los sólidos es intermedia entre las densidades de ambos solventes como por la miscibilidad total en todo rango de composiciones. Los solventes seleccionados son:

Tetracloruro de carbono (CCl_4): Densidad = $1,58 \text{ gr/cm}^3$

Tolueno ($\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_5$): Densidad = $0,87 \text{ gr/cm}^3$

Se coloca la muestra sólida en una probeta de 500 ml y se agregan ambos solventes, buscando que la mezcla de solventes alcance la misma densidad del sólido inmerso en ella. Esto se consigue cuando la muestra sólida recibe el mismo empuje y queda en equilibrio sin hundirse ni flotar, momento en el cual se mide la densidad de la solución por picnometría, la cual se corresponde a la del sólido.

Sistema		Masa	Volumen Picnómetro	Densidad
		(g)	(cm^3)	(g / cm^3)
Fluido	Resina	37,908	33,332	1,137
	Resina + 10% P/P MP	38,048	33,332	1,141
Sólido	Resina	34,232	33,332	1,021
	Resina + 10% P/P MP	34,032	33,332	1,027

Tabla 15: resultados de la medición de densidad de la resina sólida por picnometría

La contracción volumétrica se calcula a partir de los volúmenes de resina líquida y resina curada. Se analizan muestras de placas con resina virgen y muestras con micropartículas. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Sistemas Viniléster	Contracción volumétrica (%)
Resina	10,2
Resina + 10% P/P MP	9,8

Tabla 16: resultados del efecto de las micropartículas sobre la contracción volumétrica

A partir de los resultados obtenidos se observa que no hay un cambio apreciable en el comportamiento respecto a la contracción volumétrica, ya que las diferencias encontradas son del orden del error de los instrumentos.

2.- Efectos sobre las propiedades mecánicas

A - Resistencia al Impacto - Ensayo Izod

A fin de estudiar la capacidad del material de absorber energía, se realizan ensayos de impacto tipo Izod en una máquina de impacto instrumentado "Fractovis de Ceast". Se realizan ensayos de dos resinas diferentes, viniléster y

poliéster a fin de poder comparar el efecto de las micropartículas en ambos materiales, para ello se reproduce el mismo procedimiento de fabricación de placas y probetas. Finalmente, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

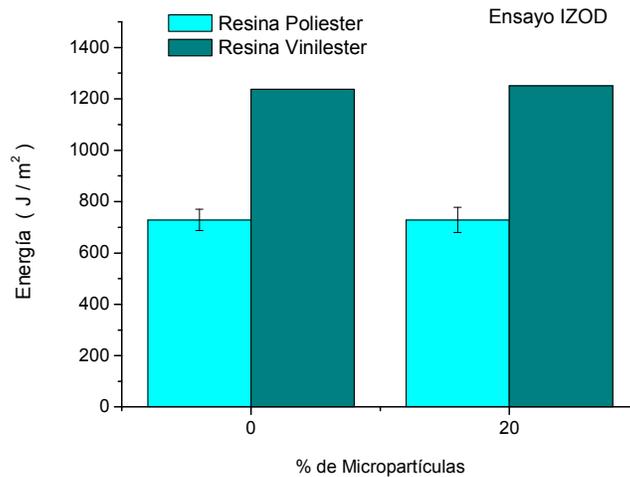


Figura 28: resultados del ensayo de Impacto tipo IZOD

A partir del gráfico anterior se puede concluir que no se evidencian mejoras frente a la resistencia al impacto en las probetas de resina VE, ni en las probetas PE. El promedio de los resultados es el mismo para las resinas solas o con partículas, este hecho se repite en ambas resinas.

B - Resistencia al Impacto - Ensayo Dardo

Para intentar obtener más información acerca de la modificación de la microestructura respecto a la acumulación de daño, se decidió realizar ensayos de impacto tipo dardo. La caída de dardo no solo aporta información sobre la energía absorbida en el ensayo, sino que permite identificar visualmente el tipo de falla producida, a partir de la observación de las fisuras que se generan en el material al ser ensayado.

La geometría de las probetas y los parámetros de ensayo cumplen con lo dispuesto en la norma ASTM D1709. Las probetas tienen forma de discos circulares obtenidos directamente por moldeo de placas.

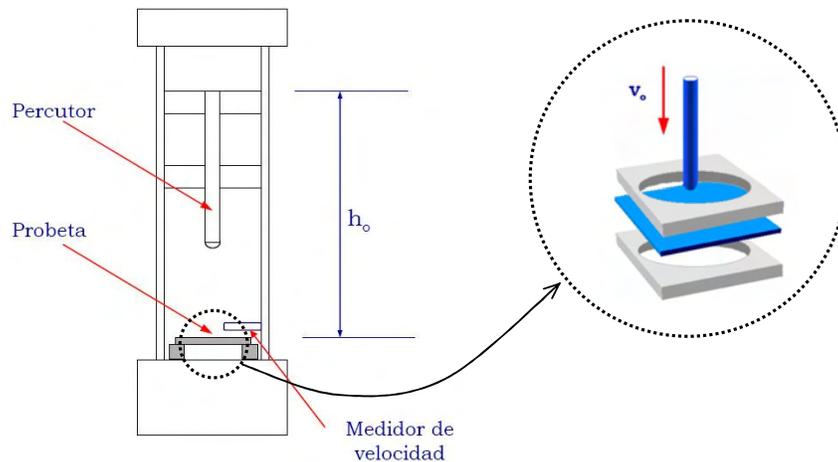


Figura 29: esquema del ensayo de Impacto tipo DARDO – ASTM D1709

Se utiliza una máquina de impacto instrumentado Fractovis de Ceast, donde la probeta, en forma de disco, es fijada en la base del equipo como muestra la imagen anterior. El dardo impacta en la probeta a una velocidad V_o de 1 m/seg la cual determina la altura h_o , y la energía que trae el percutor es función de la altura y la masa elegidas para el ensayo, la cual fue de 3,6 Kg. La energía de impacto debe ser suficiente para conseguir que el dardo mantenga constante la velocidad durante el tiempo que tarda el percutor en penetrar completamente a la probeta impactada.

El esquema de cálculo para Dardo es el mismo que para Izod, a excepción de que la energía se calcula en función del espesor de la placa a ensayada, en lugar del área remanente.

En las probetas se identifican a las fisuras radiales en forma de “estrella” como evidencias de una falla frágil, respecto a fisuras circunferenciales o fisuras que corren de manera escalonada a través de la probeta, causadas por mecanismos de disipación de energía que permiten reconocer a un tipo de falla dúctil. En los gráficos de los ensayos se puede apreciar la escala de carga utilizada y el orden de magnitud de los datos registrados.

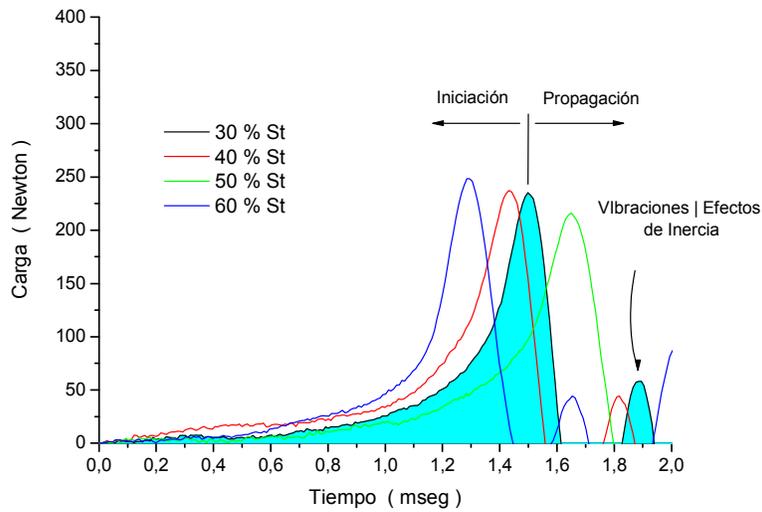


Figura 30: curvas de ensayos de Impacto tipo DARDO

Las muestras graficadas son de carácter ilustrativo y no marcan ninguna tendencia, se representan a fin de mostrar las regiones previas a la fractura (Iniciación) y las posteriores a ella (Propagación). A partir de la integración de las áreas de cada región para todas las probetas, se puede calcular un índice brinda información acerca de la ductilidad a través del cociente entre la energía de propagación y la energía total, este valor debe ser coherente con el espesor de la zona plástica “S” presente en la probeta en forma de discos y marcas de playa, al finalizar el ensayo.

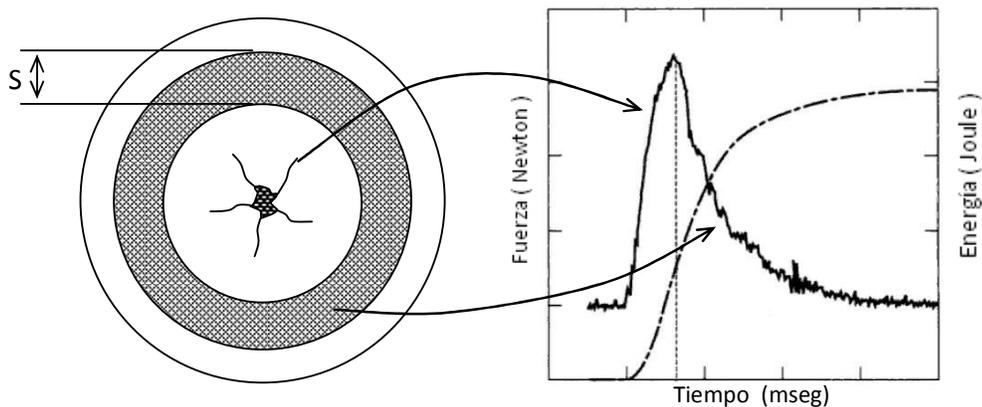


Figura 31: análisis de las curvas de los ensayos de Impacto tipo DARDO

A continuación se muestran los resultados obtenidos y algunas imágenes representativas de estos tipos de falla.

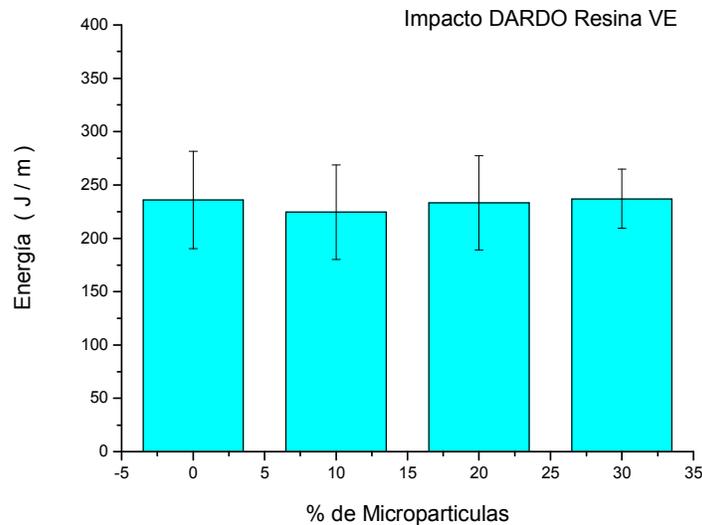


Figura 32: resultados del ensayo de Impacto tipo DARDO

En estos ensayos tampoco se ha podido reconocer ninguna mejora significativa de las propiedades, relacionada al agregado de micropartículas. La energía absorbida por el material durante el impacto no parece ser diferente al agregar micropartículas y este hecho se demuestra en los aleatorios modos de falla que se registran para las probetas en todo rango de composiciones de micropartículas.

En la zona de “iniciación” de las fisuras, la energía se mide por la integración del área bajo la curva y se acumula en la estructura en forma de pequeños crazes que crecen hasta que alcanzan una longitud crítica. Luego de alcanzar la carga máxima los “crazes” son capaces de propagar a través de la estructura, sin embargo la energía es acumulada a través de nuevos y diferentes mecanismos que generan fisuras radiales, y/o redireccionan los frentes de falla (Crack Deflexión), y de esta forma se consigue relajar tensiones y arrestar las fisuras radiales.

Es notable que en agregados de cualquier composición, incluso en probetas donde se realizó más de un impacto, se registran fallas dúctiles, frágiles o mixtas de manera aleatoria, este hecho se muestra en las imágenes siguientes.



Fisuras radiales tipo “Estrella” y circunferenciales son características de este tipo de falla donde la energía por deformación acumulada es baja.



Fisuras que corren en el material y dejan escalones que se asemejan a “Marcas de playa”, son evidencia de una alta capacidad estructural de acumular daño.



Fisuras radiales y circunferenciales se mezclan con las “Marcas de playa”, los mecanismos de acumulación de daño son mixtos.

Figura 33: imágenes de las probetas ensayadas por Impacto de DARDO

El comportamiento aleatorio dúctil-frágil registrado en las fracturas, puede ser un indicador de que los ensayos a medias velocidades de sollicitación, no sean los más indicados para mostrar los cambios estructurales supuestos para este trabajo. A continuación se muestra gráficamente la dependencia de las propiedades respecto a la velocidad de sollicitación, y en el se puede apreciar como a mayores velocidades de deformación, la falla que antes esa dúctil se transforma en frágil, y en todas las propiedades se observa una disminución o pérdida que solo se asocia a un cambio en los parámetros de ensayo.

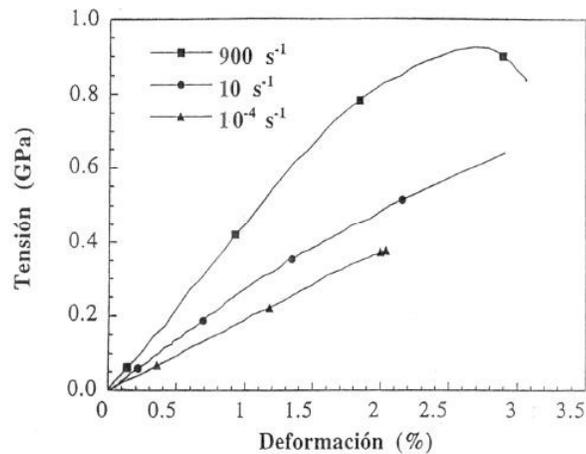


Figura 34: relación entre el comportamiento de materiales frente la velocidad de sollicitación

Siguiendo esta línea, se realizaron ensayos a baja velocidad de carga, donde se evalúa la tenacidad a la fractura del material. En el esquema siguiente se muestran las capacidades de algunos equipos.



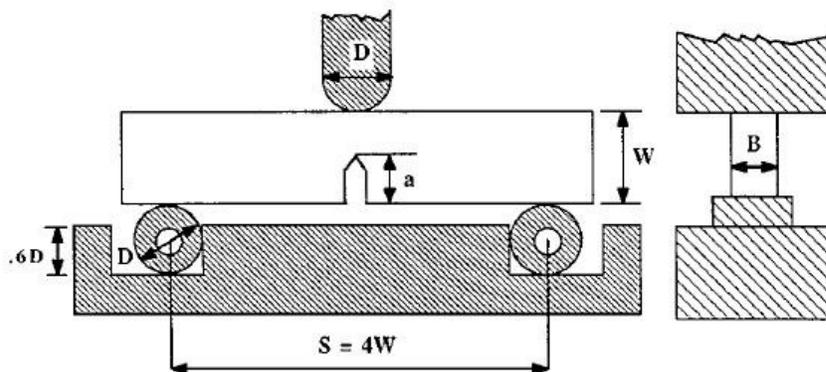
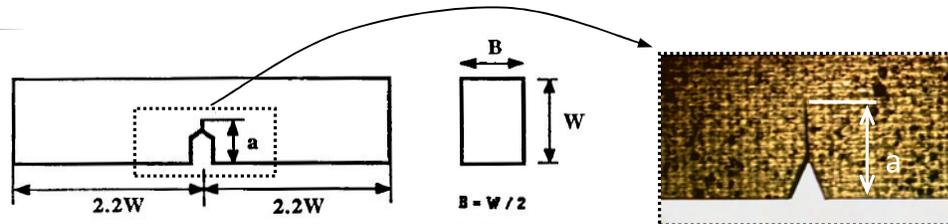
Figura 35: rangos de velocidades de sollicitación de diferentes máquinas de ensayo

C - Tenacidad a la Fractura - Ensayo Fractura K_{1C}

El comportamiento a la fractura en función a los agregados de micropartículas reactivas, se evalúa mediante ensayos de flexión en tres puntos. Las probetas son cortadas y entalladas de la misma manera que las probetas Izod, pero de acuerdo a las geometrías previstas por la norma ASTM D5045, mostradas en la figura 36.

A las probetas entalladas se les inicia una fisura mediante un golpe (“tapping”) sobre una cuchilla cuyo filo se ubica en el vértice de la entalla, de esta forma se genera un avance natural y controlado de fisura según la intensidad del impacto. Luego se mide la longitud “a” de la fisura iniciada para realizar los cálculos y verificar los criterios de validación del ensayo.

A continuación se muestra la imagen de una entalla observadas a través de un microscopio OLYMPUS SZH10 con un aumento de 30X.



B : espesor de la probeta
 S : distancia entre apoyos

W : ancho de la probeta
 σ_y : tensión de fluencia (P_0)

a : longitud de la fisura
 P_Q : carga máxima

Figura 36: geometrías de probeta y detalles del ensayo de Fractura - ASTM D5045-99

Para que los ensayos sean válidos, las geometrías deben cumplimentar los criterios de validación mostrados en la figura 37, asegurando un estado de deformación plana que permita obtener valores de K_{IC} representativos del material.

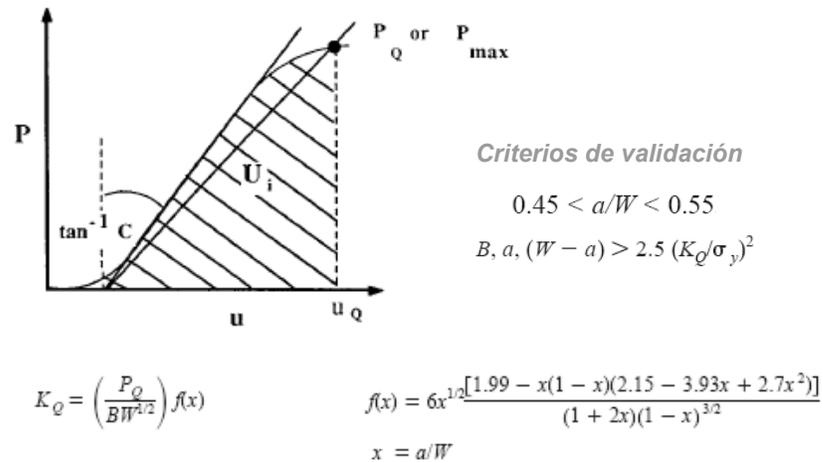


Figura 37: esquema de cálculos y criterios de validación de la norma ASTM D5045

Se realiza el cálculo de la integral para cada curva y se miden los distintos parámetros geométricos de cada probeta, con esta información se calculan los resultados teniendo en cuenta aquellas probetas que cumplen con los criterios de validación que especifica la norma. A continuación se muestran y analizan los resultados obtenidos.

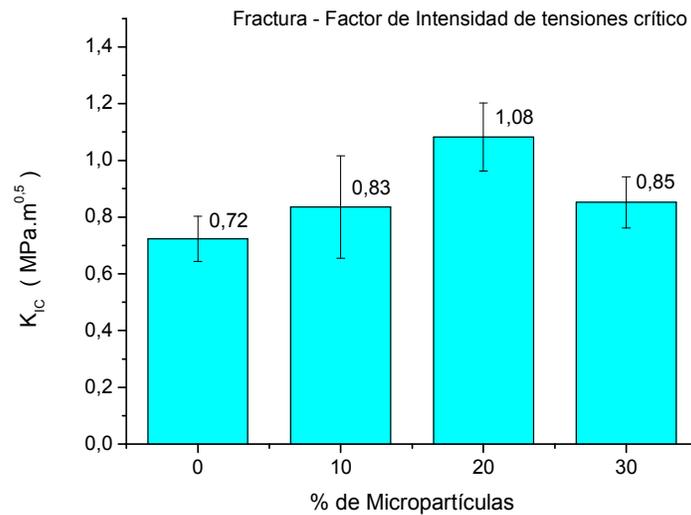


Figura 38: resultados del ensayo de K_{IC} en función al porcentaje de micropartículas

Los ensayos de resistencia a la fractura evidencian los comportamientos esperados que no pudieron ser vistos en ensayos de Impacto, donde las velocidades de sollicitación son elevadas. Los agregados de micropartículas producen una alteración en la microestructura que modifica la capacidad del material para acumular daño a través de deformación. El agregado de un 20% de micropartículas maximiza este efecto, mientras que porcentajes mayores o menores de micropartículas modifican la red mejorando los mecanismos de deformación pero sin tanta eficacia.

Una pobre cantidad de partículas no sería tan efectiva debido a que las modificaciones microestructurales no tendrían un alcance masivo, mientras que mayores cantidades de micropartículas podrían modificar la red hacia estructuras con nuevos mecanismos de acumulación de daño o combinar de manera diferente a los ya existentes, reduciendo en cualquiera de los dos casos la eficiencia global de los mismos.⁷³ Existe una cantidad crítica de partículas que mejora la tenacidad, por lo que el tamaño, la distribución y el grado de avance de reacción de las micropartículas son variables que inciden en la reestructuración de la red que permite aumentar la tenacidad de la resina.

Existen entonces modificaciones microestructurales al agregar micropartículas reactivas al sistema, que son responsables de ampliar los mecanismos de aumento de tenacidad en el material. Para verificar este hecho se realiza un análisis de las superficies de fractura a fin de encontrar evidencias de la presencia de mecanismos de deformación relacionados con la nueva microestructura.

3.- Efectos sobre la Microestructura - Microscopía Electrónica de Barrido SEM

La técnica de análisis de superficies a través de microscopio electrónico de barrido (SEM) es ampliamente utilizada para el estudio de superficies de fractura, en busca de evidencias que sirvan para caracterizar los mecanismos de deformación

⁷³ Chaowasakoo T. y Sombatsompop N., *Comp.Sci. Tech.* , 67, 2282 (2007)

presentes. Se realizó un metalizado de las superficies de fractura con una capa nanométrica de oro, mientras que las imágenes se obtuvieron utilizando un voltaje de aceleración de electrones de 15KV. Las imágenes se muestran en las figuras 39 y 40 y en todos los aumentos utilizados, se observa que la resina sin micropartículas presenta una superficie perfectamente lisa y espejada, la cual indica la presencia de una microestructura con baja capacidad de absorber energía, típica de materiales frágiles.

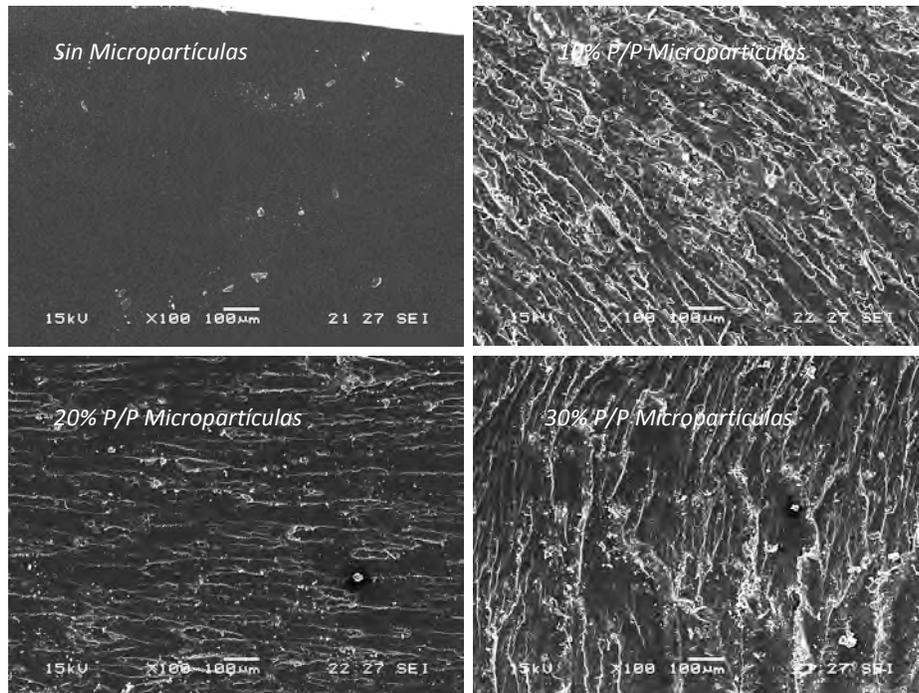


Figura 39: imágenes SEM de superficies de fractura con aumento de 100X

En las imágenes de las muestras que incluyen micropartículas se evidencian nuevos mecanismos de acumulación de daño, representados por un claro aumento en la rugosidad de la superficie de fractura. La propagación de fisuras en estas muestras genera acumulación de deformación plástica en forma de “marcas de playa”.

A medida que se magnifican las imágenes pueden observarse estructuras rugosas en las cuales no se diferencian las micropartículas a ningún aumento (200X – 500X), tampoco se observan zonas de diferente densidad o interfases difusas, lo cual evidencia un buen mezclado de las micropartículas y/o que las mismas se entrecruzan con la resina virgen formando una nueva estructura homogénea.⁷²

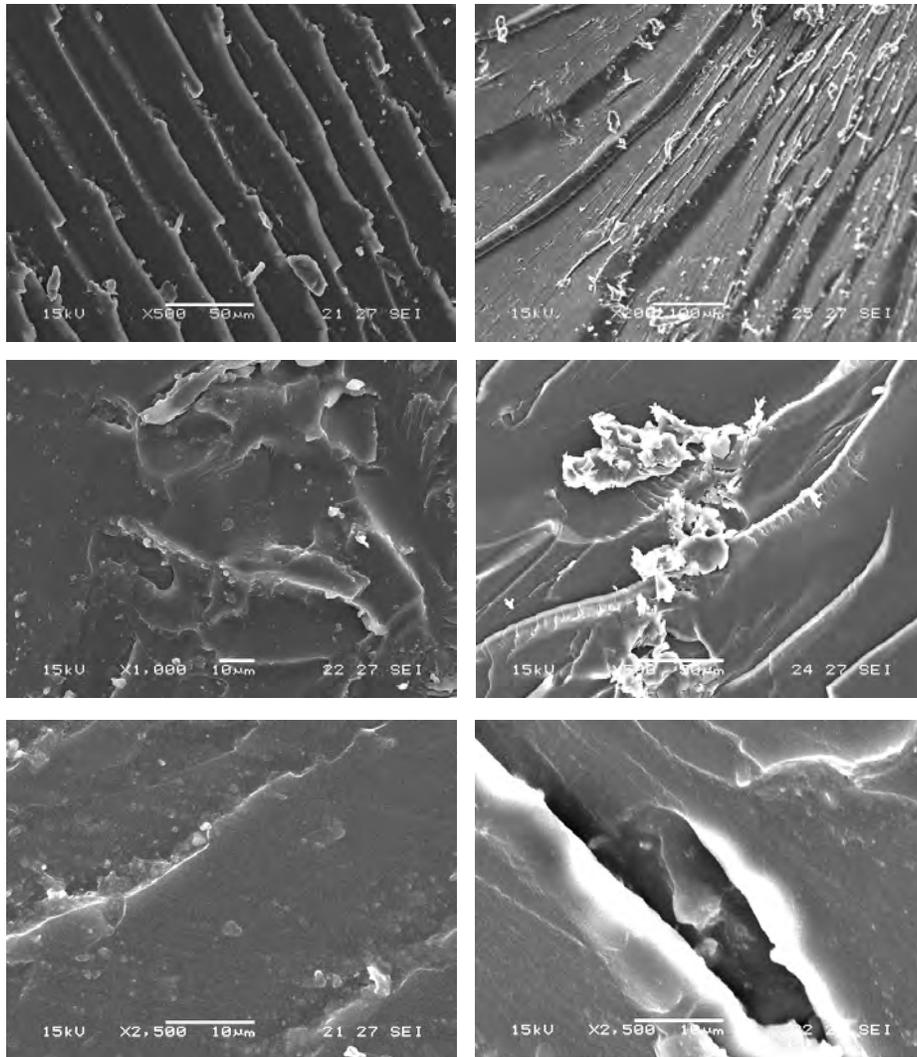


Figura 40: imágenes SEM de superficies de fractura con altos aumentos

Las fisuras corren a través de la estructura y dejan marcas superficiales o “escalones” que son más evidentes a mayores aumentos. Su presencia podría interpretarse como una reorientación del plano de propagación de fisuras generada por cambio en el modo de sollicitación de un modo puro a un estado triaxial, o modo mixto.⁷⁴ La presencia de partículas o regiones de mayor rigidez pueden ser las responsables de este proceso de aumento en la capacidad del material para absorber energía de deformación en su estructura, característica típica del mecanismo de “Deflexión de fisuras”, esta microestructura podría ser observada mediante MFA.

⁷⁴ Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C y Sprenger S.. Polym. , 48, 530 (2007).

Capítulo 05

Conclusiones Generales

A través del trabajo realizado, y con el fin de lograr cumplir los objetivos generales de esta tesis, se pueden evidenciar experimentalmente distintos conceptos planteados como objetivos específicos, que orientan hacia una nueva técnica de procesamiento de las resinas termorrígidas.

El trabajo realizado se centra en mejorar la tenacidad de las resinas viniléster a través de la modificación de los materiales de partida, y su aplicación no se limita solo a la fabricación de moldes de palas de molinos eólicos, sino que se extiende a otros procesamientos que incluyan resinas termorrígidas. La utilización de las micropartículas tiene posiblemente una alta compatibilidad con los distintos métodos actuales de producción de materiales compuestos como *Liquid Composite Molding* (LCM), por lo que el impacto en los costos de producción de materiales compuestos sería bajo ya que no es necesario el reemplazo de equipamiento primario. Estos factores, asociados a las oportunidades de ampliación y sustitución de materiales en aplicaciones donde son necesarias altas prestaciones en servicio, justifican la importancia de esta línea de investigación.

Respecto de los objetivos planteados en el trabajo, se realizó la caracterización del ciclo de curado de la resina viniléster, a través del cual se seleccionó un sistema catalítico que permitió el correcto control del avance de la reacción. Luego, se fabricaron placas prereaccionadas con conversión controlada. Sin embargo, la obtención de micropartículas por molienda y tamizado de placas no fue sencilla por cuestiones técnicas del proceso de molienda. Finalmente y luego de extensas pruebas, se consiguió cumplir dicho objetivo a través de la combinación de técnicas de molienda manual y de diferentes molinos.

Los efectos del porcentaje de estireno en la resina de partida, fueron analizados mediante ensayos de impacto. Los resultados indican que el porcentaje de dicho monómero de partida influye en las propiedades finales. Las diferencias en la energía que es absorbida durante el impacto se asocian a cambios en la microestructura generados durante el curado. Sin embargo la cantidad de estireno en la resina cumple funciones que exceden la de mejorar la tenacidad de la resina, ya que es el responsable de mantener la viscosidad de la misma en valores que permitan

desarrollar un correcto flujo durante el llenado del molde. Asimismo cabe notar que las proporciones de estireno que maximizan las propiedades de la resina viniléster son del orden de las que comúnmente se utilizan en los productos comerciales.

Los resultados de los ensayos que miden la contracción volumétrica durante el curado no fueron los esperados. Si bien se consiguió una leve disminución de dicho parámetro al agregar micropartículas, la magnitud de dicho efecto fue despreciable. No se encontraron, entonces, indicios claros de cambios en la estructura de la red, que provocarían variaciones en las propiedades mecánicas de las resinas. Sin embargo, los resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad a la fractura mostraron un aumento claro en la capacidad de la estructura de absorber deformación. Este hecho fue corroborado mediante micrografías de la superficie de fractura obtenidas por SEM, donde se observó un aumento en la rugosidad superficial de las muestras. Este hecho evidencia la presencia de nuevos mecanismos de acumulación de daño en la estructura.

El análisis de los resultados obtenidos con la correspondiente evaluación del cumplimiento de los objetivos específicos, permiten concluir en términos generales, que existen cambios microestructurales evidentes en las resinas viniléster y se asocian a la presencia de micropartículas reactivas que promueven la presencia de nuevos mecanismos de aumento de tenacidad, a pesar de que aún los mismos no se consigan distinguir completamente.

Trabajos Futuros

1. La obtención de las micropartículas reactivas es la etapa que limita en mayor medida la posibilidad de realizar investigaciones con nuevas resinas y/o diferentes procesos. Se buscará simplificar la forma de obtención de las partículas, manteniendo un control riguroso del avance de la reacción.
2. Un mayor conocimiento de la reología de la resina en función a la cantidad de micropartículas reactivas es también una variable muy importante a estudiar en investigaciones futuras, para asegurar que el flujo de resina durante la etapa de llenado del molde no se vea afectado.
3. Se estudiará la microestructura a través de imágenes obtenidas con Microscopía de Fuerza Atómica, con el fin de identificar más claramente los cambios que se producen en la red entrecruzada de la resina viniléster al agregar las micropartículas prereaccionadas, así como la identificación de nuevos mecanismos de aumento de tenacidad a la fractura. El análisis de los mecanismos de aumento de tenacidad requiere de la mayor cantidad de datos posibles, y el análisis de imágenes es una herramienta muy importante para realizarlo.
4. La adhesión de la nueva resina, que incorpora a las micropartículas reactivas, con los refuerzos de fibra, podría modificarse. Los ensayos de adhesión, o pull out de fibras, mostrarían si se afecta el contacto entre matriz y refuerzo al incorporar micropartículas reactivas como materia prima inicial.
5. Investigar como afecta el peso molecular promedio de cadena de resina viniléster a la microestructura, respecto a la presencia de micropartículas y en relación a la posibilidad de afectar la elevada contracción de la resina viniléster.

Referencias

1. Fuente: Asociación Argentina de Energía Eólica AAEE; Proyecto presentado a la Unión Industrial Argentina (2008)
http://www.argentinaeolica.org.ar/portal/index.php?option=com_content&task=view&id=251&Itemid=1
2. Fuente: Greenpeace España; Planteamiento sobre la Energía Eólica (2005);
<http://www.greenpeace.org/raw/content/espana/reports/energ-a-e-lica-terrestre-plan.pdf>
3. Li, H. Tesis Doctoral: Síntesis, Caracterization and Properties of Vinyl Ester Matriz Resins; Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998
4. Dua, McCullough, and G. R. Palmese (1999), Polymer Composites, vol 20, nro 3 379-391
5. Martin, JS, Laza, JM, Morra's, ML, Rodríguez M, León LM (2000), Polymer vol41 4203-4211
6. Stocchi A.; Tesis Doctoral 2009 "*Comportamiento Mecánico y Fractura de Compuestos de Matriz Polimérica Basados en Recursos Renovables*"
7. Patel, B.A.; Pachha,R.R.; Thakkar, J.R.; Patel, R.D. Macromolecular Reports 1995,A31, 145.
8. Young, R.E. En Unsaturated Polyester Technology; Bruins, P.E. Ed.; Gordonand Breach: New York, 1976
9. Li, H.; Sun X.; Lee, L.J. Polym Eng Sci 1999, 39, 646.
10. Mortaigne, B.; Feltz, B.; Lauren, P.; J.Appl. PolymSci 1997, 66, 1703-1714
11. Cao, X.; James Lee, L.; J. Appl. Polym Sci 2003, 90, 1486-1496.
12. Selley, J.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 12, 2nd Edit. Mark Bikales Overberger-Menges, Jhon Wiley and Sons, Inc. New York.
13. Bellenger, V.; Verdu, J.; Ganem, M.; Mortaigne, B. Polym Compos 1994, 2, 9.
14. Li, H.; Burts, E.; Bears, K; Ji, Q.; Lesko, J; Dillard, D.A.; Riffle, J.S.; Puckett, P.M. J. Compos Mater 2000, 34,1512
15. Zawke, SH. Handbook of Thermosetting Resins; Goodman, SH. Ed.; Noyes Publications N Jersey1986
16. Pascault, JP; Sautereau, H; Verdu, J; Williams, RJJ; Thermosettings Polymers; Marcel Dekker, Inc New York 2002
17. Guo, Z.; Sautereau, H.; Kranbuehl, DE; D.E. Macromolecules 2005, 38, 7992
18. Solomon, DH.; Pille, L.; Macromol Chem Phys 1994, 195, 2477
19. Dusek, K.; Polym Gel Networks 1996, 04, 383
20. Dusek, K.; Ang Makromol Chem 1996, 240, 01
21. Jost, N.; Tesis Doctoral: Vernetzung und Chemorheologie von Durometen mit Hybrider und Interpenetrierender Struktur; Band 43, Technische Universität Kaiserslautern, 2004
22. Rey, L.; Galy, J.; Sautereau, H; Macromolecules 2000, 33, 6780
23. Pascault, J.P.; Williams, R.J.J.; En Polymer Blens, Vol. 1: Formulation; Paul, D.R.; Bucknall, C.B., Eds; Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000; Chapter 13.
24. Soulé, E.R.; Borrajo, J.; Williams, R.J.J.; Polym Eng Sci 2006, en prensa.
25. Ganglani, M.; Carr, S.H.; Torkelson J.M.; Polymer 2002, 43,2747-2760. *Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free- radical polymerizing thermoset*
26. Lange, J.; Ekelöf, R.; George, G.A. Polym Commun 1999, 40, 3595

27. Auad, M.L.; Frontini, P.M.; Borrajo, J.; Aranguren, M.I. *Polymer* 2001, 42, 3723.
28. Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.J. *Appl Polym Sci* 2006, 100, 4012
29. Robinette, E.J.; Ziaee, S.; Palmese, G.R. *Polymer* 2004, 45, 6143.
30. Donald, A.M. and E.J. Kramer, *Journal of Material Science.*, 17]1871(1982).
31. Kinloch, A.J. and R.J. Young, . 1983, New York: Applied Science Publishers. 182-225.
32. Mitchler, G.H.; *Correlation between craze formation and mechanical behaviour of amorphous polymers* ;*Journal of Material Science*, 25]2321-34(1990).
33. Haward, R.N., D.H. E., and T.L.R. G., *Journal of Materials Science* 1978, 13, 2092.
34. Doyle, M.J., *Journal of Materials Science* 1975, 10, 159.
35. Donald, A.M. and E.J. Kramer, *Phil Mag.*, 1981, A43, 857.
36. Kambour, R.P.; *Crazing and cracking in glassy homopolymers* ; pp.313-329 en *Polymer blends and mixtures*.
37. Argon, *Sources of toughness in polymers*; pp.2661-81 *Advances in Fracture Research*, Pergamon Press, Oxford
38. Kramer, EJ and EW Hart *Theory of slow steady state crack growth in polymeric glasses*. *Polymer* 1984, 25, 1667
39. Malik, M.; Choughary, V.; Varma L.K. *J Appl Polym Sci* 2001, 82, 416.
40. Shan, L.; Robertson C.G.; Verghese, K.N.E.; *J Appl Polym Sci* 2001, 80, 917.
41. Li, W.; Lee, L.J. *Polymer* 2000, 41, 685.
42. Evans, A.G., Williams, S. and Beaumont, P.W.R. (1985). On the Toughness of Particulate Filled Polymers, *J. Mater. Sci.*, 20: 3668–3674.
43. Oritz, M. (1987). A Continuum Theory of Crack Shielding in Ceramics, *J. Appl. Mech.*, 54:54–58.
44. Boogh L, Petterson B, Mañson J-AE. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. *Polymer* 1999;40(9):2249–61.
45. Mezzenga R, Mañson J-AE. Thermo-mechanical properties of hyperbranched polymer modified epoxies. *J Mater Sci* 2001;36(20):4883–91.
46. J. Verrey, Y. Winkler, V. Michaud, J.-A.E. Manson (2005); *Interlaminar fracture toughness improvement in composites with hyperbranched polymer modified resin*
47. Karger-Kocsis J.; Fröhlich J.; Gryshchuk O.;Kautz H.; Frey H.; Mühlaupt R.; *Polymer* 2004, 45, 1185
48. Williams R.J.J.;Rozemberg B.A.; Pascault J.P. *Adv Polym Sci* 1997, 128, 97.
49. Pascault, J-P, Valette, L., Barbeau, P. and Magny, B. (2005). U.S. Pat. 6.878.776. Thermosetting resin compositions comprising cross-linked reactive microparticles with improved mechanical strength
50. Bucknall, C.B., *Toughened polymers*. 1977, London.: Applied Science Publishers LTD
51. Mitchler, G.H. and S.J. U., *Investigations of micromechanical and failure mechanisms of toughened thermoplastics by electron microscopy* en *Toughened Plastics II*, American Chemical Society.
52. Argon, A.S. (1989). In: Samala, K., Ravi-Chander, K., Taplin, D.M.R., Rama Rao, P. (eds), ICF7, *Advances in Fracture Research*, Eds, Pergamon Progress, New York.
53. Kinloch, A.J., Shaw, S.J., Tod, D.A. and Hunston, D.L. (1983). Deformation and Fracture Behavior of a Rubber-toughened Epoxy: 2 Failure Criteria, *Polymer*, 24 (4): 1355–1363.
54. Yee, A.F. and Pearson, R.A. (1986). Toughening Mechanisms in Elastomer-modified Epoxies, *J. Mater. Sci.*, 21: 2462–2474.

55. Evans A.G.; Williams S.; Beaumon P.W.R.; Journal of materials science 1985, 20, 3668
56. Ohlberg, S.M.; G.H. R., and H.C. M.; J. Amer. Ceram. Soc, 45]1(1962).
57. Forwood, C.T. and F.A. J., Phil Mag., 11]1067(1965).
58. Lange, F.F. (1971). The Interaction of a Crack Front with a Second-phase Dispersion, J. Mater. Sci., 54: 983–992.
59. Evans A.G.; Williams S.; Beaumon P.W.R.; Journal of materials science, 20, 3668 (1985)
60. Bucknall, C.B.; *The micromechanics of rubber toughening*. Makromol. Chem., Macromol. Symp, 20[21]425-439(1988)
61. Brill, R.P. and Palmese; *An Investigation of viniléster styrene bulk copolymerization: Cure kinetics using Fourier Transform Spectroscopy*; Journal of Applied Polymer Science (2000), 66 1059-1066
62. Rodríguez E.; Tesis Doctoral *Materiales compuestos con fibras naturales y matrices Termorrígidas obtenidas por RTM* (2005)
63. Proia M.; Proyecto Final *Relación Estructura-Propiedades en resinas Viniléster* 1999, IV-4
64. Li L. and Lee J. (2001); *Effects of inhibitors and retarders on low temperature free radicals crosslinking polimerizatition between styrene and viniléster resin*; Polymer Engineering and Science, 41, 1 53-65
65. Scott T.F.; Cook W.D. and Forsythe J.S. (2002); *Kinetics and network structure of thermally cured viniléster resins*; European Polymer Journal, 38 705-716
66. Proia M.; Proyecto Final *Relación Estructura-Propiedades en resinas Viniléster* 1999, I-9
67. Atta A.M.; Elnagdy S.I.; Abdel-Raouf M.E.; Elsaeed S.M.; Abdel-Azim A.J.; Polym Res 2005. 12, 373
68. Seely J (1988) in *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 12 2nd Edit.
69. Brill L.P.; Palmese G.R.; Appl Polym Sci 2000, 76, 1572
70. Guo Z.; Sautereau H.; Kranbuehl D.E.; Macromolecules 2005, 38, 7992
71. Auad, M.L.; Aranguren and Borrajo, J.; Journal of Applied Polymer Science 1997, 66, 1059-1066. *Epoxy-based divinyl ester resin/styrene copolimers: composition dependence of the mechanical and thermal properties.*
72. Qi Zhao and S. V. Hoa; *Journal of Composite Materials* 2007; *Toughening Mechanism of Epoxy Resins with Micro/Nano Particles*
73. Chaowasakoo T. y Sombatsompop N., *Comp.Sci. Tech.* , 67, 2282 (2007)
74. Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C y Sprenger S.. *Polym.* , 48, 530 (2007).