

INFLUENCIA DE LA FORMULACION DE UNA RESINA MODACRILICA SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS Y TERMICAS

Valea, A.; Mondragón, I.; González, M.L.

Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea; UPV/EHU
EUITI de Bilbao Plaza La Casilla nº 3; BILBAO-48012
iapvapea@lg.ehu.es

RESUMEN

En el presente trabajo se ha utilizado una resina modar que combina propiedades características de las resinas poliéster modificada con grupos ester acrílico, reforzada con fibra de vidrio E en concentración variable para mejorar las propiedades mecánicas y las térmicas, empleando diferentes sistemas catalizador/acelerador. Se han evaluado las reactividades para las diferentes formulaciones y se han medido las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que permiten caracterizar los sistemas bajo el punto de vista ingenieril.

ABSTRACT

In this work we have used a modar resin that joint characteristic properties of polyester resin modified with acrylic groups, reinforced with glass E fiber in a variable concentration, formulated for best, mechanical and thermal performance, with different catalyst systems. The reactivity has been evaluated for the different formulations and the physical, thermal and mechanical properties that characterise this systems by engineering point of view has been measured.

ÁREAS TEMÁTICAS PROPUESTAS: Aplicaciones prácticas en Ingeniería.

PALABRAS CLAVE: Resinas modacrílicas reforzadas, PRFV, Propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 25 años la tecnología y conocimiento, con respecto a la fabricación y aplicaciones de las resinas termoendurecibles, se han desarrollado en amplitud y profundidad, especialmente en resinas de poliéster insaturado, vinilésteres y resinas de ester-uretano. Los poliésteres insaturados ofrecen unas excelentes características de procesado, con una extensa variedad de sistemas de curado, que permiten el uso de catalizadores peróxidos convencionales sin riesgo de aparición de espuma. Las resinas esteres-epoxídicas presentan buenas características térmicas características, unidas a una probada resistencia a los agresivos, poseyendo buenas características de humectabilidad para la fibra de vidrio de refuerzo. Introduciendo la química de los grupos uretano en las cadenas de poliéster, existe la posibilidad de mejorar la dureza y resistencia a impacto así como la adhesión a las fibras de refuerzo, con la ventaja adicional de producir y mantener una buena tixotropía en estas resinas. En cuanto a las tecnologías de transformación, estas resinas pueden utilizarse en la mayoría de los sistemas convencionales, contacto, proyección, RTM, infusión, FW, pultrusión, etc.

En el presente trabajo se ha utilizado una resina modar que combina propiedades características de las resinas

poliéster modificada con grupos ester acrílico, reforzada con fibra de vidrio E en concentración variable para mejorar las propiedades mecánicas y las térmicas, empleando diferentes sistemas catalizador/acelerador. Se han evaluado las reactividades para las diferentes formulaciones y se han medido las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que permiten caracterizar los sistemas bajo el punto de vista ingenieril. Así mismo se ha estudiado el efecto que puede producir el proceso de postcurado sobre las propiedades de las formulaciones estudiadas.

2. EXPERIMENTAL

La resina utilizada ha sido una modacrílica (Modar 865 suministradas por Ashland Chemical Hispania, S.A). El catalizador peróxido de metiletilcetona (PMEK) al 1,5 phr y como acelerador se ha utilizado octoato de Cobalto 0,30 phr. También se ha utilizado peróxido de benzoilo (PBO) al 1%, siguiendo el método SPI para la medida para normativa de la reactividad de la resina. Carga CaCO₃ de 3 µm OMYACARB y como refuerzo fibra de vidrio E en forma de tejido equilibrado 0°/90° de 500 g/m².

Para medir la reactividad se ha utilizado el método SPI, utilizando catalizador PBO al 1%; PMEK/Octoato de Cobalto = 1,50/0,30 phr (en molde a 50°C) y finalmente con PMEK/Octoato de Cobalto con la

mayor cantidad de carga de CaCO_3 que se haya podido dispersar (que correspondió a 141,8 phr en molde a 50°C). Las temperaturas se han medido con una termosonda PT-100 Crison Digit y el tiempo se ha medido con cronómetro Heuer $\pm 0,01\text{s}$.

Se han moldeado placas siguiendo el método de contacto a mano para las siguientes formulaciones: Resina modacrílica 826 catalizada con PMEK / octoato de cobalto = 1,50/0,30 phr 1) sin refuerzo; 2) con dos capas FV; 3) 4 capas de FV y 4) 6 capas de fibra de vidrio de refuerzo

El proceso de postcurado ha consistido en un ciclo de 170°C durante 3 horas seguido del consiguiente acondicionamiento previsto por UNE. Para poder observar la variación dimensional en volumen y en masa, se han medido y pesado las probetas antes y después del proceso de postcurado, con calibre digital Mitutoyo Digit ($\pm 0,01\text{ mm}$) y balanza analítica AND ($\pm 0,1\text{mg}$) respectivamente.

Los ensayos mecánicos realizados han sido: Ensayo de Dureza según UNE 53 130-91 realizado con un durómetro Shore D sobre soporte Bareiss L-61, para mejorar la reproductibilidad de las medidas. El ensayo de impacto según DIN 53453 ejecutado sobre un péndulo Charpy con martillo de 7,5 J. El ensayo de flexión se ha llevado a cabo en una máquina universal de ensayos Ibertest mod. Elib W50 siguiendo norma ASTM 790. Los ensayos de tracción también sobre máquina universal de ensayos Ibertest mod Elib W50 según norma UNE 53023-86. Se ha medido la temperatura de distorsión térmica (HDT) según norma UNE 53075-79 con un equipo Deflex HDT J.Bot i Riera. El análisis Termomecánicodinámico (DMTA) se ha realizado con un equipo DMTA Polymer Lab provisto de sistema criogénico por N_2 líquido y cabezal de flexión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.-Medidas de reactividad

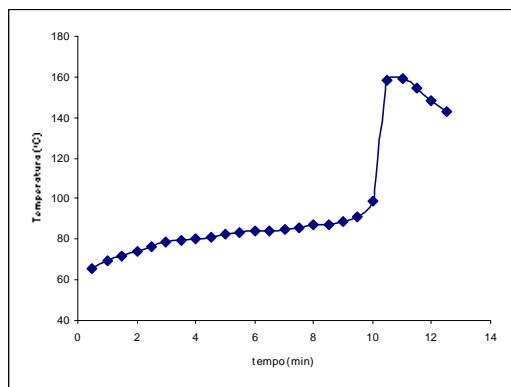


Figura 1: Reactividad SPI para la resina modacrílica 826 catalizada con 1% PBO

En las figura 1, 2 3 y se recogen los resultados de la reactividad SPI, utilizando como endurecedor PBO al 1%, PMEK/octoato de cobalto = 1,50/30 phr y para la última formulación a la que se ha añadido la carga CaCO_3 , respectivamente.

Las características más destacables observables es la elevada temperatura del pico exotérmico (159°C) cuando el catalizador es el PBO propio de un sistema muy reactivo lo cual se confirma con el pequeño tiempo de curado (10min 30 s)

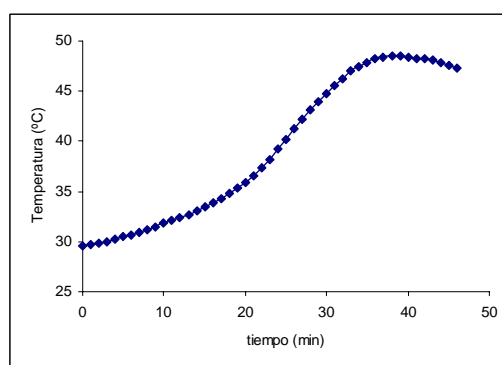


Figura 2: Reactividad SPI (modificada) para la resina modar 826 catalizada con PMEK / octoato de cobalto = 1,50 / 0,30 phr

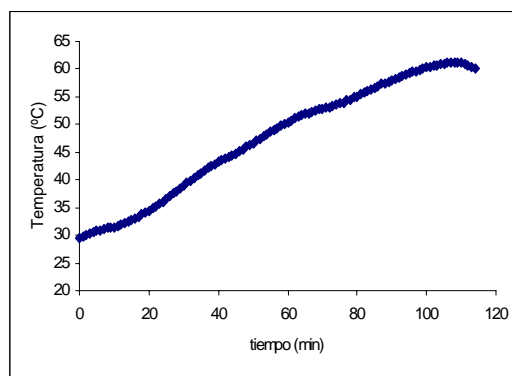


Figura 3: Reactividad SPI (modificada) para la resina modar 826 catalizada con PMEK / octoato de cobalto = 1,50 / 0,30 phr con la máxima cantidad dispersable de CaCO_3 (141,18%w) (molde 50°C)

En las figuras 2 y 3, se ve que los picos exotérmicos aparecen a $48,5^\circ\text{C}$ y a $61,2^\circ\text{C}$ en los sistema curados con PMEK/octoato de Co con y sin carga de CaCO_3 . Esto indicaría que el CaCO_3 finamente dividido probablemente suministra una mayor superficie de reacción y que al ser más aislante que la propia resina disipa menos el calor de reacción. Siendo el PMEK/Octoato de Co un sistema menos reactivo que el PBO

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto			HDT		
	1	2	3	1	3	4	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm ³)		18,39	36,9	21,63	58,94	30,65	50,40	19,73	26,31	45,64		74,31
-Δm (g)	0,277	0,2757	0,2807	0,1309	0,1207	0,1261	0,1113	0,101	0,1083	0,158	0,135	0,136

Tabla 1: Variación en masa y volumen de la resina modar 826 (sin refuerzo)
 $-\Delta V(\text{medio}) = 41,413 \text{ mm}^3$; $-\Delta m(\text{medio}) = 0,1587 \text{ g}$

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto			HDT		
	1	2	3	1	3	4	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm ³)	60,38	78,23	36,9	53,835	58,54	58,275	46,94	87,075	49,387		59,09	
-Δm (g)	0,070	0,0732	0,0741	0,0206	0,0191	0,0564	0,0204	0,0602	0,0106	0,1004	0,0299	0,118

Tabla 2: Variación en masa y volumen de la resina modar 826 (sin refuerzo) + 2 FV
 $-\Delta V(\text{medio}) = 61,32 \text{ mm}^3$; $-\Delta m(\text{medio}) = 0,0477 \text{ g}$

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto			HDT		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm ³)		21,64	78,90	60,89	52,36	49,96	58,395	63,40	42,415	81,18		45,64
-Δm (g)	0,082	0,0799	0,0769	0,0283	0,0299	0,0298	0,0292	0,0248	0,0271	0,0406	0,0314	0,0326

Tabla 3: Variación en masa y volumen de la resina modar 826 (sin refuerzo) + 4 FV
 $-\Delta V(\text{medio}) = 56,313 \text{ mm}^3$; $-\Delta m(\text{medio}) = 0,0427 \text{ g}$

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto			HDT		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm ³)	53,12		39,63		84,16	48,175	79,315			57,4	32,05	69,72
-Δm (g)	0,099	0,0786	0,0801	0,0337	0,0307	0,0258	0,0216	0,0213	0,0286	0,0374	0,0355	0,0469

Tabla 4: Variación en masa y volumen de la resina modar 826 (sin refuerzo) + 6 FV
 $-\Delta V(\text{medio}) = 57,95 \text{ mm}^3$; $-\Delta m(\text{medio}) = 0,0431 \text{ g}$

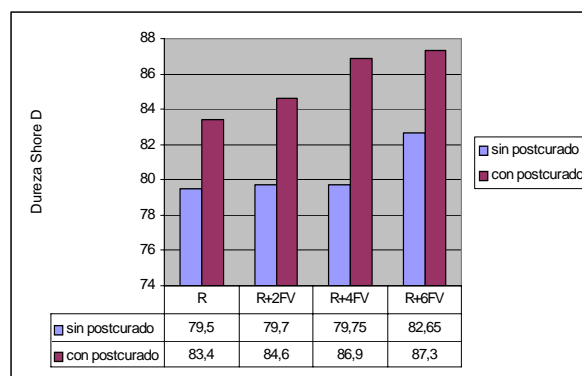
Probeta	Tracción			Flexión			Impacto			HDT		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm ³)	76,14	62,06		44,24		58,555	39,50	51,80		65,425	52,25	71,41
-Δm (g)	0,099	0,0934	0,0959	0,0406	0,0504	0,0453	0,0397	0,0302	0,0317	0,0479	0,0448	0,045

Tabla 5: Variación en masa y volumen de la resina modar 826 (sin refuerzo) + 2 capa de tejido FV (pero con una proporción de resina mayor 60,23%)
 $-\Delta V(\text{medio}) = 57,93 \text{ mm}^3$; $-\Delta m(\text{medio}) = 0,0553 \text{ g}$

3.2.- Variación dimensional (lineal, volumétrica y de masa)

El proceso de postcurado puede implicar una variación en las dimensiones y de la masa del material. Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 1-4 (en las que se indica la geometría de la probeta correspondiente).

Cuando se analizan los resultados obtenidos se aprecia diferencia entre las probetas reforzadas y sin reforzar para las probetas reforzadas con FV puede observarse que la contracción en volumen y la pérdida de masa son aproximadamente constantes. La pérdida de peso mayor se obtiene para la resina sin reforzar.



3.3- Ensayos de Dureza Shore D

Figura 1. Dureza Shore para los estratificados con resina modar 826 y con diferentes capas de refuerzo FV.

Los resultados obtenidos en el ensayo de dureza Shore D para las diferentes formulaciones en FV se recogen en las figura 4.

En la figura 4 se observa que el postcurado rigidifica la resina dotándola de mayor dureza superficial con respecto a las mismas formulaciones sin postcurado, como consecuencia de una eventual terminación de la reticulación y una eventual eliminación de monómero (y VOC's) que pueden actuar como plastificantes en las resinas sin postcurar.

3.4.- Resultados de impacto

Los resultados obtenidos en los ensayos de impacto Charpy para las diferentes formulaciones se encuentran

Probeta	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV			Resina + 6 FV		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Energía (J)	0,1176		0,1176	2,00	2,00	1,75	5,00	5,00	4,75		7,50	7,50
Sección (mm ²)	34,2575	39,2375	38,690	10,0225	9,880	9,090	18,7775	19,0550	18,270	24,720	24,50	24,48
Resist a impacto (J/mm ²)	0,0034		0,0030	0,1996	0,2024	0,1925	0,2663	0,2624	0,2600		0,3061	0,3064
Resit media a impacto (σ)	0,0032			0,1982			0,2629			0,3063		
	2,8.10 ⁻⁴			5,10.10 ⁻³			3,18.10 ⁻³			2,1.10 ⁻⁴		

Tabla 6: Resistencia a impacto Charpy de las diferentes formulaciones sin postcurar y con el refuerzo que se cita (capas FV)

Probeta	Formulación postcuradas											
	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV			Resina + 6 FV		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Energía (J)	0,0098	0,0074	0,0074	1,75	1,5	1,75	4,5	4,75	4,75	7,5	7,5	7,75
Sección (mm ²)	38,76	35,9525	36,86	7,8	7,245	7,8375	16,56	16,30p	16,83	23,69	23,115	24,745
Resist a impacto (J/mm ²)	0,00025	0,0002	0,0002	0,2244	0,2070	0,2233	0,2717	0,2914	0,2822	0,3166	0,3245	0,3132
Resit media a impacto (σ)	0,0002			0,2182			0,2818			0,3181		
	2,8.10 ⁻⁵			9,744.10 ⁻³			9,857.10 ⁻³			5,797.10 ⁻³		

Tabla 7: Resistencia a impacto Charpy de las diferentes formulaciones sin postcurar y con el refuerzo que se cita (capas FV)

3.5.- Ensayos de tracción

Los resultados obtenidos en los ensayos de tracción sobre los composites preparados con resinas modar sola y reforzadas con 2, 4 y 6 capas de FV se reflejan en las tablas 8 y 9

En las tablas 8 y 9 se observa que la incorporación de capas de FV primero aumenta la resistencia a tracción pero a partir de 4 capas disminuye, probablemente debido a fenómenos de delaminación causados por la

recogidos en la tabla 6 para las formulaciones sin postcurar y en la tabla 7 para las postcuradas.

Los valores de resistencia a impacto de la resina resultan ser bajas, sin embargo los valores que se obtienen para la resina reforzada con FV resultan ser superiores, lo que evidencia la buena adherencia de las fibras a la matriz polimérica. A medida que aumenta el número de capas aumenta considerablemente la resistencia a impacto, debido a que al aumentar el numero de capas de refuerzo se produce un modo de rotura de cizalla interlaminar. El comportamiento es similar en la resina postcurada, aunque resultar ser ligeramente superiores.

exotermia del proceso de curado, junto con defectos producidos durante el rodillado. El proceso de postcurado se observa que, en general disminuye la resistencia a tracción.

3.6.- Resultados de la temperatura de deflexión térmica (H.D.T)

En la tabla 10 se reflejan los resultados de la H.D.T para las diferentes formulaciones de resina modar reforzada con diferentes capas de FV

Formulación sin postcurar												
	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV			Resina + 6 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Li(mm)	100,45	29,05	108,2	100,05	103,75		103,65	91,35	91,35	103,65	91,7	91,8
Lf(mm)	100,9	30,4		116,80	109,65		109,2	93,75	94,2	100,85	93,9	94,85
A(%)	0,45	4,65		16,74	5,69		5,36	2,63	3,12	5,02	2,40	3,32
At(%)	20,33	3,71	1,45	7,71	5,80		10,88	3,44	4,88	2,81	4,09	5,71
Rp (MPa)	21,53	16,06		96,02	71,28			57,72	77,67	18,2	16,18	27,53
Rp(med (MPa)	16,063			83,646 $\sigma = 17,5$								
E(MPa)	208,75	1269,9	2115,3	9750,7	2600,7		7749,9	10047	10952	7030,1	9258,4	3731,3
Emedio (MPa)	1269,9			6175,7 $\sigma = 5055,8$			8898,5 $\sigma = 1624,3$			6506,6 $\sigma = 1575,6$		

Tabla 8: Resultados de tracción de las diferentes formulaciones sin postcurar

Formulación sin postcurar												
	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV			Resina + 6 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Li(mm)	78,4		91,75	78	91,15	78,4	78,2	91,35	78,3	91,55	91,55	77,85
Lf(mm)	78,6		92	87,6	92	81,7	87,75	93,45	80,45	95,3	96,4	80,9
A(%)	0,2551		0,2725	12,3077	0,9325	4,2092	12,2123	2,2989	2,7458	4,0961	5,2977	3,9178
At(%)	1,8849		1,039	12,44	2,6451	5,274	12,316	4,1058	3,984	4,4389	6,7362	3,891
Rp (MPa)	1,4482		8,2376	97,204	188,9	70,424	48,378	124,02	74,573	22,028	85,104	40,648
Rp(med (MPa)	8,238			83,814 $\sigma = 18,9$						62,876 $\sigma = 31,4$		
E(MPa)	312,06		1156,2	9026,7	10661	8464,6	7342	10837	9821,9	4856,9	5312,6	8487,8
Emedio (MPa)	1156,2			8745,7 $\sigma = 397,5$			8582 $\sigma = 1753,5$			6900,2 $\sigma = 2245,2$		

Tabla 9: Resultados de tracción de las diferentes formulaciones con postcurado

Formulación sin postcurar												
	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV			Resina + 6 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
T(°C)	60,1	60,2	59,9	196,0	189,4	192,2	227,1	232,9	224,6	235,3	230,7	229,8
Tmedia °C	60,1			192,5			228,2			231,9		

Tabla 10: Resultados de la temperatura de deflexión bajo carga de las diferentes formulaciones sin postcurar

Formulación postcurada												
	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV			Resina + 6 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
T(°C)	60,1103	99,8	101,8	179,5	173,3	183,6	230,9	226,1	211,8	238,7	249,2	242,8
Tmedia °C	101,5			178,8			219,6			243,6		

Tabla 11: Resultados de la temperatura de deflexión bajo carga de las diferentes formulaciones postcurado

Se ha observado un aumento en el H.D.T al aumentar el número de capas de FV, como ya se ha puesto de manifiesto en otras propiedades, el efecto de las primeras 2 capas de FV parece muy superior al efecto que producen las sucesivas capas.

En la resina postcurada, los valores H.D.T observados son superiores a las no postcuradas, como cabe esperar en base a una reducción en el volumen libre intermolecular debido al aumento en el grado de reticulación que ocurre durante el postcurado

4. CONCLUSIONES

De los estudios de reactividad se deduce que los sistemas curados con PMEK/octoato de Co son menos reactivos y que el CaCO₃ finamente dividido aumenta ligeramente la reactividad.

El postcurado no modifica en gran medida las propiedades pero al rigidificar la resina la dota de mayor dureza superficial con respecto a las mismas formulaciones sin postcurado, como consecuencia de una eventual terminación de la reticulación y una eventual eliminación de monómero (y VOC's) que pueden actuar como plastificantes en las resinas sin postcurar.

A medida que aumenta el número de capas aumenta considerablemente la resistencia a impacto, debido a que al aumentar el número de capas de refuerzo se produce un modo de rotura de cizalla interlaminar. El comportamiento es similar en la resina postcurada, aunque resultan ser ligeramente superiores. Sin embargo, la resistencia a tracción y la temperatura de deflexión térmica HDT aumenta cuando se ponen 2 capas de FV pero a partir de 4 capas disminuyen, quizá debido a fenómenos de delaminación causados por la exotermia del proceso de curado, junto con defectos producidos durante el rodillado.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo económico de UPV-EHU y del Gobierno Vasco

5. BIBLIOGRAFÍA

1. RICHARDSON, B.; LOKENSG, S "Industria del plástico"; Ed. Paraninfo, pp.2-5 (1999).
2. STRONG, A.B.; "Plastics: Materials and Processing". Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, pp.13-14 (1996)
3. GONZALEZ DIEZ, J.L.; "Materiales compuestos. Tecnología de los plásticos reforzados" Fondo Editorial de la Ingeniería naval, pp.23-27 (1995)
4. TADMOR, Z.; GOGOS, C.G.; "Principles of Polymer Processing" Wiley-Interscience Publ. Pp.22,23 (1979)
5. VALEA, A.; GONZALEZ, M.L.; "Monografías Científicas del Curso Postgrado de Ingeniería de Materiales". EUITI Bilbao (1998)
6. ROTHEISER, J.; "Joining of plastics. Handbook for designers and Engineers" Hanser Publishers, pp.8-11 (1999)
7. DYM, J.B.; "Product design with plastics: A practical manual" Industrial Press Inc. pp.11-14 (1983)
8. MARK, H.; PROSKAUER, E.S.; "The science of plastics" Interscience Publishers, pp.17-19 (1958)
9. ROSATO, D.V.; "Designing with reinforced composites: Technology, performance, economics" Hanser Publishers, pp.24-25 (1997)
10. PARRILLA, F.; "Resinas poliéster, plásticos reforzados". Ed. La Ilustración, pp.31 (1993)
11. FRANCO GIMENO, J.M.; MARTIN SANJOSE, J.; "Ensayos destructivos para industria y construcción" Prensas Universitarias de Zaragoza, pp.7 (1999)
12. LUCHESI, D.; "Ensayos Tecnológicos" Ed. Labor, pp.14-16 (1973).