

PULTRUSIÓN DE PERFILES 3D EN BASE AL CURADO UV  
FUERA DEL MOLDE Y SISTEMAS DE TIRO POR ROBOT

IOSU TENA MERINO

Directora de Tesis:

Mariasun Sarrionandia Ariznabarreta



Para obtener del título de **DOCTOR**  
por MONDRAGON UNIBERTSITATEA

Departamento de Mecánica y Producción Industrial

Mondragon Unibertsitatea

Octubre 2015



## DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Declaro a través de este documento que esta tesis, y el trabajo presentado en ella con sus resultados han sido realizados totalmente por mí, en la Línea de Investigación Plásticos y Compuestos del Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea.

*Iosu Tena Merino*

(Octubre 2015)

Propiedad intelectual y autorización de reproducción:

La propiedad intelectual de esta tesis es de Iosu Tena Merino, 2015.

Autorizo a Mondragon Unibertsitatea para reproducir esta tesis doctoral, en parte o en su conjunto, a petición de otras instituciones o personas para el propósito de investigación académica.



## **AGRADECIMIENTOS**

Antes de nada, me gustaría acordarme de todas las personas e instituciones que me han ayudado a lo largo de este camino. Ha sido una travesía en la que muchas personas han puesto su granito de arena para ayudarme a seguir hacia delante. Gracias de verdad.

Tengo que hacer mención especial a mi familia, que siempre habéis creído en mi y habéis aguantado todos los vaivenes de este largo camino. Gracias por apoyarme desde el principio, soy lo que soy gracias a vosotros.

Y qué decir de mi directora Mariasun Sarrionandia y de Jon Aurrekoetxea, que me han apoyado cada día, creyendo en mí y siempre tendiéndome su mano ante los baches... Sin vosotros no habría llegado hasta aquí. Mila esker benetan.

Es imposible olvidarme de mis compañeros de la Línea de Investigación de Plásticos y Compuestos de Mondragón Unibertsitatea y de mis compañeros de isla. En especial me gustaría acordarme de Aritz Esnaola e Iñigo Ortíz de Mendibil, siempre habéis estado ahí, este trabajo tiene parte de vosotros también.

No quiero olvidarme del apoyo de Irurena desde el principio de la tesis. Gracias a Gerardo Olea, Javier Torre y Paco Santos por vuestra implicación desde el principio y por vuestra ayuda en todo momento.

Me gustaría del mismo modo agradecer al Departamento de Educación del Gobierno Vasco la concesión de la beca predoctoral (BFI 2011-228) y que ha permitido el desarrollo de este trabajo.



***Para mis padres,***  
*por ser mi ejemplo a seguir,*  
*porque os lo debo todo,*  
*porque os admiro.*

***Y para Vanesa,***  
*porque siempre estás a mi lado,*  
*me has dado fuerzas cada día,*  
*sin ti no habría sido posible.*





## LABURPENA

Pultrusioa, lan honetan ikertzen den ekoizpen-prozesua, zuntz portzentaje altuak eta ondorioz propietate mekaniko altuak dituzten material konposatuz eginiko perfil jarraiak ekoizteko erabiltzen den prozesu guztiz automatizatua da. Prozesu honen erabilerak hainbat desabantaila ditu: tiratze indar oso altuak eta perfil ez lineal konplexuak ekoizteko ezintasuna. Aitzitik, muga hauek ontze-prozesua moldetik kanpo eginez gero gainditu daitezke. Horretarako, azken urteetan garatu diren ontze-prozesu alternatiboak erabil daitezke, eta hauen artean ultramore (UV) ontze-prozesua aurkitzen da, oso denbora laburrean konpositeak ontzeko ahalmenta duelarik.

Arrazoi horiek medio, ultramore erradiazioari esker ontze-prozesua moldetik kanpo ahalbidetzen duen pultrusio-prozesu berri bat garatu da. Horrela, pultrusio termikoarekin konparatuta lortzen diren abantaila nagusiak honakoak dira: tiratze indar oso txikiak behar dira (ontzea moldetik kanpo ematen da) eta perfil kurboak edo ezlinealak fabrikatzea posible da (tiratze sistema errobotikoak erabilia).

Ikerketa lan hau bi atal nagusitan banatzen da:

- Lehenengoan, perfil linealen ekoizpena aztertzen da. Garatu den pieza automozio industriara bideratuta dago, talka batean sortzen den energia xurgatzeko estruktura ekoizteko hain zuzen ere. Erabili diren UV iturrientzako foto-hastarazleen formulazioen aukeraketa egin da. Ondoren, ekoiztu diren perfilen propietate mekaniko eta fisikoen azterketa zehatza egin da. Horrez gain, UV ontzearen inguruan beste ikerketa batzuk burutu dira, ontzearen jarraipena

egiteko tekniken konparazioa eta hainbat etapetan ekoiztutako piezen azterketa besteak beste.

- Aurreko atalean ikasitako guztia bigarren atalean perfil kurboak fabrikatzeko erabili da. Perfil kurbo bat erreferentzia gisa hartuta, ekoizpen-parametro desberdinak aztertu dira (tiratze abiadura eta argi-intentsitatea). Bestalde, erretxinaren ontzearen eredu zinetiko bat garatu da, ekoizpen parametroen eragina aztertuz eta ekoizpen parametro hauen balio egokiak definituz.

Azkenik, perfil linealak eta kurboak fabrikatzea lortu dela azpimarratu beharra dago. Bestalde, neurtu diren propietate mekanikoak, pultrusio termikoarekin lortzen direnen parekoak direla berretsi da. Ondorioz, UV ontzea eta pultrusioa konbinatzea, konpositeak garatzeko aurrerapauso bat dela frogatu da.

## ABSTRACT

*Pultrusion, the manufacturing process analysed in this research work, is one of the most automatised processes to obtain continuous profiles with high fibre volume fraction; and consequently, elevated mechanical properties. However, it presents some disadvantages such as the high pulling forces or the impossibility to manufacture complex non-linear structures. Those limitations can be overcome if the profile is cured out of the die. In order to do that, new alternative curing strategies are needed. In the recent years, important efforts have been made so as to develop those new curing methods. One of those techniques is the ultraviolet curing, which has demonstrated the capacity to cure composites in short time periods.*

*Thus, the present work exposes the development of a new pultrusion process based on out of die ultraviolet curing. The main advantages compared to the traditional pultrusion are the followings: the pulling force is significantly reduced since the profiles is cured out of the die; and, the possibility to manufacture non-linear profiles in combination with robotic pulling systems.*

*The research work is divided into two main sections:*

- *The first part is focused on the analysis of the manufacturing process of linear profiles. The target profile to be manufactured is a profile oriented to be used in the automotive sector, in crash energy absorbing structures. First, the selection of the correct photoinitiators for the ultraviolet sources has been performed; and, after that, an exhaustive analysis of the physical and mechanical properties of the manufactured profiles have been developed. Furthermore, some other*

*studies out from the pultrusion line have been carried out, such as the comparison of the different curing analysis techniques or the ultraviolet curing of composites in different stages.*

- *All the knowledge acquired in the first part of the study allowed to develop the out of die ultraviolet pultrusion process to manufacture non-linear profiles. After defining a target non-linear profile, the influence of different process parameters (emitting intensity and pulling speed) have been analysed. In addition, a kinetic model which describes the curing process of the resin have been developed. Hence, the influence of the parameters on the process has been measured, and the optimum process window has been determined.*

*Finally, it has to be remarked that linear and no-linear profiles have been successfully manufactured, maintaining the mechanical properties of the traditional pultrusion. Thus, it has been demonstrated that the combination of the pultrusion and the ultraviolet curing is a step forward to develop alternative routes to manufacture composite profiles.*

## **RESUMEN**

La pultrusión, el proceso de fabricación estudiado en este trabajo, es uno de los procesos de fabricación de materiales compuestos más automatizados para la obtención de perfiles continuos con elevados contenidos en fibra, y consecuentemente con elevadas propiedades mecánicas. En cambio, presenta diversas desventajas como las elevadas fuerzas de tiro o la imposibilidad de fabricar estructuras no-rectilíneas complejas. Estas limitaciones se pueden superar si el perfil se cura fuera del molde hilera. Para ello, se pueden emplear las nuevas técnicas de curado alternativas que se han desarrollado en los últimos años. Una de esas técnicas es el curado ultravioleta, el cual ha demostrado su capacidad para el curado de composites en cortos períodos de tiempo.

Así, el presente trabajo expone el desarrollo de un nuevo proceso de pultrusión mediante curado ultravioleta fuera del molde hilera. De este modo, las principales ventajas competitivas frente a la pultrusión tradicional serían la reducción de las fuerzas de tiro (debido a que el perfil se cura fuera del molde hilera) y la posibilidad de fabricar perfiles no-rectilíneos (mediante el empleo de un tirado robótico).

El trabajo se divide en dos principales apartados:

- El primero se centra en el análisis de la fabricación de perfiles rectilíneos. La pieza objetivo analizada es un perfil empleado para estructuras de absorción de energía de impacto en automoción. Se ha realizado la selección de las formulaciones de fotoiniciadores para las fuentes ultravioleta disponibles para a continuación desarrollar un exhaustivo análisis de las propiedades físicas y

mecánicas de los perfiles fabricados en diferentes condiciones de procesado. Además, con el objetivo de madurar el proceso de curado mediante radiación ultravioleta se han realizado diferentes estudios fuera de la línea de pultrusión, como puede ser la comparación de diferentes técnicas de análisis del proceso de curado o el curado ultravioleta por etapas de composites.

- Todo lo aprendido en el primer bloque del estudio permite el desarrollo del proceso de pultrusión ultravioleta para la fabricación de perfiles no-rectilíneos. Teniendo como referencia una pieza no-rectilínea tipo, se han analizado los diferentes parámetros de procesado (velocidad de tiro e intensidad de emisión). Además, mediante el desarrollo de un modelo cinético del curado de la resina, se ha conseguido analizar la influencia de estos parámetros en el proceso, definiendo una ventana óptima de procesado.

Finalmente, se ha de remarcar que se han conseguido fabricar satisfactoriamente perfiles tanto rectilíneos como no-rectilíneos, con propiedades mecánicas equiparables a la pultrusión tradicional, demostrando que la combinación del curado ultravioleta y la pultrusión es un paso adelante en el desarrollo de nuevos procesos de fabricación de materiales compuestos.

## INDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>GLOSARIO</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 PULTRUSIÓN.....	1
1.2 OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	3
<b>2 ENMARQUE CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO</b> .....	<b>5</b>
2.1 MATERIALES COMPUESTOS .....	5
2.2 PULTRUSIÓN TÉRMICA .....	7
2.2.1 Máquina de pultrusión tradicional .....	8
2.2.2 Parámetros de proceso de la pultrusión tradicional .....	12
2.2.3 Mercado y aplicaciones de la pultrusión.....	17
2.3 NUEVOS AVANCES EN PULTRUSIÓN TÉRMICA.....	20
2.4 LIMITACIONES DE LA PULTRUSIÓN TÉRMICA TRADICIONAL .....	21
2.5 NUEVOS AVANCES EN TÉCNICAS DE CURADO ALTERNATIVAS .....	22
2.6 CURADO ULTRAVIOLETA .....	23
2.6.1 Introducción .....	23
2.6.2 Fuentes UV .....	25
2.6.3 Fotopolimerización .....	30
2.6.4 Factores clave en el curado UV .....	37
2.6.5 Caracterización y monitorizado del proceso de curado UV .....	39
2.7 APLICACIONES DEL CURADO UV .....	41
2.8 CURADO UV DE COMPOSITES .....	42

2.9	COMPARACIÓN ENTRE CURADO TÉRMICO Y CURADO UV .....	44
2.10	PULTRUSIÓN MEDIANTE CURADO UV .....	46
2.10.1	Parámetros importantes en el proceso de pultrusión UV .....	48
2.11	PULTRUSIÓN MEDIANTE CURADO UV NO RECTILÍNEA .....	48
2.12	PERFILES PULTRUIDOS EN AUTOMOCIÓN .....	50
<b>3</b>	<b>ESTUDIO CRÍTICO SOBRE EL ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>57</b>
4.1	MATERIALES EMPLEADOS .....	57
4.1.1	Resina .....	57
4.1.2	Sistemas fotoiniciadores .....	57
4.1.3	Fibra .....	62
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE CURADO .....	63
4.2.1	Fotocalorimetría diferencial de barrido (Foto-DSC) .....	63
4.2.2	Fotocalorimetría diferencial de barrido modulada (M-DSC) .....	64
4.2.3	Dispositivo para el Análisis del Curado y la Resistencia Eléctrica del material (ACRE) .....	65
4.3	PROCESO DE FABRICACIÓN DE PERFILES POR PULTRUSIÓN UV .....	66
4.3.1	Fuentes ultravioleta disponibles .....	66
4.3.2	Máquina de Pultrusión UV .....	66
4.3.3	Descripción de los perfiles obtenidos .....	72
4.4	CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS PERFILES .....	73
4.4.1	Cálculo del porcentaje de fibra .....	73
4.5	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS PERFILES .....	74
4.5.1	Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) .....	74
4.5.2	Flexión tres puntos .....	75
4.5.3	Flexión 4 puntos con probeta entallada (4ENF) .....	76
4.5.4	Resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS) .....	78
4.5.5	Compresión cuasi-estática .....	79
4.5.6	Medición de la dureza superficial .....	81
4.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	81
<b>5</b>	<b>TRANSFORMACIÓN POR PULTRUSIÓN UV RECTILÍNEA .....</b>	<b>83</b>
5.1	DESARROLLO DE LAS FORMULACIONES FOTOCURABLES .....	83



---

5.1.1	Comparación entre técnicas de análisis del curado UV .....	83
5.1.2	Formulación para lámpara de arco UV .....	89
5.1.3	Formulación para UV LED .....	92
5.2	COMPARACIÓN LÁMPARA DE ARCO UV Y FUENTE UV LED .....	95
5.3	FABRICACIÓN DE PERFILES PARA ESTRUCTURAS DE ABSORCIÓN DE ENERGÍA EN AUTOMOCIÓN .....	98
5.3.1	Análisis de la fuerza de tiro .....	100
5.3.2	Caracterización física del perfil .....	110
5.3.3	Caracterización mecánica del perfil .....	111
5.3.4	Análisis de la expansión del perfil a la salida del molde .....	116
5.4	ESTRATEGIAS DE FABRICACIÓN DE PERFILES DE GRAN ESPESOR .....	124
5.4.1	Estudio de la adhesión interlaminar – Curado en bulk vs. curado capa a capa (curado completo de la primera etapa) .....	125
5.4.2	Influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares de un composite curado mediante radiación ultravioleta .....	130
5.5	CONCLUSIONES .....	134
<b>6</b>	<b>TRANSFORMACIÓN POR PULTRUSIÓN UV NO RECTILÍNEA .....</b>	<b>139</b>
6.1	PUESTA A PUNTO DEL PROCESO .....	139
6.2	DISEÑO DEL SISTEMA DE TIRO Y PROGRAMACIÓN DE LA TRAYECTORIA DE TIRO .....	141
6.3	EFEECTO DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO EN LA PULTRUSIÓN NO-RECTILÍNEA .....	143
6.3.1	Evolución del grado de curado a la salida del molde .....	148
6.3.2	Procesado de perfiles no rectilíneos .....	154
6.3.3	Ventana de proceso óptima .....	157
6.4	CONCLUSIONES .....	158
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS .....</b>	<b>161</b>
7.1	CONCLUSIONES .....	161
7.1.1	Desarrollo y verificación de la pultrusión con lámparas UV tradicionales (vapor de mercurio) y UV LED de alta intensidad .....	161
7.1.2	Caracterización del proceso de curado .....	162
7.1.3	Fabricación de una pieza tipo lineal (perfil para absorción de energía de impacto) y comparación de ambos sistemas de curado .....	162

7.1.4	Identificación de los límites de productividad del proceso (lineal) .....	163
7.1.5	Predicción de la fuerza de tiro resultante en el molde .....	163
7.1.6	Obtención de perfiles de pultrusión no-rectilíneos o 3D .....	163
7.2	LÍNEAS FUTURAS .....	163
7.3	DIVULGACIÓN.....	164
<b>8</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>167</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ejemplos perfiles obtenidos mediante el proceso de pultrusión [5].....	7
<b>Figura 2.</b> Esquema de una máquina de pultrusión tradicional.....	9
<b>Figura 3.</b> Esquema de los fenómenos producidos en el molde durante la pultrusión....	13
<b>Figura 4.</b> Diferentes geometrías de la entrada del molde. ....	14
<b>Figura 5.</b> Evolución de la presión, la viscosidad y la temperatura en un molde de pultrusión. ....	17
<b>Figura 6.</b> Coste de la mano de obra para una pieza tipo en función del proceso de fabricación.....	18
<b>Figura 7.</b> Pieza tipo (a) para la estimación de coste y peso (b) en función del tipo de proceso. ....	19
<b>Figura 8.</b> Productos fabricados mediante la tecnología actual de pultrusión – Radius pultrusion. ....	21
<b>Figura 9.</b> Pultrusión no rectilínea [40].....	21
<b>Figura 10.</b> (a) Espectro electromagnético; (b) franjas discretas del espectro UV. ....	24
<b>Figura 11.</b> Tipos de generación de radiación UV: (a) mediante corriente eléctrica; (b) mediante microondas. ....	26
<b>Figura 12.</b> Espectros de los diferentes tipos de bombilla [74].....	27
<b>Figura 13.</b> Tipos de reflectores; elíptico izquierda – parabólico derecha.....	28
<b>Figura 14.</b> Espectro de emisión de la lámpara de arco y de la fuente UV LED empleadas.....	29
<b>Figura 15.</b> Esquema del proceso de curado UV.....	31
<b>Figura 16.</b> Formación de los radicales libres de diferentes fotoiniciadores [81].....	32
<b>Figura 17.</b> Grupo alquil aril cetona [81]. ....	33
<b>Figura 18.</b> Efecto del fotoiniciador BEE ( <i>Benzoin Ethyl Ether</i> ) en el módulo de elasticidad a flexión. ....	35
<b>Figura 19.</b> Ejemplo de curvas de transmitancia [87]. ....	35

<b>Figura 20.</b> Los tres componentes de un sistema de curado UV.....	38
<b>Figura 21.</b> Espectro de absorción de fotoiniciadores de Ciba.....	39
<b>Figura 22.</b> Comparación del curado de las resinas térmicas y las resinas UV. ....	45
<b>Figura 23.</b> Pultrusión mediante curado UV [123].....	47
<b>Figura 24.</b> Sistema de tiro 3D (a); Perfiles fabricados por Britnell <i>et al.</i> (b) [117].....	49
<b>Figura 25.</b> Espectro emisión Foto-DSC.....	64
<b>Figura 26.</b> Diagrama del dispositivo ACRE.....	65
<b>Figura 27.</b> Esquema del prototipo de la máquina de pultrusión UV (rectilínea).....	67
<b>Figura 28.</b> Prototipo de la máquina de pultrusión UV.....	67
<b>Figura 29.</b> Abastecimiento de fibra.....	68
<b>Figura 30.</b> Zona de impregnación y guiado.....	69
<b>Figura 31.</b> Diagrama de captación de fuerza.....	70
<b>Figura 32.</b> Zona de curado.....	71
<b>Figura 33.</b> (a) Sistema tiro perfil plano; (b) sistema tiro perfil semi-hexagonal.....	72
<b>Figura 34.</b> Sección de los perfiles fabricados (dimensiones en mm).....	73
<b>Figura 35.</b> Ensayo 4ENF para medir la tenacidad a fractura en modo II (dimensiones en mm).....	77
<b>Figura 36.</b> Geometría de las probetas 4ENF en mm.....	77
<b>Figura 37.</b> Deformación de una probeta de 4ENF durante el ensayo.....	78
<b>Figura 38.</b> Geometría de ensayo y de las probetas ILSS.....	79
<b>Figura 39.</b> Ejemplo de la curva resultante del ensayo de compresión quasi-estática. ....	80
<b>Figura 40.</b> Ejemplos de monitorización, desde 20 s hasta 240 s de exposición.....	85
<b>Figura 41.</b> Grado de curado relativo en función del tiempo de exposición (a); curva de calibración (b).....	86
<b>Figura 42.</b> Resultados del foto-DSC; (a) curvas de flujo de calor, y (b) curvas de conversión.....	87
<b>Figura 43.</b> Resultados del monitorizado eléctrico para 3 mm de espesor.....	88
<b>Figura 44.</b> Espectros de absorción de los fotoiniciadores para la lámpara de arco.....	89
<b>Figura 45.</b> Análisis foto-DSC de las formulaciones desarrolladas.....	90
<b>Figura 46.</b> Perfil rectangular de 75 mm de ancho.....	92
<b>Figura 47.</b> Espectros de absorción de los fotoiniciadores para UV LED.....	93
<b>Figura 48.</b> Efecto de oscurecimiento con el fotoiniciador Irgacure 784.....	94
<b>Figura 49.</b> Análisis de la resistencia eléctrica de las formulaciones estudiadas.....	94
<b>Figura 50.</b> Evolución de la resistencia eléctrica – 3 mm (a) y 6 mm (b) de espesor.....	96

<b>Figura 51.</b> Zoom de la evolución de la resistencia eléctrica – 3 mm (a) y 6 mm (b) de espesor.....	97
<b>Figura 52.</b> Propiedades interlaminares resultantes de la comparación de fuentes UV (a); ejemplo de rotura interlaminar (b). .....	98
<b>Figura 53.</b> Detalle estructura impacto del Audi TT.....	99
<b>Figura 54.</b> Captación de fuerza: hasta 1,95 m/min (a) y hasta 2,6 m/min (b). .....	100
<b>Figura 55.</b> Esquema de la entrada del molde.....	103
<b>Figura 56.</b> Sección transversal de la distribución idealizada de fibras unidireccionales: (a) cuadrática; (b) hexagonal. ....	105
<b>Figura 57.</b> Detalle de la distribución de las fibras (SEM). ....	107
<b>Figura 58.</b> Permeabilidad teórica del <i>roving</i> .....	107
<b>Figura 59.</b> Evolución de $F_{\text{visc}}$ y $F_{\text{bulk}}$ en función de la velocidad de tiro. ....	109
<b>Figura 60.</b> Comparación de los datos experimentales y la predicción teórica de la fuerza de tiro. ....	109
<b>Figura 61.</b> Variación del espesor de los perfiles obtenidos. ....	110
<b>Figura 62.</b> Detalle de un perfil semihexagonal. ....	111
<b>Figura 63.</b> Ensayo de compresión cuasi-estática. ....	111
<b>Figura 64.</b> Mecanismos de fallo: desgarro axial (a); propagación de grieta (b). ....	112
<b>Figura 65.</b> Curvas fuerza vs. desplazamiento (compresión cuasi-estática) para diferentes fuentes UV y velocidades de tiro. ....	113
<b>Figura 66.</b> Resultados DMTA – Lámpara de arco 0,65 m/min (a); UV LED 0,65 m/min (b).....	115
<b>Figura 67.</b> Resultados DMTA – UV LED 2,6 m/min.....	116
<b>Figura 68.</b> DMTA – Comparación perfiles postcurados (0,65 m/min). ....	118
<b>Figura 69.</b> Comparación de la resistencia eléctrica en pultrusión con diferentes fuente UV.....	119
<b>Figura 70.</b> Análisis SEM – lámpara de arco UV. (a) Detalle de la zona plana; (b) detalle de la zona curva; (c) vacío entre mechas debido a la expansión; (d) detalle de impregnación de las fibras unidireccionales; (e) detalle de impregnación de las fibras transversales.....	121
<b>Figura 71.</b> Análisis SEM – fuente UV LED. (a) Detalle de la zona plana; (b) detalle de la zona curva; (c) detalle de impregnación; (d) vacío entre mechas debido a la expansión; (e) iniciación de un vacío entre mechas debido a la expansión.....	122

<b>Figura 72.</b> Ejemplo de rotura interlaminar – probetas para el análisis de la expansión del perfil.....	124
<b>Figura 73.</b> Ejemplos de las curvas fuerza-desplazamiento: (a) iniciación; (b) propagación.....	127
<b>Figura 74.</b> Curvas flexibilidad ( $C$ ) vs. longitud de grieta ( $a$ ) – 4ENF: (a) 5+5; (b) 9+9 y Bulk 18.....	128
<b>Figura 75.</b> Valores de $G_{IIC}$ - iniciación (a), y propagación (b).....	129
<b>Figura 76.</b> Mediciones de la resistencia eléctrica del material vs. tiempo de exposición para diferentes cadencias de tiempo de exposición – 3 mm de espesor. ....	131
<b>Figura 77.</b> Resultados de $ILSS$ de las probetas de 3 mm de espesor vs. diferente cadencia de tiempo de exposición.....	131
<b>Figura 78.</b> Resultados de $ILSS$ de las probetas fabricadas en 2 etapas para diferentes tiempos de exposición en la primera etapa. ....	133
<b>Figura 79.</b> Caso de rotura interlaminar de una probeta ensayada.....	133
<b>Figura 80.</b> Esquema pultrusión no-rectilínea o 3D.....	139
<b>Figura 81.</b> Detalle del perfil curvo objetivo.....	140
<b>Figura 82.</b> Entrada (a) y salida del molde (b). ....	140
<b>Figura 83.</b> Detalle de la salida del molde durante el proceso de pultrusión 3D. ....	141
<b>Figura 84.</b> Entorno del Simulador de Robots Stäubli.....	142
<b>Figura 85.</b> Diferentes opciones de acople entre la pinza y el robot.....	143
<b>Figura 86.</b> Molde para el análisis de la resistencia eléctrica en la pultrusión no-rectilínea.....	147
<b>Figura 87.</b> Ejemplo de las señales ( $R$ y $T$ ) para una intensidad de $2,4 \text{ W/cm}^2$ . ....	149
<b>Figura 88.</b> Comparación del valor experimental de la resistencia durante el proceso de enfriamiento y la predicción según el modelo de Arrhenius para una intensidad de $0,8 \text{ W/cm}^2$ . ....	149
<b>Figura 89.</b> Valores experimentales de los parámetros $a^*$ y $b^*$ . ....	150
<b>Figura 90.</b> Ejemplo de la curva de flujo de calor vs. tiempo obtenida mediante M-DSC ( $4 \text{ W/cm}^2$ ).....	151
<b>Figura 91.</b> Comparación de las curvas teóricas y experimentales de las curvas de velocidad de conversión vs. conversión para las intensidades de $0,8 \text{ W/cm}^2$ (a), $4 \text{ W/cm}^2$ (b) y $8 \text{ W/cm}^2$ (c). ....	152
<b>Figura 92.</b> Recopilación de los parámetros del modelo cinético. ....	153

---

<b>Figura 93.</b> Evolución del grado de curado (diferentes intensidades) – comparación teórico experimental.....	154
<b>Figura 94.</b> Perfiles curvos fabricados. ....	155
<b>Figura 95.</b> Análisis SEM de los perfiles no-rectilíneos fabricados – Defectos de curado insuficiente: vista general de las fibras despegadas de la superficie (a) e imagen SEM (b); defectos de curado excesivo: vista general del daño por flexión (c) e imagen SEM (d); vista general de un ejemplo de un perfil curvo fabricado satisfactoriamente (e) e imagen SEM (f).....	156
<b>Figura 96.</b> Ventana de procesado óptima para la pultrusión no-rectilínea. ....	158





## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación de propiedades del acero y aluminio frente a perfiles pultruidos [7].	8
<b>Tabla 2.</b> Transformaciones más usuales de diferentes resinas [22].	11
<b>Tabla 3.</b> Evolución de la producción europea (07-09) de los procesos de fabricación de composites.	19
<b>Tabla 4.</b> Longitud de onda y frecuencia de diferentes radiaciones electromagnéticas.	22
<b>Tabla 5.</b> Longitudes de onda de absorción dependiendo de la sustitución radicalaria.	33
<b>Tabla 6.</b> Comparación costes curado térmico y UV.	45
<b>Tabla 7.</b> Comparación general del curado UV y el curado térmico.	46
<b>Tabla 8.</b> Características principales de la resina FPC-7621 NA.	57
<b>Tabla 9.</b> Características principales Darocur 1173.	58
<b>Tabla 10.</b> Características principales Irgacure 379.	59
<b>Tabla 11.</b> Características principales Lucirin TPO-L.	60
<b>Tabla 12.</b> Características principales Irgacure 819.	60
<b>Tabla 13.</b> Características principales Irgacure 2022.	61
<b>Tabla 14.</b> Características principales Irgacure 784.	62
<b>Tabla 15.</b> Características de la banda de fibra de vidrio TVU 300.	63
<b>Tabla 16.</b> Características del <i>roving</i> de fibra de vidrio EC24-4800W (J102).	63
<b>Tabla 17.</b> Desglose del porcentaje de fotoiniciadores para la lámpara de arco.	89
<b>Tabla 18.</b> Propiedades físicas de los perfiles de validación.	91
<b>Tabla 19.</b> Resultados de la caracterización a flexión.	91
<b>Tabla 20.</b> Porcentajes de los fotoiniciadores de las formulaciones para UV LED.	92
<b>Tabla 21.</b> Probetas fabricadas para la comparación de las fuentes UV.	95
<b>Tabla 22.</b> Caracterización física de los perfiles semi-hexagonales.	110
<b>Tabla 23.</b> Recopilación de los resultados generales de compresión cuasi-estática.	114

<b>Tabla 24.</b> Propiedades mecánicas de las probetas postcuradas – análisis de la expansión. ....	123
<b>Tabla 25.</b> Probetas fabricadas para el estudio de $G_{IIC}$ .....	126
<b>Tabla 26.</b> Probetas para el análisis de la influencia de la cadencia del tiempo de exposición. ....	130
<b>Tabla 27.</b> Probetas fabricadas mediante estratificados. ....	132
<b>Tabla 28.</b> Resultados referidos a las técnicas foto-DSC y M-DSC. ....	151

## GLOSARIO

### Lista de abreviaturas

3D	3 dimensiones
4ENF	<i>Four point end notched flexure</i>
AC	<i>Alternating current</i>
ACRE	Dispositivo para el análisis del curado y la resistencia eléctrica del material
AFP	<i>Automated fibre placement</i>
AHK	<i>Alpha Hydroxyl Ketone Peroxide</i>
ATL	<i>Automated tape laying</i>
BAPO	<i>Bisacyl phosphine oxide</i>
BEE	<i>Benzoin ethyl ether</i>
BMC	<i>Bulk moulding compound</i>
CAD	<i>Computer assisted design</i>
DC	<i>Direct current</i>
DMTA	<i>Dynamic mechanical thermal analysis</i>
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
ENF	<i>End notched flexure</i>
EPTA	<i>European Pultrusion Technology Association</i>
Foto-DSC	DSC con fuente ultravioleta
GMT	<i>Glass-mat thermoplastic</i>
ILSS	<i>Intelaminar shear strength</i>

LED	<i>Light emitting diode</i>
LFT	<i>Long fibre thermoplastic</i>
M-DSC	<i>Modulated differential scanning calorimetry</i>
OEM	<i>Original equipment manufacturer</i>
RFI	<i>Resin film infusion</i>
RIDFT	<i>Resin infusion between double flexible tooling</i>
RIM	<i>Reaction injection molding</i>
RIP	<i>Reaction injection pultrusion</i>
RTM	<i>Resin transfer molding</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SMC	<i>Sheet moulding compound</i>
TPO	<i>Trimethylbenzoylphenyl phosphine oxide</i>
UV	Ultravioleta
VOCs	<i>Volatile organic compounds</i>

## Lista de símbolos

### Símbolos romanos

$a$	Longitud de la grieta
$a_0$	Longitud inicial de la grieta
$a^*$	Parámetro experimental de la ecuación de Arrhenius del efecto de la temperatura
$A(\lambda)$	Área de sección en cualquier posición $\lambda$
$A^1$	Área de la sección en la posición $\lambda = 1$ .
$A_1$	Superficie de entrada del molde
$A_2$	Superficie de la zona recta del molde posterior al chaflán antes de la gelificación de la resina
$b$	Ancho de la probeta
$b^*$	Parámetro experimental de la ecuación de Arrhenius del efecto de la temperatura
$C$	Flexibilidad

---

$C_0$	Ordenada en el origen de la curva flexibilidad vs. longitud de grieta
$C_1$	Constante dependiente de la distribución de las fibras
$C_2$	Constante dependiente de la distribución de las fibras
$d$	Espesor de la probeta
$E'$	Módulo de almacenamiento
$E''$	Módulo de pérdidas
$E_f$	Módulo de elasticidad a flexión
$F_{\text{bulk}}$	Fuerza de compactación normal a la superficie de entrada del molde, relacionada con la compresión del refuerzo
$F_{\text{fric}}$	Fuerza de fricción entre el perfil completamente curado y el molde
$F_G$	Contribución del estado gel de la resina a la fuerza de tiro
$F_{\text{impreg}}$	Fuerza relacionada con el proceso de impregnación y de formación de la preforma
$F_L$	Contribución del estado líquido de la resina a la fuerza de tiro
$F_{\text{max}}$	Fuerza máxima de rotura
$F_S$	Contribución del estado sólido de la resina a la fuerza de tiro
$F^{\text{sbs}}$	Resistencia interlaminar en viga corta (ILSS)
$F_{\text{tiro}}$	Fuerza de tiro
$F_{\text{tiro-molde}}$	Fuerza ejercida en el molde por el perfil
$F_{\text{visc}}$	Fuerza viscosa generada entre la entrada del molde y el punto de gelificación
$G_{\text{IIC}}$	Tenacidad a la fractura interlaminar
$h$	Espesor del material
$\Delta H_A$	Entalpía para la resina completamente curada
$\Delta H_B$	Entalpía restante para alcanzar el máximo grado de curado para la resina obtenida mediante M-DSC
$I$	Intensidad de emisión de la fuente UV
$I_0$	Intensidad inicial

$I_{\text{trans}}$	Intensidad transmitida
$k$	Permeabilidad en la dirección del eje $z$
$k_h$	Coefficiente de atenuamiento
$k$	Permeabilidad para un flujo paralelo a las fibras
$k_{\perp}$	Permeabilidad para un flujo perpendicular a las fibras
$k^*$	Constante de velocidad de la reacción
$k_0^*$	Constante de velocidad
$K$	Módulo de rigidez
$l$	Longitud de la probeta
$l_{\text{max}}$	Longitud de colapso
$L$	Distancia entre apoyos
$m$	Pendiente
$m^*$	Exponente autocatalítico
$M_i$	Masa inicial de la probeta
$M_f$	Masa final de la probeta
$M_s$	Masa de la probeta sumergida
$n^*$	Orden de reacción
$p$	Coefficiente de compactación del refuerzo
$P$	Presión a lo largo del chaflán
$P_0$	Presión normal
$P_c$	Carga crítica
$P_G$	Presión ejercida en el molde por la resina en estado gel
$P_L$	Presión ejercida en el molde por la resina en estado líquido
$P_m$	Carga máxima (ILSS)
$P_{\text{max}}$	Fuerza de pico (compresión)
$P_{\text{mean}}$	Fuerza media (compresión)

---

$P_S$	Presión ejercida en el molde por la resina en estado sólido
$Q_A$	Flujo de resina arrastrada por las fibras
$Q_R$	Reflujo del exceso de resina
$Q_T$	Flujo neto
$R$	Resistencia eléctrica
$R_{\text{decoupled}}$	Señal de resistencia desacoplada del efecto de la temperatura
$(R_{\text{decoupled}})_{\text{max}}$	Valor de la resistencia desacoplada máxima
$(R_{\text{decoupled}})_{\text{min}}$	Valor de la resistencia desacoplada mínima
$R_f$	Radio de la fibra
$s$	Grado de contracción del material
$S$	Superficie de contacto entre la resina líquida y el molde
$SEA$	<i>Specific energy absorption</i>
$S_g$	Superficie de contacto entre la resina gelificada y el molde
$t$	Tiempo
$t_{\text{init}}$	Tiempo entre el inicio de la exposición y el aumento de la resistencia eléctrica en la cara no expuesta
$T$	Temperatura del composite
$T_a$	Temperatura de la resina
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_{\text{init}}$	Temperatura de inicio (M-DSC)
$T_{\text{peak}}$	Temperatura de pico (M-DSC)
$v$	Velocidad
$v_z$	Velocidad de tiro (eje z)
$[v_z]_{\text{reflujo}}$	Velocidad del reflujo en el eje z
$V_m$	Contenido en volumen de matriz
$V_r$	Contenido en volumen de refuerzo

$V_r^1$	Volumen de fibra en la posición $\lambda = 1$ .
$V_{r_{\max}}$	Volumen de fibra máximo alcanzable
$V_v$	Contenido en volumen de vacíos
$w$	Frecuencia del ensayo de DMTA
$w_f$	Cantidad de trabajo aplicada a las fibras

### Símbolos griegos

$\alpha$	Grado de curado
$\alpha_{\text{final}}$	Grado de curado final
$\beta$	Exponente constante unido con el tipo de mecanismo de terminación de la reacción
$\gamma$	Espesor de la capa de resina líquida entre las fibras y el molde
$\delta$	Ángulo de desfase
$\tan \delta$	Factor de pérdidas
$\eta$	Viscosidad de la resina
$\eta_c$	Eficiencia de colapso
$\vartheta$	Ángulo del chaflán
$\lambda$	Relación entre la posición en el eje $z$ y la longitud del chaflán
$\mu_G$	Coefficiente de fricción entre el molde y la resina gelificada
$\mu_L$	Coefficiente de fricción entre el molde y la resina líquida
$\mu_S$	Coefficiente de fricción entre el molde y la resina sólida
$\rho_c$	Densidad del composite
$\rho_f$	Densidad del fluido
$\rho_r$	Densidad del refuerzo
$\sigma_f$	Tensión máxima a rotura a flexión



## Capítulo 1

---

### **Introducción**



# 1 Introducción

Los composites de matriz polimérica son materiales estructurales de gran valor añadido que encuentran aplicación en sectores tan importantes para el País Vasco como la aeronáutica, la automoción, la construcción o la industria naval. Que los composites son materiales estructurales que permiten reducir el peso de las piezas fabricadas, mejoran la seguridad ante sollicitaciones de fatiga e impacto, y que su resistencia a la corrosión es extraordinaria es sabido por todos los diseñadores de la industria. Pero no es menos cierto que los elevados costes de las materias primas, la baja automatización y la baja productividad de los procesos de fabricación limitan muchas veces la industrialización de soluciones en composites. Por todo ello, en la actualidad la industria de los composites está obligada a desarrollar nuevos materiales/procesos más respetuosos con el medio ambiente, más productivos y que requieran menores costes de producción [1].

## 1.1 PULTRUSIÓN

La pultrusión es un ejemplo entre los procesos de fabricación de composites de matriz orgánica con una alta automatización para la obtención de perfiles continuos con elevados contenidos de fibra. Este gran nivel de automatización reduce la influencia de la mano de obra, reduciendo las diferencias entre el País Vasco y los países con bajo coste de mano de obra. A pesar de ello, en cuanto a la producción actual, es un hecho que la mayor parte de la producción de pultrusión se está trasladando a Europa del este y Asia, según la *European Pultrusion Technology Association* (EPTA). De hecho, el mercado de pultrusión chino está llamado a ser un gran competidor a nivel mundial [2]. Este crecimiento del mercado chino es debido principalmente a los aumentos significativos de las exportaciones y la construcción en dicho país. Por otro lado y debido a este traslado de la producción, se prevé que tanto el mercado norteamericano como el europeo no sufran apenas crecimiento. La EPTA también ha concluido que la única forma de crecer tanto en los mercados tradicionales (Europa occidental, USA; Japón, Australia...) como en los emergentes (Brasil, Rusia, India, China) es ofertar

productos con una reducción drástica de los precios [2]. Dado que la influencia de la mano de obra en coste global es muy pequeña por la propia naturaleza del proceso, uno de los caminos para ser competitivo y sobrevivir a los países emergentes es la mejora de la productividad. Para ello, una opción es la búsqueda de nuevos sistemas de curado que permitan aumentar la producción, sin elevar el coste del producto.

Uno de los sistemas de curado alternativos que pueden ser combinados con la pultrusión es el curado ultravioleta (UV). Este tipo de curado ha sido empleado desde hace tiempo en la industria principalmente para el caso de recubrimientos. Pero en los últimos años se están llevando a cabo diversos estudios en el curado de composites mediante radiación UV, demostrando el potencial de esta tecnología, siendo posible curar materiales compuestos en cortos períodos de tiempo. Por tanto, la combinación de la pultrusión y el curado UV puede ser un paso adelante en el desarrollo de nuevos procesos de fabricación de materiales compuestos.

Además, si el perfil se cura fuera del molde hilera puede obtenerse una nueva ventaja competitiva: la fabricación de perfiles no-rectilíneos. El curado fuera del molde mediante UV junto con la combinación de un tirado robótico, permitirían la fabricación de perfiles con trayectoria no-rectilínea o 3D. Este hecho aporta otro valor añadido y otra ventaja competitiva a este proceso, rompiendo con los estándares tradicionales de esta tecnología y abriendo nuevas posibilidades y mercados como, por ejemplo, la automoción. Las mayores limitaciones de la pultrusión tradicional para su inclusión en el sector de automoción son su limitada productividad y la falta de libertad en la fabricación de perfiles no-rectilíneos.

Es por ello que este trabajo se centra en el análisis del proceso de pultrusión UV fuera del molde hilera. Primero, desarrollando el proceso para la fabricación de perfiles rectilíneos, centrándose en la fabricación de estructuras de impacto para automoción; y segundo, desarrollando el proceso de fabricación de perfiles no-rectilíneos mediante tirado robótico.

## 1.2 OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo principal de este proyecto consiste en desarrollar un nuevo proceso de pultrusión basado en el curado ultravioleta fuera del molde hilera, manteniendo siempre las propiedades mecánicas del material y aumentando la competitividad desde el punto de vista de coste/productividad, del impacto medioambiental y de la funcionalidad. Este objetivo principal se puede desglosar en los siguientes objetivos operativos:

- Desarrollo y verificación de la pultrusión con lámparas UV tradicionales (vapor de mercurio) y UV LED de alta intensidad.
- Caracterización del proceso de curado.
- Fabricación de una pieza tipo lineal (perfil para absorción de energía de impacto) y comparación de ambos sistemas de curado.
- Identificación de los límites de productividad del proceso (lineal).
- Predicción de la fuerza de tiro resultante en el molde.
- Obtención de perfiles de pultrusión no-rectilíneos o 3D.

Todo el trabajo realizado para alcanzar estos objetivos se describe en los siguientes seis capítulos que se presentan a continuación. En el segundo capítulo se realiza el enmarque científico-tecnológico del trabajo, donde se han recopilado referencias sobre la pultrusión y el curado ultravioleta principalmente. El tercer capítulo presenta un estudio crítico basado en todo lo descrito en el enmarque del trabajo. El siguiente capítulo, el cuarto, se centra en la descripción de las técnicas experimentales empleadas. El quinto capítulo presenta el trabajo realizado en torno a la pultrusión rectilínea, desde la puesta a punto del proceso hasta la validación del mismo. El sexto describe el desarrollo de la pultrusión no-rectilínea o 3D y presenta los resultados obtenidos en cuanto al efecto de los parámetros de proceso en el perfil. Finalmente, el último capítulo enumera los resultados del trabajo y se proponen diferentes pautas y vías para seguir el desarrollo del mismo.



## Capítulo 2

---

### **Enmarque científico-tecnológico**





## 2 Enmarque científico-tecnológico

En el siguiente capítulo se detallan los aspectos más relevantes de la revisión bibliográfica para a continuación, llevar a cabo un estudio crítico del estado del arte.

### 2.1 MATERIALES COMPUESTOS

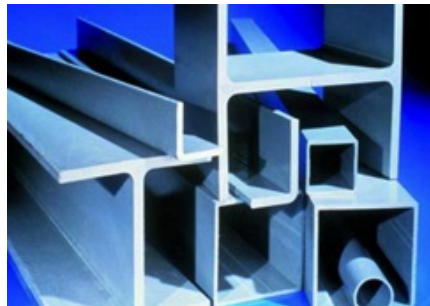
Un material compuesto se entiende como aquel formado por dos o más materiales distintos que presenta algunas características físicas determinadas superiores a las de los materiales que lo constituyen aisladamente. Como mención a los materiales empleados en este trabajo, y como añadido a la definición anterior, decir que los composites están fabricados mediante componentes creados por el ser humano. Por tanto quedan excluidos de dicha definición los materiales compuestos que se encuentran en la naturaleza como árboles, nidos de golondrina, etc. Los materiales compuestos definidos deben de estar formados por, al menos, dos fases; una continua denominada matriz y otra no continua o dispersa denominada refuerzo. La matriz desempeña la labor de proteger el refuerzo, transmitir las sollicitaciones externas y aportar rigidez al conjunto. Por otro lado, el refuerzo determina las propiedades mecánicas principales como la resistencia, rigidez y dureza finales. Además, existe una tercera fase, conocida como la interfase entre las dos primeras, la cual posee una gran influencia en las características principales del material. Uno de los ejemplos más antiguos sobre estos tipos de materiales se remonta a los egipcios (referencia al quinto capítulo del libro del Éxodo de la Biblia) cuando el hombre fabricaba, entre otros ejemplos, adobes reforzados con paja. La misión de la paja en el adobe sería la de reducir el agrietamiento interno del barro producido por su secado al sol. Por tanto, y aun no teniendo a priori ninguna misión estructural dentro del adobe, una vez seco, la paja ayuda a disminuir su agrietamiento y, en consecuencia, a aumentar su resistencia mecánica [3]. Los materiales compuestos se clasifican en función del tipo de matriz o en función de la naturaleza del refuerzo.

Teniendo en cuenta el tipo de matriz que los constituye se diferencian tres familias de materiales compuestos: los de matriz polimérica, los de matriz metálica y los de matriz cerámica. En cuanto a la naturaleza del refuerzo se encuentran los materiales compuestos reforzados con fibras y los reforzados con partículas. Además existen las estructuras tipo sándwich, en las que el material está constituido por un núcleo y dos pieles. Por otro lado, las matrices poliméricas pueden ser de dos tipos: termoplásticas o termoestables. Las termoestables presentan un comportamiento más frágil, mientras que las termoplásticas tienen un comportamiento dúctil y dependiente de la temperatura. Sin embargo, estas últimas son más difíciles de procesar con fibras continuas aunque en los últimos años se están llevando a cabo gran cantidad estudios entorno a ellas. Es por ello que para la fabricación de composites de fibras continuas las más empleadas son las termoestables: las poliéster para aplicaciones de bajo coste y las epoxi, más tenaces y resistentes pero con mayor coste, para las aplicaciones de mayores prestaciones. Por otro lado, su desarrollo comenzó en los primeros años del siglo XX, produciéndose a partir de ahí un crecimiento de los diferentes tipos existentes, entre los que se encuentran, por ejemplo, las fenólicas, poliéster, viniléster y epoxi. El desarrollo de estas últimas, junto con tratamientos superficiales que permiten una mejor adherencia con las fibras dieron como resultado procesos de fabricación aptos para todo tipo de aplicaciones industriales [4].

Las fibras del refuerzo se pueden clasificar por el tipo de material del que están fabricadas y por su longitud (fibras cortas, largas y continuas). Estos factores son muy importantes ya que de ellos dependen en muchas ocasiones las propiedades del material resultante. En la actualidad estas fibras continuas se pueden entrelazar creando tejidos, de manera que se obtienen buenas propiedades mecánicas en las diferentes orientaciones del refuerzo. La fibra que se emplea como refuerzo puede ser de vidrio, de carbono, de boro, basalto o aramida entre otras. Las que mayor número de aplicaciones tienen hoy en día son las fibras de vidrio y las de carbono. La de carbono tiene excelentes propiedades mecánicas con el inconveniente de su elevado coste. La de vidrio no presenta tan buen comportamiento mecánico como la de carbono pero su coste es menor, con lo que es ampliamente empleada en aplicaciones no tan exigentes. Por otro lado, están emergiendo otro tipo de fibras de origen renovable como el yute, para aplicaciones de menores exigencias mecánicas.

## 2.2 PULTRUSIÓN TÉRMICA

La pultrusión es un proceso continuo de transformación de polímeros reforzados con fibra para obtener perfiles con sección constante. El proceso de pultrusión tradicional se basa en el tiro de unas fibras que, tras impregnarse en resina y cruzar las preformas/guías correspondientes, pasan por un molde calefactado. Al pasar por las preformas las fibras se dirigen hacia el molde, donde después de evacuar el exceso de resina, la resina restante se endurece adoptando la forma del propio hueco del molde y al salir de él, es un perfil totalmente rígido. La Figura 1 muestra un ejemplo de los perfiles típicos obtenidos mediante este proceso.



**Figura 1.** Ejemplos de perfiles obtenidos mediante el proceso de pultrusión [5].

Las principales características de este proceso son las siguientes:

- Es un proceso continuo.
- Tiene una productividad elevada y un coste de proceso bajo (baja influencia de la mano de obra).
- Se obtienen perfiles de sección constante.
- En general no se precisa de operaciones de acabado.
- Propiedades mecánicas elevadas en la dirección longitudinal.
- Es posible el empleo de termoplásticos.

Por otra parte, las principales ventajas y desventajas del proceso de pultrusión tradicional son las siguientes [6]:

- Ventajas:
  - o Puede ser un proceso rápido y por tanto económico.
  - o El porcentaje de resina puede ser controlado con exactitud (gran homogeneidad del material).

- El coste referido a las fibras está minimizado ya que principalmente se parte de *roving* (fibra continua) que no requiere procesos de tejido de las fibras.
  - La obtención de una buena orientación de las fibras y un alto porcentaje de fibra se traduce en unas propiedades estructurales elevadas.
  - Las emisiones de elementos volátiles se pueden ver reducidas confinando la zona de impregnación de las fibras.
- Desventajas:
- La sección de los perfiles ha de ser constante.
  - El calentamiento del molde puede acarrear un coste elevado.
  - Gran tamaño e inversión en maquinaria (fuerzas de tiro elevadas).

Dados los altos porcentajes de fibra obtenidos mediante este proceso, es posible el competir con materiales tradicionales, tal y como demuestran los datos orientativos que aparecen en la siguiente tabla [7]:

**Tabla 1.** Comparación de propiedades del acero y aluminio frente a perfiles pultruidos [7].

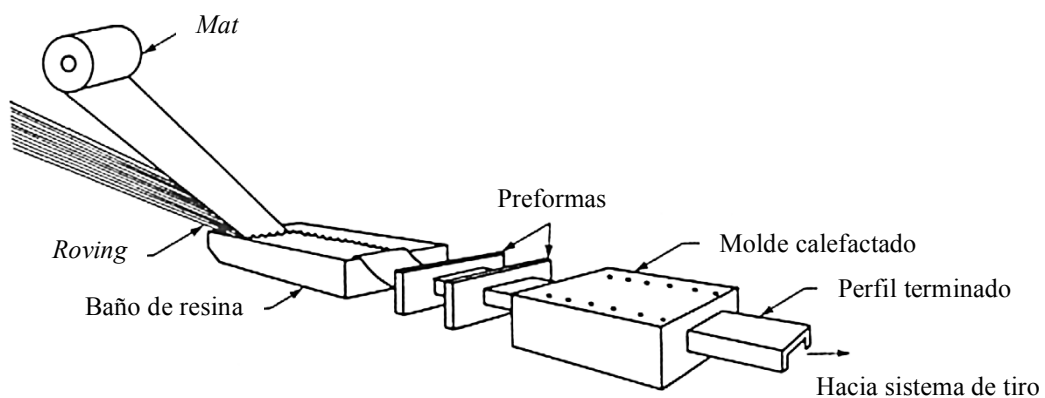
	Perfiles de pultrusión (vidrio unidir./poliéster)		Acero	Aluminio
	Longitudinal	Transversal		
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,65-1,9	1,65-1,9	8	3
Resistencia a tracción (MPa)	240-900	50-100	370-550	200-400
Módulo de elasticidad a tracción (GPa)	20-40	5-7	210	70
Resistencia a flexión (MPa)	300-1000	50-100	330-500	200-400
Módulo de elasticidad a flexión (GPa)	20-45	8,5-12	210	70
Resistencia a compresión (MPa)	240-450	20-70	370-550	200-400
Módulo de elasticidad a compresión (GPa)	30	-	210	70

### 2.2.1 Máquina de pultrusión tradicional

Las referencias conocidas más antiguas sobre la primera máquina de pultrusión fabricada datan de la década de 1950 [3], y la primera patente data de 1951 [8]. En cuanto a las peculiaridades de este tipo de máquinas, decir que el sistema de tiro utilizado en un principio era no continuo, y las máquinas eran de fabricación casera,

siendo varillas los perfiles resultantes. En la segunda mitad de la década de los 50 se desarrollan máquinas de sistema de tiro continuo y se consiguen perfiles más complejos. Al contrario de la tendencia actual, y dada la falta de desarrollo tecnológico, muchas de estas primeras máquinas eran de configuración vertical. Obviamente, con el paso de los años dichas máquinas han sufrido una evolución, disponiendo hoy en día de mejores controles [9] y una gama de productos mucho más amplia [10].

Principalmente, esta es la secuencia que describe las partes de una máquina de pultrusión tradicional: el almacén para la fibra, la bañera o sistema de impregnación donde se moja la fibra, las preformas que direccionan el material, el molde caliente que solidifica la resina, el sistema de tiro que tira del perfil solidificado, el sistema de corte que corta el perfil en la medida establecida y el almacén para los perfiles. En la Figura 2 aparecen algunas de las diferentes partes comentadas.



**Figura 2.** Esquema de una máquina de pultrusión tradicional.

En el caso que se desee fabricar perfiles huecos se ata un mandrino que llegue hasta el final del molde, centrado respecto a éste. De esta manera la fibra impregnada de resina se introduce por el hueco creado entre el mandrino y el molde, atravesando el propio molde y dando como resultado un perfil rígido con la sección deseada. Para la fabricación de perfiles más complejos, se utiliza el mismo tipo de secuencia.

Existen diversos sistemas en torno al sistema de impregnación, siendo principalmente el baño abierto o la inyección en la entrada del molde los más utilizados. Analizando el proceso, se observa que las emisiones producidas por el baño de resina abierto pueden ser perjudiciales para el operario. Por ello, Lackey *et al.* [11] plantean que la pultrusión con inyección es más saludable y de menor impacto medioambiental que la basada en la

bañera abierta. Para impregnar las fibras por inyección es importante controlar el flujo de la resina. También ha de tenerse en cuenta el diseño del punto de inyección, ya que en dicho lugar el flujo de resina ha de atravesar el conjunto de mechas. Si hubiese una vía que ofreciese una menor resistencia a este flujo, la resina fluiría por ella, en vez de entre las fibras, sin realizar la impregnación deseada. Igualmente, son importantes la presión de inyección y el tipo de fibra, puesto que si la presión de inyección no es suficiente, la resina puede no fluir entre las fibras. Finalmente es importante el extraer el máximo de aire posible de la resina (independientemente del tipo de sistema de impregnación), de lo contrario quedarán vacíos en el interior del perfil mermando las propiedades mecánicas finales.

A continuación se presenta una breve descripción de las materias primas más empleadas en el proceso de pultrusión.

- Fibras

Entre los refuerzos más utilizados en pultrusión se pueden citar los siguientes: fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras naturales [8]. Los formatos en que se encuentran estas fibras son mayoritariamente los siguientes:

- *Roving*.
- *Mat* (como refuerzo o como acabado superficial).
- Tejidos.

La impregnación de la fibra unidireccional puede ser más costosa, puesto que, la resina fluye más fácil en la dirección de las fibras que hacia el interior de las mechas o *roving*.

- Resinas

Actualmente, entre los materiales poliméricos que se pueden transformar por pultrusión tradicional se distinguen los termoplásticos [12-16] y los termoendurecibles (desde poliésteres o epoxis, hasta poliuretanos o fenólicas) [17-20], siendo el proceso muy diferente dependiendo de cuál de ellos se utilice. Existen tres vías principales en la pultrusión de termoplásticos, siendo la mayor dificultad la impregnación del refuerzo, la principal diferencia frente al empleo de resinas termoendurecibles:

- Por vía reactiva: Dubé *et al.* [21] desarrollaron en la Universidad de Minnesota una máquina específica para una variante de la pultrusión denominada RIP (*Reaction Injection Pultrusion*). Esta máquina permite la transformación por pultrusión de cualquier resina, aunque está más orientada para termoplásticos. A grosso modo, el proceso se basa en la inyección de la matriz en la entrada del molde, para luego realizar el curado dentro del molde como en la pultrusión tradicional.
- Mediante la introducción de fibras o polvo poliméricos entre las mechas de refuerzo.
- Mediante fibras pre-impregnadas. Para producir los perfiles en este caso, el refuerzo es pre-impregnado en el horno de precalentamiento para luego entrar en el molde donde finalmente se consolida.

En cuanto a las resinas termoestables, las principales características de las orientadas a la pultrusión son su baja viscosidad y gran reactividad. Estas dos características generalmente hacen a estas resinas adecuadas para la pultrusión. La siguiente tabla muestra una comparativa de la capacidad de transformación de diferentes resinas termoestables (dado que en este trabajo no se ha trabajado con resinas termoplásticas), enumerando los procesos más adecuados para cada una de ellas.

**Tabla 2.** Transformaciones más usuales de diferentes resinas [22].

	<b>Poliéster insaturadas</b>	<b>Fenólicas</b>	<b>Vinilésteres</b>	<b>Epoxis</b>	<b>Poliuretanos</b>
Moldeo manual	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Adecuado	-
Proyección simultanea	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Adecuado	-
RTM y RIM	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Muy raro	Adecuado
Enrollamiento filamentario	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Adecuado
Pultrusión	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Adecuado
Estratificación continua	Adecuado	Muy raro	-	-	-
Preimpregnados	Adecuado	Adecuado	Adecuado	Adecuado	-

- Aditivos

En la composición de los perfiles pultruidos tradicionales, además de la fibra y la resina también se utilizan otros componentes con diferentes objetivos, como por ejemplo [8]:

- Para facilitar el procesado (catalizadores, desmoldeantes, etc.).

- Para dotar a los materiales de unas características concretas (colorantes, ignífugos componentes contra la contracción, etc.).
- Para reducir el coste del material (carbonato de calcio, mica, etc.).

### 2.2.2 Parámetros de proceso de la pultrusión tradicional

En el proceso de pultrusión tradicional, los parámetros a controlar son los siguientes según Engelen [23]:

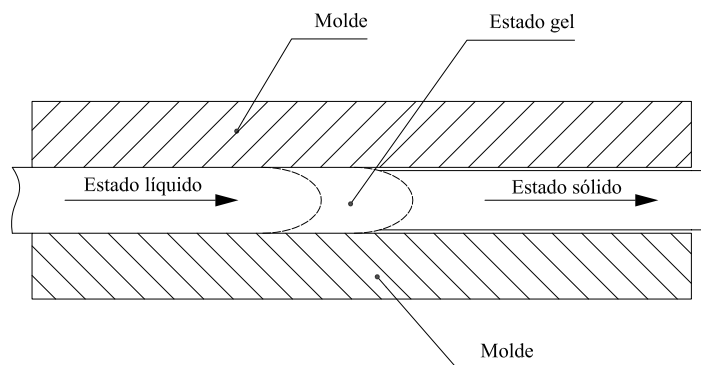
- La fibra de vidrio. Tanto la presentación de la fibra (*roving*, *mat*, tejido...) como el porcentaje introducido, determinan las propiedades mecánicas del perfil.
- La viscosidad y la reactividad de la matriz. Debe cuidarse la formulación de la matriz (desmoldeante, lubricante, aditivos, cargas...), puesto que por un lado definirá el comportamiento en el curado dentro del molde; y por otro lado, debe controlarse la viscosidad de la misma, ya que deberá impregnar las fibras y la impregnación depende, entre otros factores, de la viscosidad.
- La temperatura de la resina o temperatura de baño. El aumento de temperatura del baño, y por tanto de la resina, reducen la viscosidad de esta última, favoreciendo una mejor impregnación de las fibras. De todos modos, ha de tenerse en cuenta que el tiempo de residencia de la resina en la bañera habría de disminuir para evitar el endurecimiento de la resina en la bañera.
- La temperatura del molde influye directamente en el proceso de curado de la resina dentro del molde.
- La velocidad de tiro influye directamente en la fuerza de tiro, que a su vez, depende de diferentes factores que posteriormente se analizan. Si la velocidad de tiro aumenta, el tiempo que la resina pasa dentro del molde disminuye, determinando el tiempo de curado de ésta.
- La longitud de corte de los perfiles.

Por ello, los parámetros más importantes del proceso de pultrusión tradicional son la temperatura de molde y la velocidad de tiro [24, 25], que son los que determinan el grado de curado del perfil y determinan los demás parámetros del proceso. Además, la fuerza de tiro resultante en la pultrusión tradicional se debe principalmente a la fuerza que el perfil ejerce en el molde. Existen varios estados del perfil que afectan



directamente a la fuerza de tiro necesaria [22]. A continuación se analiza el comportamiento del perfil a lo largo de un molde de pultrusión tradicional (Figura 3):

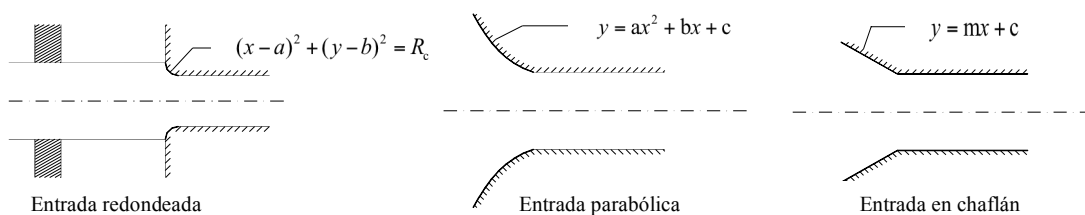
- En una primera instancia, la resina impregna la fibra y se introduce en el molde en estado líquido. Por tanto, la fuerza que ha de superar el sistema de tiro correspondiente a esta primera zona, viene dada por la presión hidrodinámica producida a la entrada del molde por el exceso de resina y la presión que ejerce la resina líquida sobre el molde.
- Si se analiza el comportamiento del material en la siguiente zona del molde, a medida que aumenta la temperatura de la resina, se dan dos fenómenos antes de que ésta comience a reticular: en una primera parte, se producen tanto una disminución de la viscosidad de la resina, como la dilatación de la misma, aumentando la presión del interior del molde. De esta manera, el primer fenómeno disminuye la fuerza de tiro mientras que el segundo la aumenta. La resina va reticulando a medida que atraviesa el molde, hasta que cuando alcanza el estado de gel, su viscosidad aumenta de manera brusca. En consecuencia, la fuerza que ha de superar el sistema de tiro correspondiente a esta zona no es otra que la fuerza de rozamiento entre la resina en estado gel y el molde.
- En la parte final del molde, llega un momento en el que la resina solidifica. Esta solidificación va acompañada de una contracción, y por tanto el perfil se despega del molde, y la fuerza que ha de superar el sistema de tiro en este intervalo es la fuerza de rozamiento del deslizamiento entre los dos sólidos, siendo esta componente menor que las que aparecen en las zonas anteriormente descritas. Tanto las secciones transversales del perfil, como las diferentes temperaturas del molde y las velocidades de tiro influyen perceptiblemente en la posición de estos intervalos en el interior del molde, y por tanto en la fuerza de tiro necesaria para extraer el perfil.



**Figura 3.** Esquema de los fenómenos producidos en el molde durante la pultrusión.

Como se puede deducir por el análisis realizado hasta ahora, otro parámetro a tener en cuenta es la viscosidad de la resina empleada. Las viscosidades de las resinas varían entre 400 y 5000 mPa·s según Sumerak [24, 26]. La viscosidad tiene una gran influencia en la presión del interior del molde, sobre todo en el intervalo en el que la resina permanece líquida. Cuanto mayor es la viscosidad de la resina mayor es la presión hidrodinámica que ejerce el exceso de resina en la boca del molde, y mayores, también, las fuerzas viscosas de cizalladura que tiene que contrarrestar en el intervalo en que la resina se mantiene líquida. De todo ello resulta que la fuerza de tiro que hay que realizar es mayor. La viscosidad también influye en el impregnado de los hilos [14]: cuanto mayor es, menor calidad de impregnación se consigue. A parte de la viscosidad inicial de la resina, el impregnado de las fibras depende de los siguientes factores: el tiempo de inmersión de los hilos, la temperatura de la resina al impregnarse los hilos, y la cantidad de trabajo que se realiza a las fibras en el baño.

Por otra parte, la geometría de la entrada del molde también influye en la presión ejercida [27] (Figura 4); siendo mayor la presión ejercida cuando la entrada del molde tiene forma de chaflán que cuando es redondeada o parabólica. Si la entrada del molde es redondeada, la presión aumenta con el radio. Si la entrada es parabólica, la presión aumenta con la distancia focal, y si tiene forma de chaflán, la presión disminuye al aumentar el ángulo del mismo. Aumentando la presión ejercida a la entrada del molde, mayor es la impregnación, disminuyendo los huecos y poros del interior del perfil.



**Figura 4.** Diferentes geometrías de la entrada del molde.

Aunque el tipo de resina y el uso de aditivos determinan la contracción que a su vez incide en gran manera en la fuerza de tiro, las fuerzas de tiro más habituales se encuentran en el orden de 5-20 kN [28]. Las velocidades de tiro más habituales se sitúan entre los 300 mm/min 4500 mm/min [29]. Hay que tener en cuenta que al aumentar la velocidad de tiro la polimerización se ralentiza y cambia el punto en el que el perfil se

despega del molde. Es decir, se separa después de recorrer una longitud mayor dentro del molde, y por ello aumenta tanto el intervalo en el que la presión hidrostática prevalece, como el intervalo de rozamiento del gel, aumentando en consecuencia la fuerza de tiro necesaria.

Realizando una síntesis de todo lo anteriormente expuesto, los parámetros de proceso principales que se deben controlar y comprender en el proceso de la pultrusión tradicional serían los siguientes [30]:

- Temperatura

Resulta imprescindible el control de la temperatura durante el proceso, desde la temperatura del molde hasta la temperatura del propio perfil. Ambas deben controlarse en todas las etapas del proceso de curado para permitir un curado homogéneo a lo largo de todo el espesor del material.

- Viscosidad

La importancia del control de la viscosidad es crítica a la hora de fabricar productos de altas características mecánicas, ya que afecta en la impregnación de las fibras, que depende de factores tales como:

- Viscosidad inicial,  $\eta$ .
- Tiempo de inmersión,  $t$ .
- Temperatura de la resina,  $T_a$ .
- Cantidad de trabajo aplicada a las fibras en el baño,  $w_f$ .

Relacionando estos últimos factores, puede obtenerse la siguiente ecuación:

$$\text{Impregnación} \propto \frac{T_a w_f t}{\eta} \quad (2.1)$$

Tampoco ha de olvidarse otro efecto fundamental de la viscosidad como el correcto llenado del molde. Una correcta viscosidad debe permitir evacuar el exceso de resina en

la entrada del molde, permitiendo a su vez, un correcto llenado de todos los huecos existentes entre las fibras.

- Presión - Fuerza de tiro

La presión puede definirse como la medición de fuerzas normales actuantes en un área determinada. Por otro lado, la fuerza de tiro es consecuencia directa de la velocidad de tiro, permitiendo el avance del perfil a lo largo del molde. Por tanto, la velocidad de tiro es otro parámetro importante, ya que influye directamente en el proceso de curado. La fuerza de tiro ( $F_{\text{tiro}}$ ) puede desglosarse en diferentes contribuciones debidas a los diferentes estados de la resina: líquido ( $F_L$ ), gel ( $F_G$ ) y sólido ( $F_S$ ):

$$F_{\text{tiro}} = F_L + F_G + F_S \quad (2.2)$$

$$F_{\text{tiro}} = \mu_L P_L + \mu_G P_G + \mu_S P_S \quad (2.3)$$

siendo  $\mu_L$ ,  $\mu_S$  y  $\mu_G$  los coeficientes de fricción entre la superficie del molde y los estados líquido, sólido y gel respectivamente; y  $P_L$ ,  $P_G$  y  $P_S$  la presión ejercida en el molde en cada estado del perfil.

Estas fuerzas son a su vez:

$$F_L \propto \frac{\eta S p}{T v} P_0 T e \quad (2.4)$$

siendo  $p$  el coeficiente de compactación del refuerzo,  $S$  el área de la superficie de contacto entre la resina líquida y el molde, la temperatura  $T$  del material, la velocidad del sistema  $v$ , la presión normal  $P_0$  y  $e$  el coeficiente de expansión de los materiales.

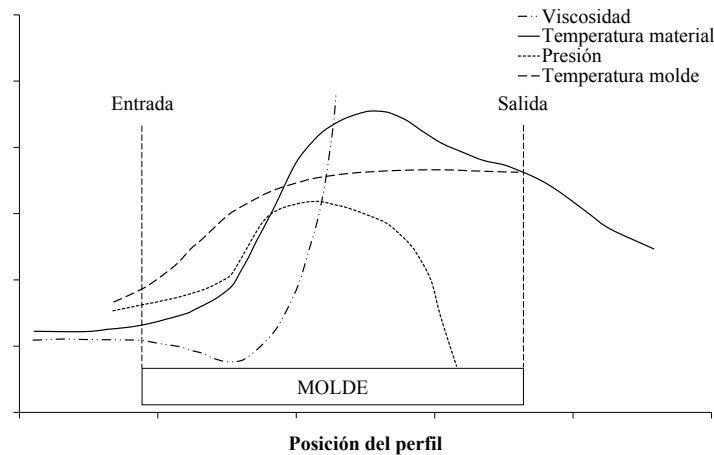
$$F_G \propto \mu_G S_g P_0 T e \quad (2.5)$$

siendo  $S_g$  el área de la superficie en contacto entre la resina en estado gel y el molde.

$$F_S \propto \mu_S \frac{P_0 T}{s} \quad (2.6)$$

siendo  $s$  el grado de contracción del material.

La evolución a lo largo del molde de pultrusión de los parámetros arriba descritos se puede observar en la siguiente figura.



**Figura 5.** Evolución de la presión, la viscosidad y la temperatura en un molde de pultrusión.

### 2.2.3 Mercado y aplicaciones de la pultrusión

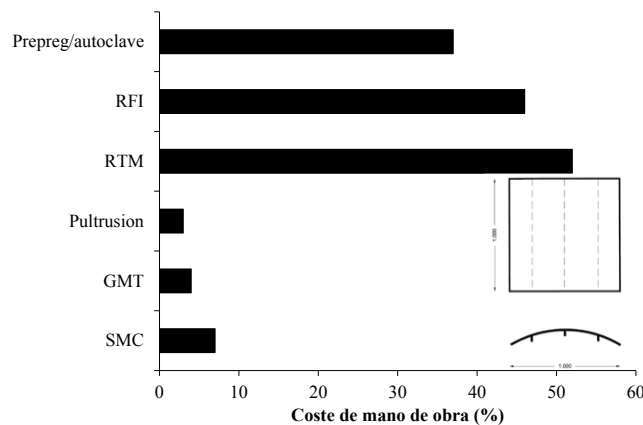
La pultrusión ha cumplido 60 años. En la década de los 60 alrededor de unas 20 empresas utilizaban este método de transformación en los Estados Unidos de América, llegando a transformar cerca de 4,5 toneladas de material compuesto [9]. En el año 2004 se estimó que el mercado de pultrusión era de 1,2 billones de dólares, aumentando en 2010 de hasta 1755 millones de dólares [2]. Es obvio, por tanto, que desde su creación hasta el día de hoy, el sector de transformación por pultrusión ha experimentado un gran crecimiento [2, 31], abarcando un campo muy amplio de aplicaciones: industria química, industria eléctrica, agricultura, deporte, automoción, industria naval, construcción... El empleo de perfiles pultruidos se ha extendido hasta la ingeniería civil [32, 33], desde su empleo en construcción de puentes [34, 35] hasta en la sustitución de la armadura de acero en el caso del hormigón armado [36].

Una de las carencias existentes es la falta de estandarización, ya que, al contrario de lo que sucede con materiales tradicionales como los metales, no se puede disponer de tablas de propiedades comunes. Para hacer frente a este problema, la EPTA se está encargando de desarrollar una normativa que englobe los perfiles transformados por pultrusión. En esta línea en el año 2002 se publicó la norma europea EN 13706, que especifica los requerimientos mínimos (estándar E23: requerimientos más restrictivos; estándar E17: requerimientos más permisivos) de calidad, tolerancias, resistencia,

rigidez y calidad superficial de perfiles estructurales únicamente. He aquí unos ejemplos del mercado [7]:

- Transporte: cartolas, cantoneras de paneles frigoríficos, zócalos y paneles, soporte de catenaria, conductos y canalizaciones de autobús y ferrocarril, etc.
- Sector eléctrico: postes, mástiles, guía de cable, fibra óptica, aisladores, etc.
- Construcción y Obra Pública: soporte de señales de tráfico, guarda-rail, andamios, bancos, desagües, perfiles de persiana, perfiles de ventana, etc.
- Industria: mangos de herramienta, tubería de baja presión, soportes...
- Deporte y tiempo libre: cañas de pesca, pértigas, arcos y flechas, remos, etc.
- Agricultura y pesca: estructuras de invernaderos, postes de cerramientos de fincas, emparrados, máquinas de vendimia, piscifactorías, etc.
- Tratamiento de aguas e Industria Química: rejillas, separadores de gotas...

Como continuación a lo comentado en la introducción del documento de investigación sobre el mercado de la pultrusión y todos los datos aportados por la EPTA, la siguiente figura ofrece una comparación del coste de la mano de obra para una pieza tipo, en función del proceso de fabricación [37]. Se observa cómo la influencia de la mano de obra en la pultrusión es ínfima, por lo que un aumento de la productividad puede dar una ventaja competitiva en todos los niveles del mercado.



**Figura 6.** Coste de la mano de obra para una pieza tipo en función del proceso de fabricación.

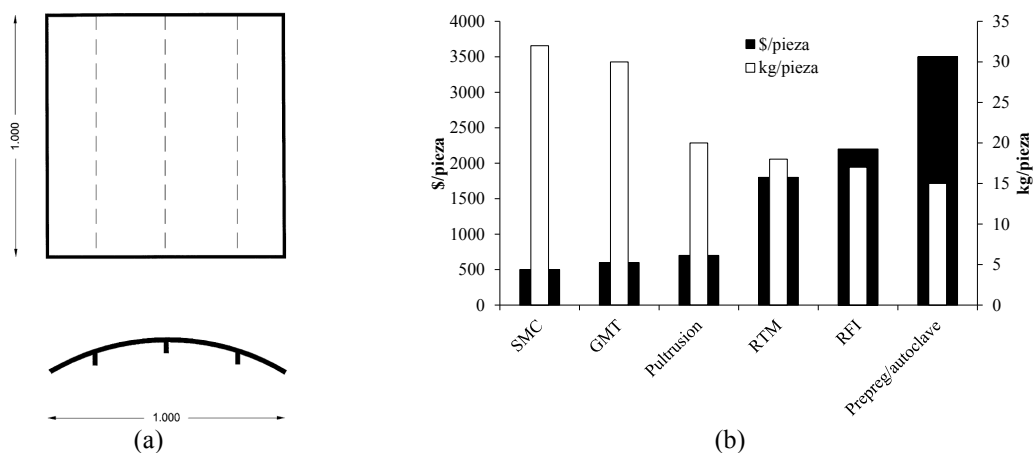
Por otro lado, al igual que en todos los sectores de la industria, en los últimos años el sector de los composites ha sufrido un duro castigo por la crisis económica, aunque de diferente manera dependiendo del tipo de producto/proceso de fabricación. Como se

observa en la Tabla 3, la pultrusión ha sido una de las tecnologías que menos ha sufrido, demostrando la importancia de las aplicaciones en las que se utiliza [31].

**Tabla 3.** Evolución de la producción europea (07-09) de los procesos de fabricación de composites.

<b>Producción en Europa de composites de fibra de vidrio</b>					
	<b>2007 (kt)</b>	<b>2008/07 (%)</b>	<b>2008 (kt)</b>	<b>2009/08 (%)</b>	<b>2009 (kt)</b>
SMC	226	-7,1	210	-23,8	160
BMC	78	-10,3	70	-20,0	56
∑ SMC/BMC	304	-7,9	280	-22,9	216
Contacto a mano	244	-17,2	202	-39,1	123
Moldeo por spray	124	-16,9	103	-28,2	74
∑ Molde abierto	368	-17,1	305	-35,4	197
RTM	122	-13,1	106	-11,3	94
Laminados	88	-21,6	69	-18,8	56
Pultrusión	50	-8,0	46	-15,2	39
∑ Procesado en continuo	138	-16,7	115	-15,7	95
Enrollam. filamentario	80	-1,3	79	-12,7	69
Fundición centrífuga	66	-6,1	62	-11,3	55
∑ Tubos y depósitos	146	-3,4	141	-12,1	124
GMT/LFT	99	-4,0	95	-21,1	75
Otros	18	-11,1	16	-12,5	14
<b>Sumatorio</b>	<b>1195</b>	<b>-11,5</b>	<b>1058</b>	<b>-23,0</b>	<b>815</b>

Otro aspecto importante en la selección de un proceso es el equilibrio entre prestaciones específicas y precio por pieza. Bader [37] publicó un trabajo en el que tomando como base la pieza tipo de la Figura 7a, comparó el peso y los costes para una solución estructural equivalente en todos los casos. Como muestra la Figura 7b existe una relación directa entre el nivel de aligeramiento y el coste por componente. Se aprecia que la pieza de pultrusión está a medio camino tanto en prestaciones como en precio.



**Figura 7.** Pieza tipo (a) para la estimación de coste y peso (b) en función del tipo de proceso.

Por todo esto, y el problema de las emisiones comentado anteriormente, uno de los mayores desafíos a los que se enfrenta la industria de los compuestos poliméricos, es el

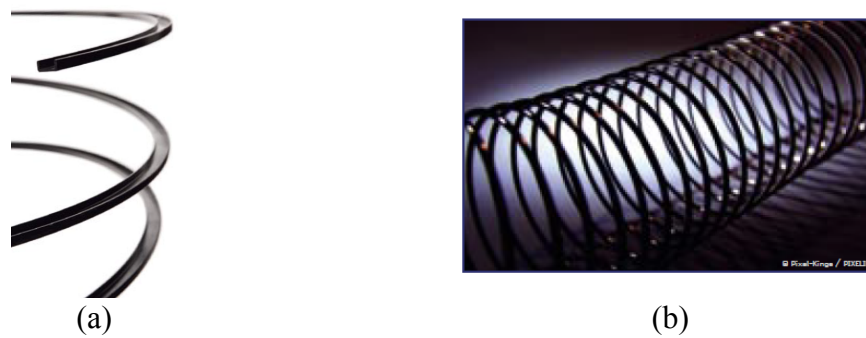
de la demanda de procesos de fabricación más limpios y más baratos [1]. Dado que la influencia de la mano de obra en coste global es muy pequeña por la propia naturaleza del proceso y de que el valor de la inversión necesaria en maquinaria no es elevada, el camino más directo para ser competitivo y sobrevivir a los países emergentes es la mejora de la productividad y/o aportar un valor añadido al proceso. Para ello, una opción es la búsqueda de nuevos sistemas de curado que permitan aumentar la producción, sin elevar el coste del producto.

### 2.3 NUEVOS AVANCES EN PULTRUSIÓN TÉRMICA

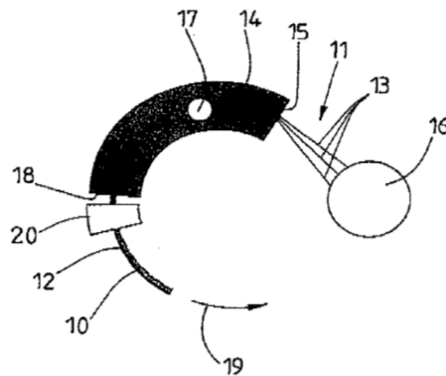
Ya que una de las mayores limitaciones de la pultrusión térmica ha sido la fabricación de perfiles curvos o no rectilíneos y dada la amplitud de los diversos estudios realizados en torno al proceso rectilíneo, el análisis de los avances se ha centrado en dicha limitación. Analizando los trabajos realizados en los últimos años, se observa que se ha realizado un gran esfuerzo por la industria en encontrar diferentes soluciones en el desarrollo de la pultrusión no rectilínea como denotan los trabajos realizados por diferentes grupos seguidamente comentados:

- El desarrollo de un método para producir perfiles no rectilíneos, mediante el uso de un molde tubular flexible, de modo que dando la forma deseada al molde, se consigue la curvatura final del perfil [38].
- Otro desarrollo trata de un método que incluye las etapas de alimentación de hilo, de impregnación, de pre-formado, del curado, tracción y de corte, en el que el molde utilizado para el curado es de forma convexa, y la sección doblada se extrae de la cavidad del molde que se extiende a lo largo de una pista con la misma curvatura que el de la cavidad del propio molde [39]. En este método se basa la tecnología de *Radius pultrusion* (Figura 8).
- Existen otros desarrollos en la misma línea que los anteriores como los patentados por Jansen *et al.* [40] (Figura 9) y Goldsworthy [41].
- Del mismo modo se pueden encontrar otros trabajos para la fabricación de parachoques curvos para la absorción de energía de impacto en automoción [42, 43].





**Figura 8.** Productos fabricados mediante la tecnología actual de pultrusión – Radius pultrusion.



**Figura 9.** Pultrusión no rectilínea [40].

Después de analizar estos estudios se concluye que es la imposibilidad de fabricar curvas de radio variable el limitante común entre todos ellos, pudiendo fabricar perfiles curvos pero con un radio constante que permita que el perfil pueda avanzar por el molde, pues de otro modo no podría ser extraído del mismo. La Figura 8 muestra dos ejemplos de perfiles fabricados mediante estas técnicas derivadas de la pultrusión tradicional.

#### 2.4 LIMITACIONES DE LA PULTRUSIÓN TÉRMICA TRADICIONAL

Basado en todo lo expuesto hasta el momento, las principales limitaciones de la pultrusión tradicional (curado térmico dentro del molde hilera) que impiden un uso más extendido en industrias como la automoción son las siguientes:

- La elevada inversión inicial debida a las altas fuerzas de tiro necesarias.
- El elevado coste de los moldes de pultrusión.
- La productividad no es suficiente en algunos casos.

- La limitación de fabricar perfiles rectos (como se ha comentado, pueden fabricarse perfiles de curvatura constante aunque la complejidad del proceso aumenta significativamente).

Tanto las elevadas fuerzas de tiro, el elevado coste de los moldes como la limitación de la curvatura constante vienen dados principalmente porque el curado se realiza en el molde. Por ello, una alternativa al curado térmico, que permita el curado fuera del molde hilera podría abrir otros caminos para poder dar solución a esta problemática.

## 2.5 NUEVOS AVANCES EN TÉCNICAS DE CURADO ALTERNATIVAS

Los altos costes operacionales en combinación con la complejidad de los actuales procesos de fabricación han derivado en un uso industrial limitado de los materiales compuestos. Por ello, se está llevando a cabo un gran esfuerzo en torno a la búsqueda y desarrollo de rutas alternativas rentables para la fabricación de composites [37]. Algunas de estas nuevas técnicas alternativas de curado más extendidas son el curado mediante infrarrojos [44], microondas [45-53], haz de electrones [54-62] y radiación ultravioleta [63] (existen otras como el curado mediante radiación gamma, pero no son de uso extendido por su nocividad). Estas técnicas de curado alternativas se clasifican como radiaciones electromagnéticas. La Tabla 4 muestra la clasificación de los diferentes tipos de radiación anteriormente comentados.

**Tabla 4.** Longitud de onda y frecuencia de diferentes radiaciones electromagnéticas.

Tipo de radiación	Longitud de onda (m)	Frecuencia (Hz)
Haz de electrones	$10^{-8} - 10^{-11}$	$10^{17} - 10^{20}$
Ultravioleta	$10^{-6} - 10^{-8}$	$10^{15} - 10^{17}$
Infrarroja	$10^{-3} - 10^{-5}$	$10^{11} - 10^{14}$
Microondas	$10^{-1} - 10^{-3}$	$10^9 - 10^{11}$

Las diversas sustancias poliméricas, como los elastómeros o los plásticos, pueden responder de diferentes maneras frente a la exposición de una cierta radiación. Un ejemplo se encuentra en la radiación ultravioleta: los materiales poliméricos pueden degradarse por la exposición solar continua [64-67]; o por otro lado, puede utilizarse una fuente de luz ultravioleta para producir polímeros reticulados a partir de monómeros (bloques de construcción de bajo peso molecular para polímeros) u

oligómeros (esencialmente polímeros de muy bajo peso molecular). En estas reacciones generalmente se da la solidificación de un líquido casi instantáneamente. El mismo caso puede darse con la técnica de curado mediante haz de electrones, la cual ofrece una mayor penetración que la radiación ultravioleta.

Por otro lado, el curado mediante microondas, aun no llegando a las velocidades de curado de la radiación UV o el haz de electrones, ofrece una velocidad de curado mayor que las técnicas de curado térmico tradicionales, además de un calentamiento volumétrico del material [68]. La radiación infrarroja también puede reducir el tiempo de curado necesario por las técnicas térmicas tradicionales, aunque se encuentra en un nivel de madurez inferior a las anteriormente comentadas.

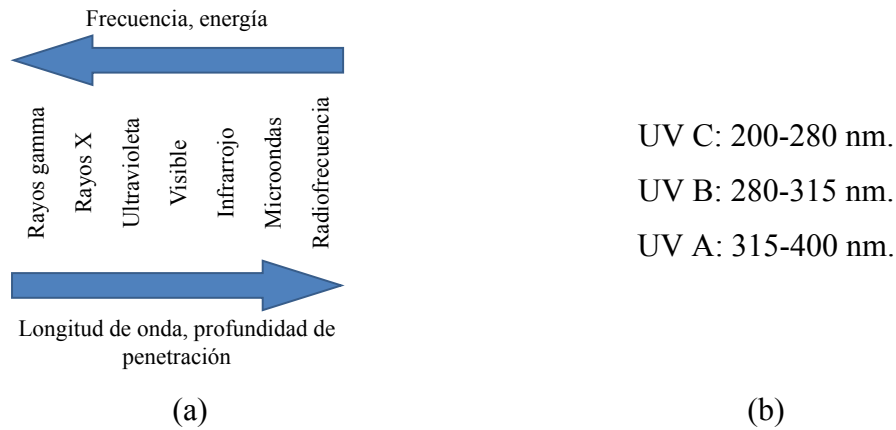
Aun cuando las limitaciones en cuanto a penetración pueden ser un obstáculo para el uso del curado ultravioleta en ciertas aplicaciones, ventajas como el bajo coste de equipamiento, el bajo consumo energético o el sencillo confinamiento y protección laboral han hecho que sea una técnica de curado muy extendida industrialmente. Por ello, el presente trabajo se centra en el curado ultravioleta como técnica de curado alternativa al tradicional curado térmico.

## 2.6 CURADO ULTRAVIOLETA

### 2.6.1 Introducción

El curado mediante radiación de composites es una tecnología que está demostrando una gran evolución durante los últimos 25 años [69]. Mediante el empleo de este tipo de tecnología se consigue reducir el tiempo de curado de manera considerable respecto al curado térmico, además de reducir en gran medida las emisiones de volátiles a la atmósfera. El curado mediante radiación ultravioleta, usada en muchos procesos industriales, no se ha utilizado para el proceso de composites hasta años recientes [70].

Entrando a analizar la propia radiación ultravioleta, en la Figura 10a se observa la posición de la luz UV en el espectro electromagnético; remarcar que la profundidad de penetración aumenta al aumentar la longitud de onda.



**Figura 10.** (a) Espectro electromagnético; (b) franjas discretas del espectro UV.

Como se observa en la clasificación anterior (Figura 10b), la categoría A está compuesta por las longitudes de onda más largas (315–400 nm), mientras que la C es la más corta (200–280 nm). Cuanto más corta es la longitud de onda más potente es la radiación, sin embargo, las longitudes largas tienen mayor capacidad de penetración, la fibra de vidrio no las absorbe fácilmente, y son más seguras para la salud del ser humano, por lo que el empleo de la franja UV A es la elección más adecuada para la aplicación en composites. Los fotones emitidos en longitudes de onda cortas tienen un mayor nivel energético que los emitidos en longitudes de onda largas, pero también tienen menos poder de penetración a través del espesor del material (por ejemplo, la luz UV emitida a 400 nm penetra más que una emitida a 250 nm).

La radiación UV permite un curado rápido, casi instantáneo, transformando la resina de la zona irradiada de estado líquido en material sólido, reduciendo los tiempos de ciclo y la energía consumida en el proceso. Aunque se ha de recalcar la necesidad de una exposición directa de la resina para poder iniciar la reacción de fotopolimerización.

Hasta la fecha de redacción de este trabajo, la industria del curado mediante radiación ultravioleta es una de las que más rápido desarrollo está teniendo en los últimos años, más aun refiriéndose a la industria de los recubrimientos y pinturas. De hecho, en los últimos 25 años, el curado mediante radiación UV se ha convertido en un ámbito de gran relevancia en la ciencia y tecnología de los polímeros [71]. Además, esta tecnología ha traído consigo significantes ventajas a estas industrias, como el control y facilidad de formulación y operación, reducción de los costes y tiempos de producción rápidos. Además, el curado UV puede reducir las emisiones volátiles de los compuestos

orgánicos [10, 72], los cuales contaminan el ambiente en el que se desarrolla el trabajo, pudiendo llegar a ser cancerígenos. En los últimos años se ha comenzado a utilizar el curado UV en la fabricación de composites, por ejemplo en procesos de deposición automática de fibra [73].

Analizando la extendida crisis económica que azota Europa junto con las restricciones en cuanto a seguridad laboral, uno de los mayores desafíos a los que se enfrenta la industria de los compuestos poliméricos, es responder a la demanda de procesos de fabricación más limpios y más baratos [1]. Analizando lo comentado en párrafos anteriores, la tecnología de curado UV puede dar respuesta a esa necesidad en el ámbito de la fabricación de composites.

Otro de los avances para los composites es la ausencia de tiempo de gel, el cual es una característica de las resinas formuladas para curados térmicos convencionales. La reticulación de una resina formulada con un fotoiniciador solamente comenzará al exponerse a la luz UV. Por lo tanto, la eliminación de la limitación que supone el tiempo de gel podría llevar a una mejora de la calidad del laminado. Por ejemplo, hay más tiempo para una colocación y orientación precisa de la fibra, mojado completo de la fibra y eliminación del aire atrapado.

### 2.6.2 Fuentes UV

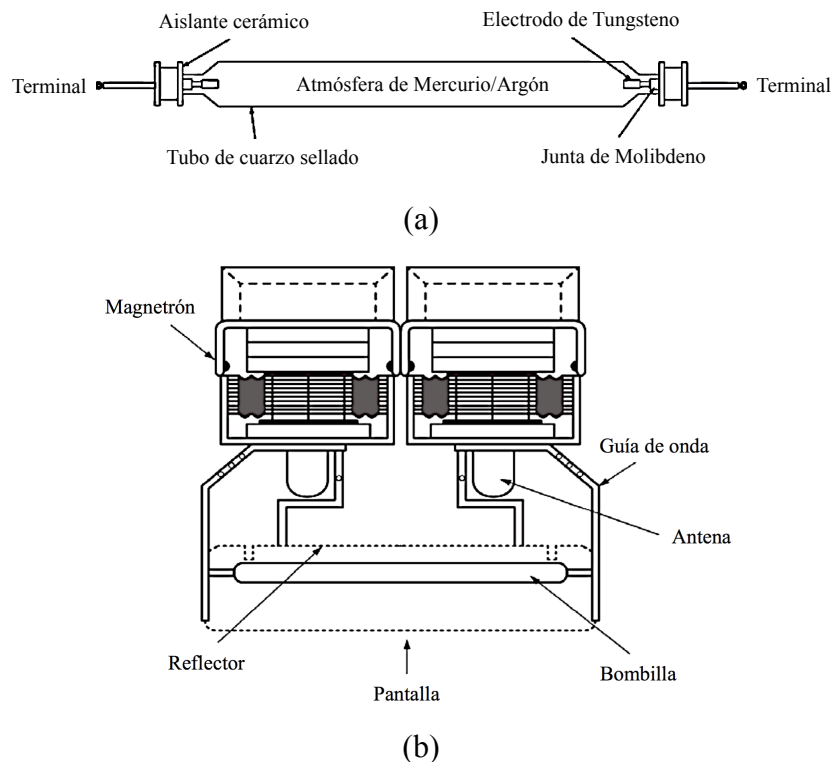
Las fuentes UV más utilizadas en la industria y las que más posibilidades abren a la hora de adaptar el curado UV a los composites son:

- Lámparas UV convencionales de arco (vapor de mercurio, galio...) estándares.
- Lámparas UV convencionales de arco mediante generación de microondas.
- LED.

En el caso de las lámparas que utilizan bombillas existen dos métodos de generación de energía UV: mediante corriente eléctrica y mediante microondas. En el primer método, la corriente eléctrica pasa a través de una bombilla de cuarzo que tiene un electrodo en cada extremo. Al pasar por estos electrodos se crea un arco, que vaporiza el relleno interior de la bombilla (comúnmente mercurio o galio) (Figura 11a). En el segundo método, en cambio, la bombilla de cuarzo no tiene electrodos, sino que la potencia se

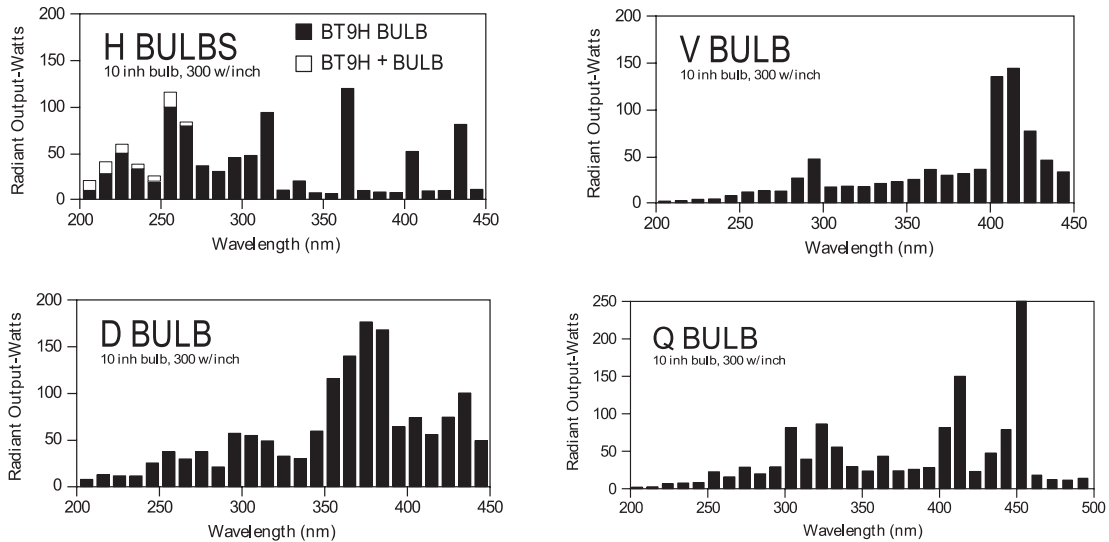
genera en un magnetrón, creando un campo de microondas alrededor de la bombilla que interacciona con el mercurio del interior (Figura 11b). Por otro lado, las intensidades que se pueden obtener mediante la generación UV por medio de microondas son mayores, a parte de un espectro de emisión más controlado y más estable durante la vida útil del sistema. Los equipos de curado UV convencionales (no LED) están formados por tres componentes principalmente:

- La lámpara (o bombilla). La energía eléctrica se convierte en energía UV dentro de la bombilla.
- Reflector. Dirige y focaliza la energía UV irradiada por la lámpara.
- Fuente de alimentación.



**Figura 11.** Tipos de generación de radiación UV: (a) mediante corriente eléctrica; (b) mediante microondas.

Es conveniente elegir correctamente el tipo de bombilla a utilizar (existen diferentes tipos según el relleno de la bombilla, como pueden ser los tipos H, V, D o Q), pues según el tipo de bombilla se pueden conseguir diferentes espectros. Por lo tanto, es indispensable el utilizar un espectro adecuado para el rango de absorción del fotoiniciador empleado en la formulación. En la Figura 12 se observan los espectros de las bombillas más empleadas en la industria actual.

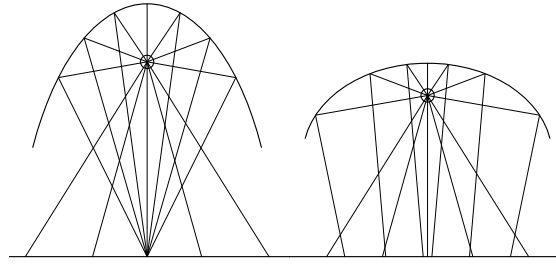


**Figura 12.** Espectros de los diferentes tipos de bombilla [74].

Las características que afectan directamente en el rendimiento de una bombilla son las siguientes [74]:

- La intensidad de radiación incidente, expresada comúnmente en  $W/cm^2$ . La intensidad depende directamente de la potencia de la lámpara, el sistema reflector y de la distancia respecto de la superficie a curar.
- La energía de exposición, expresada normalmente en  $J/cm^2$ . Se refiere a la energía acumulada en la superficie irradiada. De otra manera, se refiere a la energía derivada de la exposición durante un tiempo y una intensidad determinados.
- La cantidad de radiación infrarroja emitida por la lámpara.
- Espectro de emisión.

Es importante la correcta elección del tipo de reflector utilizado en el proceso de curado. La principal misión del reflector es la de entregar y direccionar la radiación ultravioleta hacia la superficie a curar. Hoy en día, los dos tipos de reflectores más utilizados son (Figura 13): los parabólicos, que direccionan la radiación de modo que se obtiene un área irradiada; y los elípticos, que focalizan la radiación en una línea, de modo que se consigue una distribución de la energía más focalizada. En cambio, los sistemas LED emiten en un área localizada, asemejándose a un reflector parabólico.



**Figura 13.** Tipos de reflectores; elíptico izquierda – parabólico derecha.

Las lámparas convencionales, ya sean de vapor de metal o por generación de microondas por ejemplo, utilizan este tipo de reflectores normalmente. Existen otros métodos de guiado de la luz UV (lámparas *spot*), en los cuales, mediante guías de fibra óptica, puede realizarse el guiado de la luz hasta la zona deseada. La mayor desventaja de estos sistemas es que el área irradiada es muy pequeña (del orden de  $1 \text{ cm}^2$ ) por lo que su utilización queda restringida a uso dental o en procesos con poca área de curado, o difícil acceso.

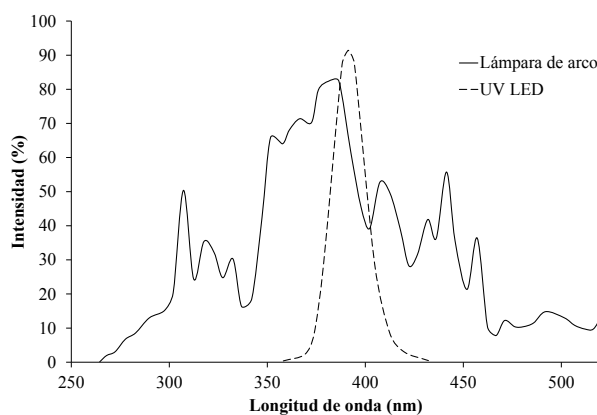
Las lámparas UV convencionales emiten en un amplio espectro de longitudes de onda, con aproximadamente un 20% en el UV cercano y una gran presencia del infrarrojo dadas las temperaturas que se alcanzan en las lámparas, entre 600-800 °C. Además, la franja de la radiación UV es amplia y compuesta por varios picos (Figura 14). Por el contrario, las lámparas LED presentan picos mucho más estrechos y definidos, dando como resultado una mayor intensidad de pico.

Las lámparas UV de base LED también presentan otras ventajas tales como:

- Vida útil más larga (x100) y menores costes de mantenimiento.
- Baja inercia de encendido y apagado.
- Menor generación de calor, no emite en el infrarrojo.
- Sistemas más pequeños y robustos, no tan frágiles. Esto posibilita la concepción de cabezales ligeros y de geometría variable que pueden montarse en robots/manipuladores con acceso a zonas sombrías.
- La radiación se encuentra en la franja A, la menos dañina para la salud humana.
- Desde el punto de vista medioambiental también son mejores, ya que no contienen metales pesados evitando problemas tras el fin de vida, no producen ozono y consumen hasta un 20% menos de energía.



- La capacidad de penetración en el material es superior.
- Intensidades más elevadas.



**Figura 14.** Espectro de emisión de la lámpara de arco y de la fuente UV LED empleadas.

La aplicación de las lámparas LED está tomando mucho auge en los últimos años, sobre todo en la industria de las tintas/recubrimientos y prótesis dentales, pero no se ha aplicado todavía al curado de composites con fibra de vidrio. Además, como toda nueva tecnología, queda mucho trabajo entre la adecuación del sistema LED/formulación del polímero para dar buenos resultados.

Por otro lado, pero siguiendo con el proceso de curado en lo referido a las fuentes UV, existen diferentes vías de aplicación de estas últimas, dependiendo del tamaño de la pieza y de si el curado se da en movimiento o no. Estas aplicaciones serían [75-77]:

- Exposición estática: en esta variante se realiza el curado de una pieza colocada bajo la fuente UV y el tiempo de exposición es controlado en función de las condiciones de curado.
- Exposición lineal: en este proceso la lámpara con el correspondiente reflector se mueve a lo largo de la superficie proporcionando una exposición UV constante y dando como resultado un curado uniforme de toda ella a lo largo de la dirección del movimiento. En esta variante se encuentran los procesos de impresión y recubrimientos.
- Exposición dinámica (3D): este proceso es una variante del curado mediante exposición lineal. Cuando la superficie a curar es compleja o curvada o “3D”, es difícil el irradiar uniformemente, manteniendo la misma intensidad y sin

“sombras”. Sin embargo, si la pieza es rotada mientras pasa debajo de la fuente, o viceversa, se puede obtener un curado adecuado de toda la superficie.

### 2.6.3 Fotopolimerización

Intrínseco a la tecnología del curado mediante radiación UV es la utilización de un sistema fotoiniciador que es capaz de absorber la energía de la radiación incidente y emplearla en convertir un monómero o un sistema prepolimérico en una red reticulada en tiempos inferiores al segundo [78]. La matriz fotocurable, por tanto, suele estar formada por tres componentes principales:

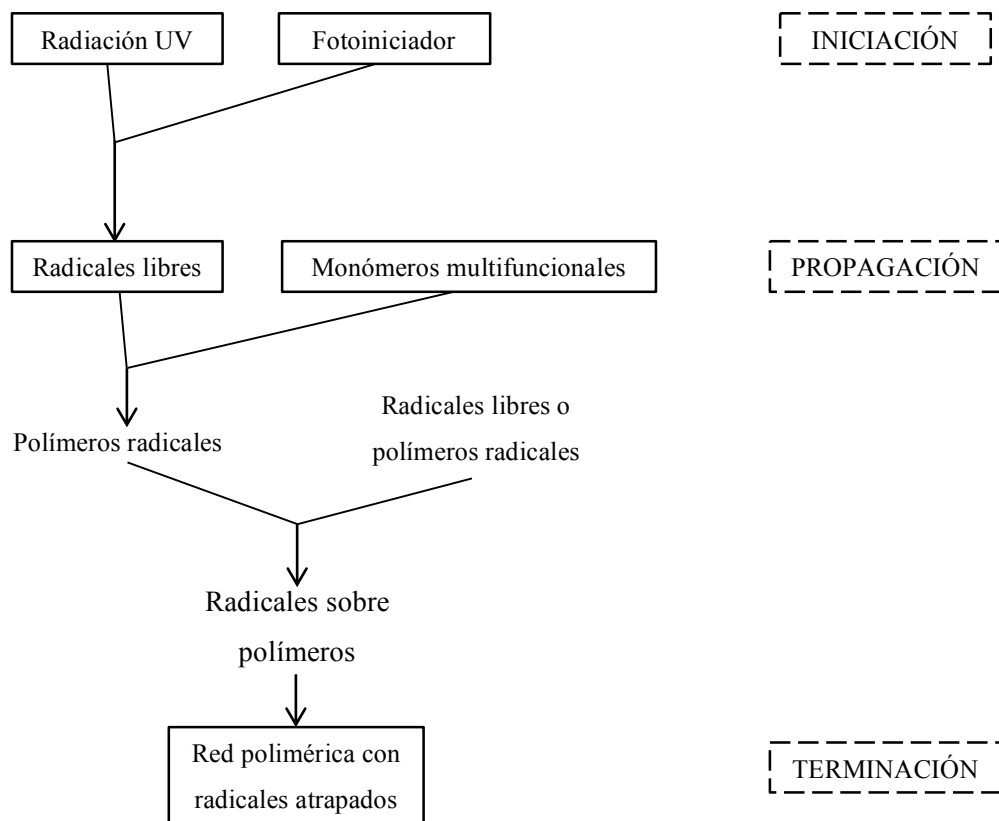
- El fotoiniciador. Los fotoiniciadores son moléculas que absorben fotones de una fuente de radiación lumínica, formando de esta manera las especies reactivas que iniciarán posteriormente la reacción de fotopolimerización. Las principales características que suelen poseer los fotoiniciadores son las siguientes: i) gran capacidad de absorción de luz de cierta longitud de onda; ii) gran rendimiento en la formación de especies reactivas; y iii) alta reactividad de los radicales hacia el monómero.
- La resina, que determina las propiedades del material compuesto. Las epoxi acrilato, poliéster acrilato, y uretano acrilato son ejemplos de las clases de resina utilizadas comúnmente. Dependiendo del tipo de resina, se deberá utilizar un tipo de fotoiniciador u otro; por ejemplo, para resinas poliéster insaturadas, acrilatos, poliuretanos, etc. se usan iniciadores de radicales libres, mientras que para monómeros di-funcionales, se utilizan sistemas de curado catiónico [7, 79].
- Los aditivos. Para realizar un ajuste de la viscosidad de la mezcla se emplean reactivos diluyentes de baja viscosidad tales como monómeros o acrilatos oligoméricos. El empleo de este tipo de aditivos se está reduciendo dada su gran volatilidad e inflamabilidad, su fuerte olor y la provocación de irritación cutánea. Otros aditivos tales como cargas o pigmentos pueden ser añadidos a la formulación. Hay que remarcar que las cargas y los pigmentos absorben luz en diferentes longitudes de onda, por lo que pueden afectar negativamente al proceso de curado.

Existen tres tipos principales según el mecanismo de polimerización utilizado [63]: mediante radicales libres, catiónica y combinada:

- Fotopolimerización mediante radicales libres

Este tipo de fotopolimerización es la más extendida en los fotoiniciadores del mercado, llegando a un 90 % del total de ellos y principalmente empleada en resinas acrílicas y poliésteres insaturados. Seguidamente se realiza un análisis de los principales aspectos de este tipo de polimerización. A grosso modo la reacción de fotopolimerización radicalaria se divide en 3 etapas [80]:

- La iniciación, donde el fotoiniciador se descompone dando como resultado los radicales libres y seguidamente, los radicales se enlazan con las moléculas de los monómeros y oligómeros.
- La propagación, donde otros monómeros se van añadiendo.
- La finalización, que puede ocurrir a través de una recombinación de dos radicales o su desproporción y es dependiente de los monómeros utilizados y la temperatura de polimerización. Este proceso de curado puede observarse en la Figura 15.

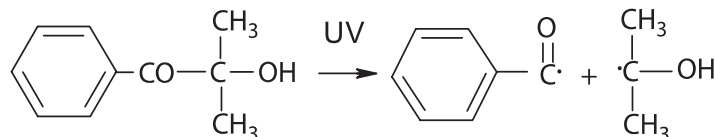


**Figura 15.** Esquema del proceso de curado UV.

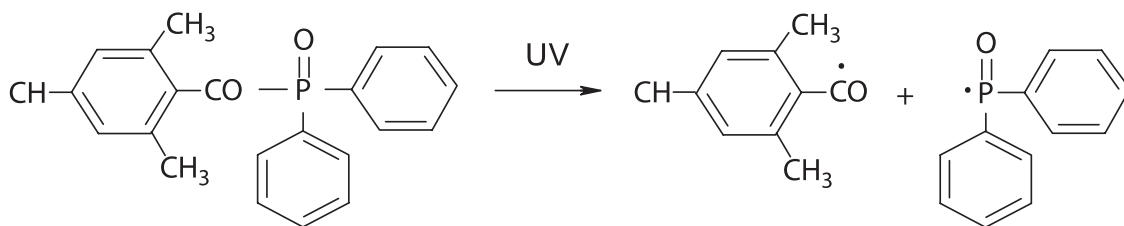
Como se ha descrito en la página anterior, existen tres componentes principales: Un ejemplo de las resinas de base acrílica estaría compuesto por los siguientes constituyentes [63]:

- Fotoiniciador, que es el que genera los radicales libres a partir de la radiación UV.
- Oligómero acrilato funcionalizado, que forma la columna vertebral de la red polimérica.
- Monómero acrilato, que actúa como diluyente reactivo para ajustar la viscosidad del sistema.

Los fotoiniciadores comerciales más extendidos absorben la radiación UV entre 200 nm y 400 nm, siendo la energía absorbida suficiente para crear especies reactivas. La Figura 16a muestra la formación de los radicales libres de un fotoiniciador para el curado superficial como el Darocur 1173, mientras que la Figura 16b muestra un típico fotoiniciador para el curado en profundidad como el TPO (*Trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide*).



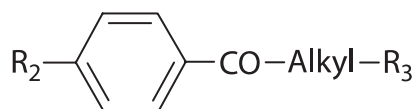
(a) Darocur 1173 – curado superficial.



(b) TPO – curado en profundidad.

**Figura 16.** Formación de los radicales libres de diferentes fotoiniciadores [81].

Por otro lado, los patrones de sustitución de los diferentes fotoiniciadores tienen influencia directa en la producción radicalaria [81]. La variación de estas sustituciones de los diferentes fotoiniciadores dan como resultado unos patrones de absorción y fotoactividad diferentes. Como ejemplo se puede emplear el grupo alquil aril cetona mostrado en la siguiente figura.



**Figura 17.** Grupo alquil aril cetona [81].

Tomando como referencia la figura anterior, mediante las diferentes sustituciones radicalarias ( $R_2$  y  $R_3$ ) que se muestran en la Tabla 5 se pueden obtener diferentes rangos de absorción, dando como resultado diferentes fotoiniciadores aptos para diferentes tipos de longitudes de onda. Se debe comentar que otros tipos de fotoiniciadores poseen un grupo aromático en vez del grupo alifático.

**Tabla 5.** Longitudes de onda de absorción dependiendo de la sustitución radicalaria.

Substitución		Nombre comercial	Absorción (nm)
$R_2$	$R_3$		
H	OH	Darocur 1173	248
CH <sub>3</sub> S		Irgacure 907	306
	(CH <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> N	Irgacure 369	325

- Fotopolimerización catiónica

Su utilización es más reducida para el curado de composites. Bajo la exposición de la luz UV el fotoiniciador es ionizado, y la reacción de las cargas positivas con los monómeros da como resultado los centros activos con los que se obtienen las cadenas poliméricas. Los sistemas de curado catiónico suelen estar formados por:

- Monómeros di-funcionales.
- Fotoiniciador.

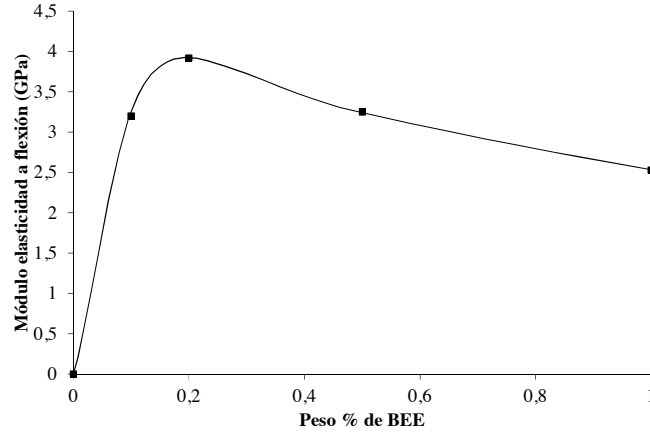
- Combinación de las dos anteriores.

También existen sistemas en los que se combinan los dos grupos anteriormente descritos.

Por otra parte, para que la reacción de curado se dé convenientemente, se debe obtener un balance de los siguientes parámetros [82]:

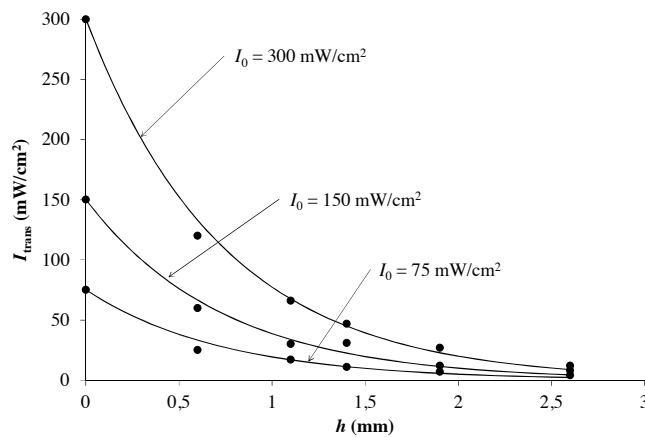
- La formulación. Aspectos tales como la viscosidad o la adición de pigmentos o diferentes aditivos condicionan los parámetros de curado.
- El equipamiento de curado utilizado, referido a la fuente de radiación. Diferentes tipos de fuentes emisoras de radiación ultravioleta existentes (tipo de bombilla, tipo de generación de la energía UV, LEDs...) condicionan el proceso de curado. Según las simulaciones realizadas por Kenning *et al.* [83], para algunos fotoiniciadores, las fuentes LED son más efectivas que las lámparas de mercurio en la fotopolimerización de grandes espesores. Se observa, que habiendo elegido un fotoiniciador que su rango de absorción coincida con el espectro de emisión de la fuente empleada, la intensidad es uno de los parámetros más importantes en el curado por ultravioleta. Peck *et al.* [84] demuestran que la intensidad tiene influencia directa en el tiempo de curado. Analizaron la influencia de la intensidad de luz en el grado de curado y en las propiedades de la unión de dos tubos realizada mediante viniléster reforzado con fibra de vidrio. Los autores llegan a la conclusión de que para un tiempo de curado constante y diferentes intensidades de luz, las propiedades mecánicas alcanzadas son mayores cuanto mayor sea la intensidad de la luz.
- El propio fotoiniciador, que debe ajustarse al ancho de banda de la fuente emisora de radiación para poder realizar una transformación eficiente de la energía lumínica en química. Se observa que estos necesitan absorber la luz en un rango espectral desde los 250 hasta los 500 nm, lo que posibilita el comienzo de la reacción, ya que la luz absorbida es convertida en energía química en forma de reactivos [85]. No hay que olvidar la importancia de la optimización de la concentración del fotoiniciador. La cantidad de fotoiniciador debe ser suficiente para permitir la polimerización completa de la resina, pero un exceso puede ser contraproducente debido al “efecto filtro”. Una reticulación superficial excesiva puede impedir la penetración de la radiación UV a las capas interiores de la resina, impidiendo la polimerización completa de la misma [86]. Por otro lado, es imprescindible que el rango de absorción del fotoiniciador coincida con el espectro de la radiación incidente, de modo que la reacción se dé eficientemente. Por ello, diversos estudios hacen hincapié en el estudio de las cantidades de fotoiniciador necesarias para lograr tiempos y propiedades mecánicas óptimas [85, 86]. Coons *et al.* [86] analizaron el cambio del módulo a flexión en función del porcentaje en peso de fotoiniciador, para un tiempo de

curado e intensidad constantes. Se observó que dicho módulo aumenta al incrementar la cantidad de fotoiniciador hasta llegar a un máximo, a partir del cual comienza a disminuir hasta llegar a un valor cuasi-asintótico (Figura 18).



**Figura 18.** Efecto del fotoiniciador BEE (*Benzoin Ethyl Ether*) en el módulo de elasticidad a flexión.

Se conoce que la intensidad de luz que incide sobre un medio transparente se difracta al adentrarse en el material, lo que produce una disminución de la intensidad de luz a medida que el espesor aumenta. En la Figura 19 se observa como la intensidad disminuye exponencialmente con el aumento del espesor en un composite poliéster/fibra de vidrio.



**Figura 19.** Ejemplo de curvas de transmitancia [87].

Como consecuencia de este efecto el espesor máximo para aplicaciones eficientes de curado UV está entre 8-13 mm [63, 88]. Este fenómeno puede ser representado mediante la ecuación de Beer-Lambert [88] suponiendo que la radiación se transmite en línea recta perpendicularmente a la superficie irradiada:

$$I_{\text{trans}}(x) = I_0^{-k_h h(x)} \quad (2.7)$$

donde,  $x$  define la posición a través del espesor del material;  $I_0$  es la intensidad inicial;  $I_{\text{trans}}$  es la intensidad transmitida;  $h$  es el espesor del material y  $k_h$  se refiere al coeficiente de atenuamiento del material.

VARIABLES COMO LA CONCENTRACIÓN DE FOTOINICIADOR, LA ABSORCIÓN Y LA FOTÓLISIS DEL MISMO Y LA INTENSIDAD DE LA LUZ INCIDENTE AFECTAN AL COMPORTAMIENTO DEL FRENTE DE INICIACIÓN. POR TANTO, EL CONTROL DE ESTOS PARÁMETROS ES IMPORTANTE PARA UNA CORRECTA POLIMERIZACIÓN A LO LARGO DE TODO EL ESPESOR DEL COMPOSITE [83].

OTRO DE LOS PROBLEMAS A LOS QUE HABRÍA QUE HACER FRENTE ES A LA POLIMERIZACIÓN MEDIANTE CURADO UV DE SISTEMAS DE GRANDES ESPESORES, DADO QUE LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN DISMINUYE AL AUMENTAR EL ESPESOR. DE TODOS MODOS, ES POSIBLE LA POLIMERIZACIÓN EFICIENTE DE POLÍMEROS DE GRANDES ESPESORES SI SE ESCOGEN CUIDADOSAMENTE TANTO LA LONGITUD DE ONDA Y EL ESPECTRO DE LA RADIACIÓN INCIDENTE COMO EL SISTEMA FOTOINICIADOR, PERMITIENDO LA PENETRACIÓN DE LA LUZ EN TODO EL ESPESOR [83]. POR LO TANTO, SE DEDUCE QUE LA ELECCIÓN CONJUNTA DE LA FUENTE EMISORA COMO LA DEL SISTEMA FOTOINICIADOR ES CONSIDERABLEMENTE MÁS COMPLEJA QUE EN EL CASO DE SISTEMAS CON PEQUEÑOS ESPESORES, PUESTO QUE HAY QUE EVITAR QUE LA RADIACIÓN INCIDENTE SEA ABSORBIDA POR EL REFUERZO O EL MONÓMERO O LOS DIFERENTES ADITIVOS QUE SE PUEDAN HABER AÑADIDO A LA MATRIZ. PARA COMPOSITOS DE GRAN ESPESOR HAY QUE EVITAR QUE LA ABSORCIÓN SEA DEMASIADO ALTA, DEBIENDO ENCONTRAR UN TÉRMINO MEDIO QUE PERMITA UNA COMPLETA PENETRACIÓN.

EN CUANTO A LOS TIPOS DE FOTOINICIADOR RECOMENDADOS PARA SISTEMAS DE GRANDES ESPESORES, RAMLI *et al.* [89] COMENTAN QUE LA COMBINACIÓN DE BAPO (*Bisacyl Phosphine Oxide*) Y AHK (*Alpha Hydroxyl Ketone Peroxide*) ES ADECUADA DADAS LAS PROPIEDADES INDIVIDUALES DE CADA UNO DE ELLOS; EL FOTOINICIADOR TIPO BAPO POSEE UNAS EXCEPCIONALES PROPIEDADES DE ABSORCIÓN INCLUSO CURANDO GRANDES SECCIONES, MIENTRAS QUE EL AHK ES UN FOTOINICIADOR DE GRAN EFICIENCIA QUE NO AMARILLEA, USADO NORMALMENTE PARA INICIAR LA REACCIÓN. ESTA ELECCIÓN DE FOTOINICIADORES ES REAFIRMADA POR LACKEY *et al.* [90], DONDE ANALIZAN EL EMPLEO DEL FOTOCURADO JUNTO CON EL CURADO TÉRMICO. LA COMBINACIÓN DE FOTOINICIADORES UTILIZADA EN EL ESTUDIO ESTÁ FORMADA POR BAPO Y AHK, OBTENIÉNDOSE BUENOS RESULTADOS DE CURADO.



Siguiendo con el estudio de los fotoiniciadores, Kenning *et al.* [83], concluyen que los fotoiniciadores BAPO y TPO son aptos para su uso en el curado de composites de gran espesor con lámparas convencionales, y que incluso poseen mejores propiedades de curado (mayor tasa de fotoiniciación y onda de propagación más nítida) con el uso de sistemas LED. Del mismo modo, en su estudio, Narayanan *et al.* [91], concluyen que el uso del fotoiniciador BAPO es el que menor tiempo de curado necesita y mayor tasa de conversión consigue en probetas de gran espesor fabricadas, mejor incluso que el TPO. El grupo de fotoiniciadores de los óxidos de fosfina como Lucirin TPO, TPO-L e Irgacure 819, absorben a 395 nm y ofrecen un buen curado en profundidad, más aún desde que no amarillean y permiten una buena penetración de la radiación. Los óxidos de fosfina cuando son curados en contacto con el aire, al ser muy sensibles a la inhibición con oxígeno, no permiten un curado completo, dejando la superficie pegajosa [81]. Este problema puede solucionarse combinando estos fotoiniciadores con otros como Darocur 1173 o mediante el empleo de una atmósfera inerte.

Analizando los trabajos realizados que se han comentado, se puede concluir que la elección del sistema fotoiniciador condiciona el proceso de curado. El tipo o tipos de fotoiniciador empleados han de ser los adecuados para optimizar el proceso de curado. El espesor del material es un factor importante, pues el frente de curado ha de ser capaz de curar completamente la sección, además de que el espectro de absorción principal del fotoiniciador debe coincidir en lo posible con el espectro de emisión de la fuente UV, dando como resultado un frente de curado estable y capaz de propagarse establemente por toda la sección de curado. No hay que olvidar que tan importante como el fotoiniciador es la propia radiación UV, tanto en la dosificación como en el espectro de emisión.

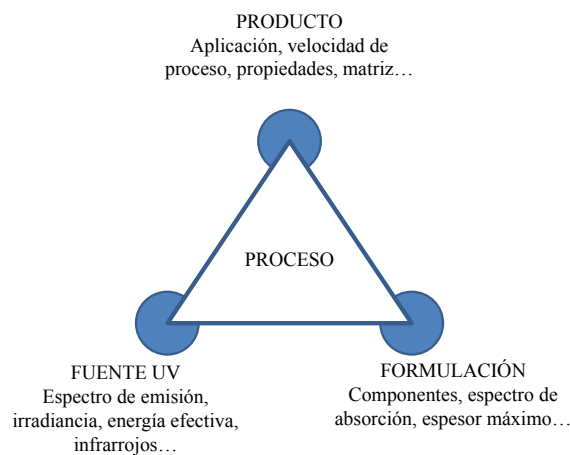
#### 2.6.4 Factores clave en el curado UV

En este apartado se realiza una síntesis de los principales factores que hacen posible un curado UV eficaz. Como se presenta en la Figura 20, existen tres principales ejes en torno a los que gira el proceso del curado UV: i) el producto que se desea fabricar; ii) la fuente o el sistema UV; y, iii) la formulación:

- La aplicación o el producto. Una de las primeras claves para la determinación de todos los demás factores es el tipo de material que se ha de curar. No es lo

mismo realizar el curado de barniz, o de un composite vidrio/poliéster; el espesor, el rango de absorción a lo largo del material, los fotoiniciadores a utilizar, etc., condicionan el proceso.

- La formulación debe ser la que permita alcanzar las propiedades del material deseadas, aprovechando eficazmente la radiación UV y realizando el proceso con el menor tiempo de ciclo posible. Los fotoiniciadores, el tipo de resina, los aditivos, etc., serán claves en el proceso de curado.
- Fuente o sistema UV. El tipo de fuente UV condicionará también las propiedades finales del material, del proceso, de la formulación y del tiempo de ciclo.



**Figura 20.** Los tres componentes de un sistema de curado UV.

Analizando las líneas anteriores se llega a comprender la razón de que esos factores sean las tres claves del proceso de curado UV. Cada una de ellas tiene influencia en todas las demás, por lo que es clave conocer y controlar todas y cada una, pudiendo de esta manera, obtener el producto con las propiedades deseadas.

De todas maneras, existen otros factores ópticos y termodinámicos propios del material que interactúan con la radiación incidente y que tienen consecuencia directa en el proceso de curado. Las siguientes podrían ser las más destacables [75]:

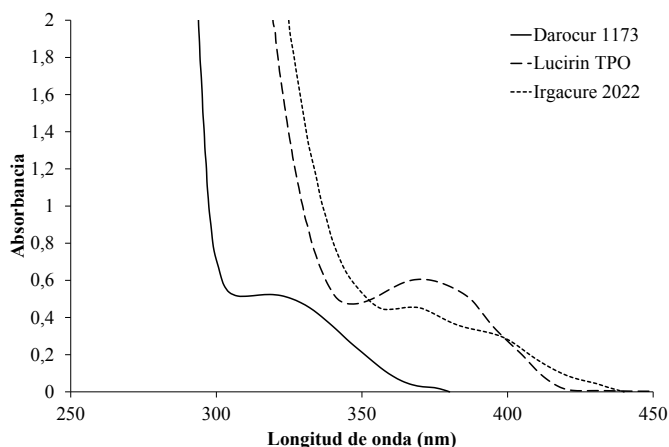
- Absorción espectral: puede definirse como la energía relativa en función del espectro de absorción del material a lo largo de todo el espesor. Cuanta más energía sea absorbida en la superficie, menos llegará a la capa más alejada de la irradiada. Además es importante que el espectro de emisión se concentre en los

picos de absorción del fotoiniciador. Como se deduce de la Figura 21, el rango de emisión para activar eficientemente los fotoiniciadores expuestos en dicha figura sería un rango entre 300-400 nm, el rango UV-A.

- Reflectancia y scattering: se refieren al porcentaje de luz incidente que es redireccionada por el material en lugar de ser absorbida por el fotoiniciador. En ocasiones es debido a pigmentos o a impurezas presentes en el material.
- Absorción de infrarrojos: se refiere a la cantidad de energía proveniente de la zona infrarroja que es absorbida por la superficie. En las lámparas convencionales un gran porcentaje de la luz irradiada se concentra en el infrarrojo.

Por tanto los 4 factores clave de una fuente UV son:

- Intensidad de radiación.
- Espectro de emisión y absorción.
- Energía UV efectiva en todo el espesor del material.
- Radiación infrarroja.



**Figura 21.** Espectro de absorción de fotoiniciadores de Ciba.

### 2.6.5 Caracterización y monitorizado del proceso de curado UV

Como se ha comentado en apartados anteriores, el proceso de curado depende de la absorción de la luz por parte del fotoiniciador, por lo que aspectos como la dispersión, absorción o reflexión de la luz, producidos por la fibra y los tratamientos superficiales de la misma, tienen influencia directa en todos los aspectos del curado. Por todo ello, es

determinante el empleo de un proceso de caracterización sensible a todos estos aspectos del curado en tiempo real.

Tradicionalmente la técnica de análisis empleada para analizar el curado ultravioleta es la calorimetría diferencial de barrido, DSC, en este caso en combinación con una fuente UV (foto-DSC). Existen diversos estudios que utilizan esta técnica de caracterización para analizar el proceso de curado UV [92-95]. Para el caso de recubrimientos o en ausencia de refuerzo, es factible el replicar las condiciones de curado con la técnica de foto-DSC.

Pero a la hora de analizar el proceso de curado de un composite, la presencia del refuerzo, la absorción de la luz a través del espesor del material y otros factores afectan directamente al curado, por lo que es imprescindible tenerlos en cuenta a la hora de caracterizarlo. Además teniendo en cuenta las limitaciones de la técnica de análisis como la pequeña cantidad de resina analizada (10-15 mg) y la falta de presencia del refuerzo durante el análisis, resulta muy complicado replicar las condiciones de curado reales del composite. De todos modos, no existen demasiadas alternativas a esta técnica de análisis, y dado el estado de madurez de la tecnología, el foto-DSC es la técnica más extendida.

Por otro lado, la industria ha desarrollado diferentes tecnologías basadas en las propiedades dieléctricas (sensor AC) o eléctricas (sensor DC) del material para analizar el curado del composite [96-103]. Mediante estas tecnologías, se permite analizar la cinética de curado del composite, siempre y cuando el sensor esté en contacto con el composite. Este tipo de sensores permite el monitorizado en tiempo real del curado de resinas (termoestables y termoplásticas). Además, la robustez de este tipo de sensores permite su empleo en procesos como RTM, infusión por vacío y en moldes de pultrusión térmica. De esta manera, este tipo de sensor puede ser empleado en el propio proceso de producción, controlándolo en tiempo real.

Comparando los sensores AC y DC, el sensor eléctrico presenta una implementación más sencilla y requiere menor coste que los sistemas dieléctricos [100] permitiendo su uso en una gran variedad de procesos y aplicaciones.

## 2.7 APLICACIONES DEL CURADO UV

Aun cuando el curado UV tiene una larga trayectoria industrial, no ha sido hasta años recientes cuando ha alcanzado cierto nivel de madurez. El desarrollo de monómeros, oligómeros y fotoiniciadores durante este período de tiempo ha ayudado en la obtención de formulaciones eficientes para una gran variedad de aplicaciones y sectores industriales. A continuación se muestra un listado de las aplicaciones más relevantes [74]:

- Recubrimientos, barnices y pinturas: los recubrimientos curados mediante UV se aplican a una gran variedad de sustratos tales como metales, planchas de madera, policarbonato, metacrilato, papel, etc. Los recubrimientos presentan gran resistencia a la abrasión, alta protección del sustrato o resistencia química.
- Adhesivos: las ventajas tecnológicas del curado rápido que ofrece el curado UV se emplea para el curado de adhesivos reduciendo significativamente los costes debido a la reducción de los tiempos de curado.
- Impresión y artes gráficas: muchas técnicas de este sector hacen uso del curado UV; la flexografía, litografía, serigrafía o el huecograbado son las principales.
- Prototipado rápido: el prototipado rápido o estereolitografía o proceso que emplea el curado UV para objetos tridimensionales sólidos, tales como modelos, patrones, prototipos con cualquier forma directamente de un diseño generado mediante CAD.
- Recubrimientos en polvo UV: el beneficio principal de los revestimientos en polvo UV es que pueden ser procesados a temperaturas considerablemente más bajas que los polvos termoestables tradicionales.
- Electrónica: la electrónica es un área importante en cuanto a la aplicación industrial del curado UV. El curado UV se utiliza principalmente para crear circuitos electrónicos, aunque también son ampliamente utilizados como recubrimientos en el la encapsulación de componentes electrónicos.
- Aplicaciones dentales.
- Materiales composites. Durante los últimos años se ha realizado una gran labor de investigación en torno al empleo del curado ultravioleta en el curado de composites.

## 2.8 CURADO UV DE COMPOSITES

En los últimos años se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre el curado de composites mediante radiación UV. A continuación se muestra una breve descripción de los resultados más significativos obtenidos:

Li *et al.* [104] muestran que un material compuesto de epoxi curado por UV es una alternativa rápida, resistente, duradera y barata al curado a temperatura ambiente y al curado térmico de *prepreg* para la reparación mediante parches del daño producido por un impacto. Shi y Ranby [105] llegaron a una conclusión similar para un material compuesto de polyester curado con luz UV. En la misma línea de resultados se encuentra el estudio de Cvetanovska *et al.* [106] en torno a una resina viniléster.

El estudio de uniones de composites para tubos realizado por Pang *et al.* [107] reportaron propiedades mecánicas satisfactorias para uniones fotocuradas en comparación con las uniones curadas a temperatura ambiente. Además, sugieren que la densidad de entrecruzamiento de las resinas curadas mediante UV es mayor. En un estudio del mismo ámbito, Peck *et al.* [84] llegaron a la conclusión de que existe una directa correlación entre la resistencia de las uniones fotocuradas y la intensidad de exposición, siendo menores las propiedades mecánicas de la unión al decrecer la intensidad de emisión de radiación UV.

Compston *et al.* [108] demostraron que los composites de matriz viniléster curados mediante UV tienen propiedades similares, incluso superiores a las de los curados convencionalmente. Estos resultados se justifican en parte por el hecho de que el curado UV induce menores niveles de tensiones internas que el proceso convencional activado térmicamente [109], lo que se traduce en unas mejores propiedades finales y en menores niveles de contracción.

Nwabuzor *et al.* [110], incorporaron el curado UV al proceso RIDFT (*Resin Infusion between Double Flexible Tooling*) con éxito. Además demuestran que los laminados fabricados mediante el curado UV exhibían propiedades mecánicas y térmicas consistentes y comparables a los laminados fabricados mediante el curado térmico con las mismas condiciones. Jung *et al.* [111], también llegan a la conclusión de que el

fotocurado permite obtener materiales con propiedades similares a los obtenidos con el proceso térmico, añadiendo además ventajas como la reducción de tiempo de curado o la reducción de emisiones de volátiles (VOCs) al entorno.

Lackey *et al.* [90], presentan un estudio entorno a la pultrusión con un sistema de curado híbrido foto-térmico. Afirman que el uso del fotocurado añade ventajas al proceso de pultrusión, siendo el aumento de la velocidad de producción la principal de ellas. Determinan, además, que la intensidad, el espectro de la radiación y el tiempo de exposición son parámetros imprescindibles a controlar.

Crivello *et al.* [112] estiman el orden de magnitud de energía de radiación incidente necesario para obtener un curado completo de la resina. Un resultado de su investigación es que para un material compuesto vidrio/epoxi con un espesor de 0,8 mm, fabricado mediante laminado a mano, el curado completo de la resina se obtiene con una exposición de 7,5 J/cm<sup>2</sup>.

Existen trabajos en torno a los procesos AFP (*Automated Fiber Placement*) y ATL (*Automated Tape Laying*) en los cuales se abre el camino para el empleo de la tecnología del curado UV, aun quedando trabajo por realizar [73, 113, 114]. Uno de los ámbitos a explorar es la mejora de la adhesión interlaminar entre las sucesivas capas depuestas. Precisamente, en ese ámbito de trabajo se encuentran Di Pietro *et al.*, demostrando que el curado UV tiene potencial para ser empleado en el curado de sucesivas finas capas de composite [115, 116].

El único trabajo en torno a la pultrusión no rectilínea mediante curado UV, como más adelante se analiza, es el llevado a cabo por Britnell *et al.* [117], donde demuestran que la fabricación de perfiles curvos con esta tecnología es factible.

Existen otros trabajos donde se analiza el efecto de la presencia del refuerzo en la transmisión de luz a través del espesor de un composite [88]. Los autores concluyen que la transmisión de luz a lo largo del espesor, y el consecuente curado del material, están determinados por el espesor del laminado, la arquitectura del refuerzo y el porcentaje de fibra. Se observa cómo la transmisión de la luz se reduce por la presencia de las diferentes capas de refuerzo. Pero, a su vez, al aumentar el porcentaje de fibra, el

volumen de matriz que tiene que ser curado es menor, lo que significa que se necesita una cantidad menor de radiación para obtener el curado completo.

En otro ámbito diferente se encuentran Li *et al.* [104, 118], concretamente la reparación de estructuras de hormigón mediante composite. Para ello, emplean el curado UV como método de fabricación, demostrando ser una alternativa viable tanto en propiedades mecánicas como en coste.

## 2.9 COMPARACIÓN ENTRE CURADO TÉRMICO Y CURADO UV

Los principales y más importantes factores diferenciadores entre el curado térmico y el ultravioleta son el estado gel y el tiempo de curado necesario. En cuanto al tiempo de curado necesario, el curado térmico puede tardar entre una y tres horas entre el estado gel y el curado completo [119]. Además, es necesario tener en cuenta que el tiempo de desmoldeo mínimo necesario en el curado térmico se encuentra entorno al doble del tiempo necesario en el proceso de curado UV [110]. Estos dos factores pueden ser una desventaja a la hora de utilizar el curado térmico en producciones en masa de composites. Por otra parte, dado que el tiempo de curado es largo, la cantidad de elementos volátiles orgánicos expulsados al ambiente es considerable.

En cambio, los composites fabricados mediante curado UV presentan un tiempo de ciclo de cuestión de minutos [110]. Además, se ha comprobado que los composites fabricados mediante curado UV, tienen propiedades iguales o superiores a los fabricados mediante curado térmico [63]. Esta significativa reducción de tiempo de ciclo hace que sea una tecnología que puede ser aplicada a la producción en masa de laminados de composite, ofreciendo además ventajas como: bajo coste, fácil trabajabilidad, tiempos de ciclos muy cortos y reducidas emisiones de VOCs (*volatile organic compounds*) [10].

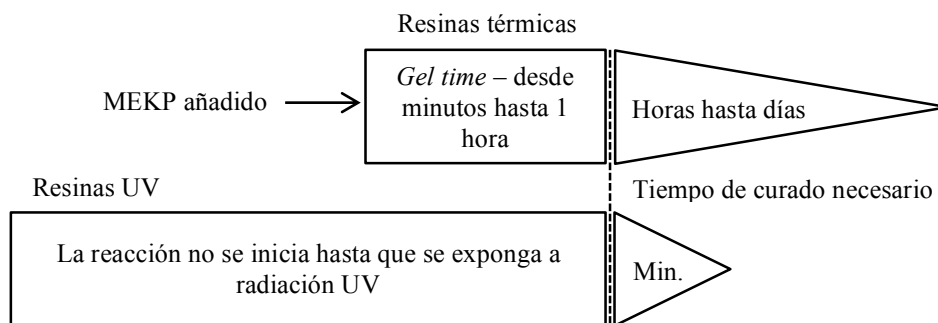
La siguiente tabla muestra una comparación del coste derivado de estos dos procesos de curado [120]. De ella, Slavinsky concluye que la inversión en curado UV es más rentable que en el caso del curado térmico para los mismos ratios de producción para un mismo componente.



**Tabla 6.** Comparación costes curado térmico y UV.

Curado UV	Curado térmico
Energía: 360 \$/m <sup>2</sup>	Energía : 3600 \$/m <sup>2</sup>
Mantenimiento : 400 \$/año	Mantenimiento: 8000 \$/año
Coste operativo para lámparas UV: aproximadamente a 42336 \$ por año.	Coste operativo para el curado térmico: aproximadamente a 89880 \$ por año.

En la siguiente imagen se presenta una comparación del tiempo de curado necesario para las resinas térmicas frente a las de curado UV [121]. Se observa como las resinas de curado UV tienen un curado mucho más rápido, como se ha comentado en líneas anteriores. Además, aunque el *pot life* de las resinas térmicas y fotocurables es similar, la mayor diferencia radica en que una resina fotoiniciada puede almacenarse el mismo tiempo que la resina sin fotoiniciador (manteniendo unas condiciones de almacenaje adecuadas sin exposición a radiación UV).

**Figura 22.** Comparación del curado de las resinas térmicas y las resinas UV.

A pesar de todas las ventajas que ofrece, el curado UV también posee ciertas limitaciones como cualquier proceso de fabricación. A continuación se muestra una lista de estas limitaciones:

- La radiación UV sólo puede penetrar en materiales ópticamente transparentes (por ejemplo, fibra de vidrio), por lo que no puede emplearse con fibras como el carbono, basalto o similares.
- Una sobreexposición puede conllevar la degradación del material.
- Una cantidad excesiva de fotoiniciador puede afectar negativamente a las propiedades del material compuesto.
- El límite de curado se encuentra en torno a 8-13 mm de espesor.

Finalmente, como resumen se presenta la siguiente tabla de comparación [119]:

**Tabla 7.** Comparación general del curado UV y el curado térmico.

<b>Curado UV</b>	<b>Curado térmico</b>
Aumento significativo de la velocidad de producción	Velocidad de producción limitada por la temperatura/composición de la resina
Baja emisión de VOCs	La emisión de VOCs: problemas por las restricciones de seguridad
Flexibilidad y control de procesos mejorados (“curado bajo demanda”)	Control limitado
Características físicas iguales al curado térmico	Características físicas iguales al curado UV
Bajo consumo energético	Alto consumo energético
Resinas térmicamente estables: mayor vida útil del producto	Dependientes de la temperatura: menor vida útil

## 2.10 PULTRUSIÓN MEDIANTE CURADO UV

Recordando lo anteriormente comentado, en la pultrusión convencional el molde hilera conforma el perfil y aporta el calor necesario para la reticulación. Como el molde-hilera es relativamente largo (1 m) y la resina se cura dentro del molde, la fuerza de tiro necesaria puede ser elevada, entre 5 y 150 kN dependiendo de la sección. La principal consecuencia es que las máquinas de pultrusión son grandes y robustas, con el consecuente aumento en la inversión.

En cambio la pultrusión mediante curado UV fuera del molde hilera reduce significativamente el tamaño del molde, las fuerzas de tiro y el tamaño de la máquina. Además, el curado UV, al igual que en otros procesos [61], puede aumentar sustancialmente la productividad de la pultrusión.

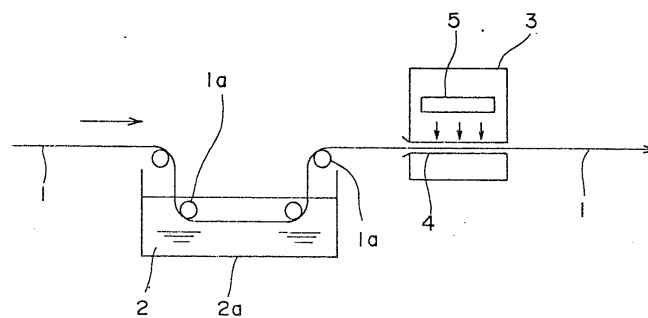
La primera propuesta de curar los perfiles mediante curado UV durante la pultrusión data de 1995 [122], en el que el tradicional molde metálico se sustituía por uno transparente a los UV, pero como el curado se realizaba dentro del molde el problema de las fuerzas y velocidades de tiro (1,25 mm/s máximo) no representaban un gran avance. También se han planteado conceptos de curado UV en los que la luz se introducía dentro del molde metálico mediante fibras ópticas [83].

Posteriormente, Britnell *et al.* [117] plantearon curar el perfil mediante UV fuera del molde-hilera. La función del molde pasaba simplemente a ser la de conferir la geometría al perfil y eliminar el exceso de resina, siendo mucho más corto que uno convencional. Esto implica que la compactación de las fibras y el rozamiento material/molde se realiza con la resina en su estado de mínima viscosidad, ejerciendo un efecto lubricante, y reduciendo las fuerzas de tiro. Estos autores reportan una fuerza de solo 10 N para un perfil cuadrado de 12 mm x 12 mm y 2 mm de espesor de pared para una velocidad de tiro de 0,5 m/s.

En el mismo año y como se ha comentado en el apartado 2.8 de curado UV de composites, Lackey *et al.* [90] demostraron la posibilidad de utilizar el curado UV en combinación con el curado térmico para aumentar la velocidad de producción de la línea. El emplear el binomio curado UV-térmico les permitía no curar el composite al 100% en la línea de pultrusión (curado UV), ya que mediante un postcurado (térmico) podía completarse el proceso.

Las patentes desarrolladas en torno la pultrusión mediante curado UV son la siguientes:

- Una de las dos patentes de pultrusión mediante curado ultravioleta encontradas se basa en el curado del perfil dentro de un molde transparente que permite el paso de la radiación UV [123] (Figura 23).



**Figura 23.** Pultrusión mediante curado UV [123].

- La única patente en la que el curado del perfil se realiza fuera del molde hilera es la llevada a cabo por Kusy y Kennedy [124]. En este caso los perfiles curados tienen pequeños diámetros en torno a 0,5 mm.

### 2.10.1 Parámetros importantes en el proceso de pultrusión UV

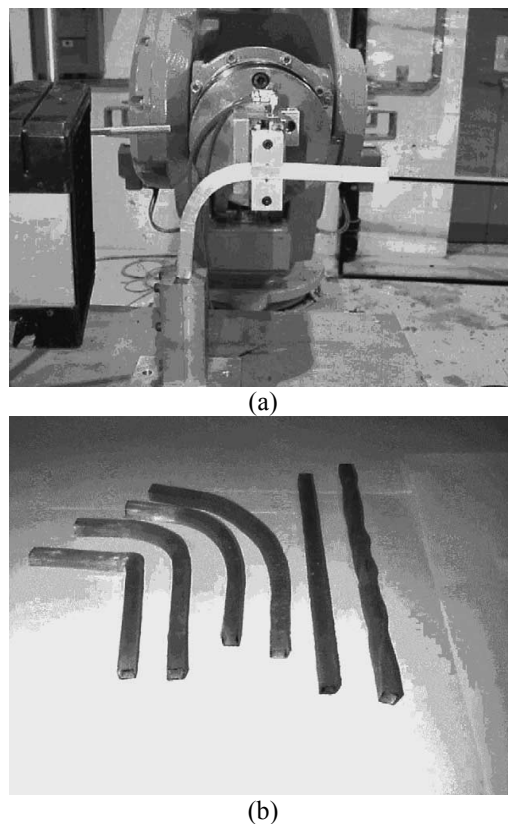
Recopilando y en consonancia con lo expuesto anteriormente, es imprescindible controlar y correlacionar los siguientes parámetros en el proceso de pultrusión UV:

- Matriz:
  - Resina.
    - Viscosidad.
  - Fotoiniciador.
    - Tipo (espesor de curado máximo, rango de absorción).
- Impregnación:
  - Trabajo realizado.
  - Baja velocidad.
    - Por inmersión.
  - Alta velocidad.
    - Sistemas de impregnado rápido (Inyección, por sifón, etc.).
- Geometría de entrada y longitud del molde.
- Curado UV:
  - Potencia.
  - Intensidad - Distancia a la superficie irradiada.
  - Tiempo de exposición.
  - Emisión infrarrojos.
  - Reflector.
  - Tipo de fuente UV (lámpara convencional, LED, etc.).
  - Espectro de emisión.
  - Curado 3D, sombras...
- Sistema de tiro.
  - Fuerza de tiro.
  - Velocidad de tiro.
  - Tiro lineal o no-rectilíneo (3D).

### 2.11 PULTRUSIÓN MEDIANTE CURADO UV NO RECTILÍNEA

Hasta la fecha, no se ha encontrado en la industria ninguna máquina de pultrusión mediante curado UV, por lo que menos aun una máquina de pultrusión que mediante

curado UV sea capaz de fabricar perfiles con una trayectoria 3D definida por el usuario. De hecho, grandes empresas a nivel internacional están buscando cooperación para la investigación en el desarrollo de este tipo de pultrusión [125]. El único caso de investigación en la pultrusión 3D mediante curado UV data del 2003, donde Britnell *et al.* [117] plantearon curar el perfil por UV fuera del molde-hilera y realizar el tiro mediante un robot. Se trata de un estudio a nivel de laboratorio pero se consiguieron resultados prometedores en lo que a perfiles curvos se refiere. La Figura 24a muestra un ejemplo del tipo de tiro que realizaron, mientras que la Figura 24b, presenta los diferentes perfiles fabricados por los autores.



**Figura 24.** Sistema de tiro 3D (a); Perfiles fabricados por Britnell *et al.*(b) [117].

Hay que remarcar que aun habiendo demostrado que el proceso es viable, aspectos relacionados con el proceso como el sistema de curado y formulación, el diseño de molde, la estimación de la fuerza de tiro, el efecto de la velocidad de tiro y la velocidad de curado, el diseño de trayectorias 3D, la simulación de proceso y la monitorización del curado y las propiedades mecánicas finales no han sido estudiadas hasta la fecha.

## 2.12 PERFILES PULTRUÍDOS EN AUTOMOCIÓN

Actualmente, la eficiencia energética es una de las prioridades más importantes en la industria de la automoción, ya sea en vehículos de combustión interna o eléctricos. Los gases de efecto invernadero, la contaminación atmosférica y la contaminación acústica derivada de los motores de combustión interna son la principal fuente de presión sobre el medio ambiente. En el caso de los vehículos eléctricos, el mayor hándicap se encuentra en la autonomía. Consecuentemente, los materiales ligeros, como el aluminio, magnesio y los polímeros reforzados con fibra, están en la agenda estratégica de todos los OEM (*Original Equipment Manufacturer*) [126]. Además, debido al aumento del tráfico urbano, el desafío en un futuro cercano para el diseño de automóviles ligeros es aún más ambicioso, donde los vehículos alternan ciclos de aceleración/frenado frecuentemente. Por otro lado, el aumento de la preocupación en torno a la seguridad vial han llevado a aumentar la importancia de la resistencia a los choques de los vehículos, demandando nuevos materiales y estructuras con mayor capacidad de absorción de energía y tolerancia al daño.

En los últimos años se han llevado a cabo estudios que demuestran que los composites presentan mayores propiedades de absorción de energía específica (*Specific Energy Absorption, SEA*) en situaciones de impacto en comparación con los materiales metálicos [127-130]. Toksoy [130] analizó el *SEA* de estructuras de impacto metálicas reales. Se demostró que los valores de *SEA* de las estructuras de acero estaban en torno a 5-10 kJ/kg, mientras que las estructuras de aluminio presentaban un *SEA* mayor, entre 15-20 kJ/kg. Por otro lado, distintos investigadores han demostrado que los valores de *SEA* que presentan las estructuras fabricadas con materiales compuestos están por encima de 30 kJ/kg, dependiendo de la geometría y el material empleados [127-134].

La geometría más empleada en aplicaciones reales es la estructura tubular de sección cuadrada, ya que se mejora la integración y el montaje en el vehículo. Sin embargo, numerosos autores han verificado que las estructuras tubulares de sección circular presentan mayores valores de *SEA* que los tubos de sección cuadrada. Más aun, Palanivelu *et al.* concluyeron que los tubos circulares presentan los mayores valores de *SEA* de entre los tubos de sección constante, los axialmente corrugados y los tubos cónicos. Por tanto, se puede concluir que los tubos de sección circular constante de

composite presentan las mayores propiedades de absorción de energía en situaciones de impacto [132-136].

De todas maneras, la limitación productiva de algunos procesos de fabricación de materiales compuestos es un obstáculo. Además, los altos requerimientos referidos a la industria de la automoción hacen indispensable la automatización de dichos procesos de fabricación de composites. En este sentido, Bader [37] comparó diferentes procesos de fabricación de composites basándose en una misma pieza. El estudio concluyó que uno de los procesos con menor influencia de la mano de obra es la pultrusión, lo que indica el alto nivel de automatización del proceso. De hecho, el alto nivel de automatización, en combinación con los altos niveles de productividad en la fabricación de perfiles de composites, hace que la pultrusión sea uno de los procesos más adecuados para la fabricación de estructuras de absorción de impacto para automoción. De todos modos, aunque la pultrusión tradicional requiere de un bajo consumo energético y permite una tasa productiva relativamente alta, el uso de este proceso está bastante limitado en la industria de la automoción. Esta restricción se debe principalmente a los altos costes en maquinaria debidos a las altas fuerzas de tiro, al alto coste de los moldes, a las incidencias de proceso o incluso la tasa productiva que en ciertos casos es insuficiente.

Por lo tanto, se puede afirmar que los altos costos operativos que intervienen en combinación con la complejidad de algunas técnicas de fabricación empleadas en la actualidad han restringido un uso industrial más amplio de materiales compuestos. Por estas razones, y como se ha comentado en páginas anteriores, se ha realizado un gran esfuerzo en la búsqueda y desarrollo en nuevas vías rentables para la fabricación de materiales compuestos. Una de estas vías es el curado ultravioleta, con todas las ventajas que ofrece ya comentadas en este trabajo.





## Capítulo 3

---

### **Estudio crítico sobre el estado del arte**



### **3 Estudio crítico sobre el estado del arte**

El curado ultravioleta está muy extendido en la industria de los recubrimientos, sin tener un gran impacto en la industria de los materiales compuestos. Aun así, como se extrae de todo lo anteriormente expuesto, el potencial que demuestra tener esta tecnología en su uso para la fabricación de materiales compuestos es potencialmente interesante.

Una tecnología que demuestra ser susceptible al empleo del curado ultravioleta es la pultrusión. Una de las vías para superar las limitaciones actuales de la pultrusión térmica sería el curado fuera del molde hilera. Para ello, es necesaria la implementación de un proceso de curado alternativo al térmico que permita un rápido curado del perfil. Aquí es donde el curado UV muestra todo su potencial. Por ello, la combinación del curado UV y la pultrusión fuera del molde hilera puede ser un paso adelante en cuanto a las perspectivas industriales de este proceso. El aumento de la productividad, la reducción de fuerzas de tiro, junto con una reducción de complejidad de los moldes e incluso mejora de las propiedades mecánicas y la desaparición de las limitaciones de las trayectorias de tiro harían posible el competir con los países emergentes, pudiendo ser una tecnología rentable en zonas industrialmente desarrolladas, aportando nuevas posibilidades de mercado. De este modo, la fabricación de perfiles pultruidos no rectilíneos o la fabricación *in situ* (lo que permitiría obtener perfiles pultruidos continuos a pie de obra) serían posibles, pudiendo satisfacer nuevas necesidades donde la pultrusión tradicional no tiene cabida. Además, puede aportar nuevas soluciones a ingenieros civiles, arquitectos, diseñadores, etc. ofreciendo nuevas características y propiedades a las soluciones actuales.

El impacto industrial producido por la incursión de esta tecnología en el sector de la pultrusión sería considerable tanto en aspectos de coste/productividad, como medioambientalmente y desde el punto de vista de la funcionalidad también. Las principales ventajas de este proceso, y por tanto las razones de dicho impacto, son:

- Reducción de precio en base a la mejora de la productividad. Al tratarse de un proceso altamente automatizado, la influencia de la mano de obra es menor por lo que la competencia de los países con bajo coste de mano de obra no es tan fuerte. De ahí que un aumento de la productividad de entre 2 y 10 veces como el que se pretende con este trabajo, pueda suponer una ventaja competitiva en el mercado.
- Menor inversión en equipamiento. Las menores fuerzas de tiro requieren de sistemas (tiro, bancada...) más pequeños, abaratando la inversión a realizar en la máquina. La segunda consecuencia de poder utilizar máquinas más pequeñas y no tan robustas es que la máquina de pultrusión puede transportarse al lugar en el que se necesite el perfil pultruido. Esto es especialmente importante en estructuras de grandes dimensiones, sobre todo en ingeniería civil, donde la limitación del transporte por carretera fija la longitud máxima del perfil. Esta discontinuidad del perfil implica una pérdida de eficiencia estructural, la necesidad de elementos de unión y labores de montaje que encarecen el producto final y alargan el periodo de entrega.
- Menor inversión en moldes. En la pultrusión convencional la polimerización debe realizarse dentro del molde, cuya cinética de polimerización puede ser relativamente rápida (en todo caso más lenta que la UV), pero la baja conductividad del polímero retarda todo el proceso por la lentitud de la transferencia de calor, por lo que se necesitan moldes largos y calefactados. Las elevadas presiones que se generan en las diferentes zonas del molde obligan a que la calidad dimensional y superficial, muchas veces con recubrimientos caros, sean muy exigentes y encarezcan el molde. En el caso del curado UV fuera del molde, su menor longitud y el efecto lubricante de la resina sin polimerizar no requieren de moldes sofisticados ni de tanta longitud.
- Manipulación de las materias primas más sencilla. En la actualidad las resinas para la pultrusión polimerizan por efecto de la temperatura, lo que limita el tiempo de gel de la misma, y esto genera problemas en la fase de impregnación de la fibra, ocasionando paradas de máquina y defectivos que influyen negativamente en la rentabilidad de la empresa. El pasar a una resina fotocurable, que comienza a polimerizar bajo la exposición de una radiación muy concreta de luz, alarga el tiempo de gel casi infinitamente eliminando los problemas anteriormente comentados.

- Reducir el efecto de las incidencias de proceso. Otro de los problemas inherentes a la pultrusión convencional es el hecho de que en caso de que el perfil se atasque dentro del molde (por la formación de pegotes que quedan atrapados entre el molde y el perfil curado, por la gelificación de la resina en el baño de impregnación...) la reparación de la incidencia lleva mucho tiempo (enfriar el molde, desmontar, limpiar, montar, calentar) y la estabilización del proceso requiere de muchos metros de perfil que suponen tiempo y gasto en materias primas. En el caso del curado UV, la eliminación del problema de gelificación en el baño, el hecho de que el molde esté a temperatura ambiente y que el perfil no ha solidificado dentro del molde reducen y facilitan las acciones correctivas.
- Reducción de tensiones internas, alabeos y fisuras. Durante la fase de curado la reticulación comienza en la superficie del perfil y el gradiente de temperatura entre la superficie y el interior del perfil induce fuertes tensiones internas que pueden alabear o incluso fisurar el perfil de pultrusión. La ausencia de dicho ciclo térmico en el curado UV hace que dichas dilataciones diferenciales sean menores.
- Perfiles de pultrusión en 3D. Esta tecnología también abre las puertas al desarrollo que puede suponer un producto único en el mercado de muy alto valor añadido, como son los perfiles de pultrusión en 3D. Una vez más la idea se basa en aprovechar las ventajas que da el curado UV fuera del molde. Sustituyendo los sistemas de tiro lineales convencionales por un robot será posible programar trayectorias de tiro que permitan obtener perfiles con formas complejas como espirales, perfiles escuadrados u otros muchos.
- Mejora de la seguridad y salud en el entorno laboral. Como se ha comentado anteriormente los elementos volátiles durante el curado son significativamente menores, mejorando la seguridad y el entorno laboral.
- Reducción del impacto medioambiental, debido a la reducción de defectivos y menor consumo energético.
- Curado *in situ*. La disminución sustancial del tiempo de ciclo junto con el empleo de máquinas mucho más pequeñas y transportables, hacen posible el curado *in situ*. De esta manera se abren nuevos mercados y se obtiene un aprovechamiento más eficiente del proceso.
- Fabricación de series cortas. La reducción de tamaño y complejidad de los moldes repercute directamente en la inversión necesaria, reduciéndola

considerablemente respecto a la pultrusión tradicional. De este modo, y desmarcándose de la pultrusión tradicional, la fabricación de series cortas puede ser rentable.

Hasta la fecha de redacción de este trabajo, el único estudio en torno a la pultrusión UV presente en literatura es el llevado a cabo por Britnell *et al.* [117]. Como se ha comentado en el apartado anterior, este estudio se centra en demostrar la capacidad para producir perfiles no-rectilíneos o 3D mediante este proceso. Aun así, se han encontrado muchas lagunas de conocimiento en torno al proceso pultrusión UV fuera del molde hilera. Se han localizado diversas áreas de conocimiento alrededor de este proceso aun sin respuesta. Más concretamente, todavía no se han estudiado aspectos (tanto en perfiles rectilíneos como en perfiles 3D) tales como el efecto del tipo de fuente UV y la formulación en el proceso, el comportamiento del perfil a la salida del molde, la estimación de la fuerza de tiro, el desarrollo de técnicas de análisis del proceso de curado de composites, las propiedades mecánicas finales de los perfiles, el efecto de sucesivos ciclos en el composite, el diseño de trayectorias de tiro no-rectilíneas o el efecto de los parámetros de proceso en la fabricación de perfiles no-rectilíneos.

Por tanto, la idea expuesta a lo largo de este proyecto es una buena oportunidad de desarrollo e investigación con nuevas tecnologías, que además puede aportar nuevas soluciones poniendo a disposición de la industria una alternativa tecnológica rentable al mercado actual.

## Capítulo 4

---

### **Materiales y técnicas experimentales**





## 4 Materiales y técnicas experimentales

El objetivo de este capítulo es presentar los diferentes materiales que se han empleado en el desarrollo del actual trabajo y describir las técnicas empleadas para la caracterización físico-mecánica de los diferentes composites fabricados, así como las diferentes vías de fabricación empleadas y las técnicas de análisis del curado utilizadas.

### 4.1 MATERIALES EMPLEADOS

#### 4.1.1 Resina

La resina base (sin fotoiniciar) empleada es una poliéster insaturada con nombre comercial FPC-7621 NA proveída por Irurena S.A. Esta elección se basa en el uso extendido de las resinas poliéster en la pultrusión, su gran versatilidad y buena relación entre propiedades mecánicas y coste. La siguiente tabla muestra las principales propiedades de dicha resina.

**Tabla 8.** Características principales de la resina FPC-7621 NA.

<b>Nombre comercial</b>	<b>FPC-7621 NA</b>	
<b>Tipo resina</b>	Poliéster insaturado	
<b>Propiedades generales</b>	Buen desaireado	
	Gran transparencia	
	Curado sin adición de peróxidos	
<b>Propiedades físicas</b>	Color	Amarillento
	Diluyente	S-114 (0-5%)
	Estabilidad (sin abrir el envase)	6 meses
	Densidad	1,1 g/cm <sup>3</sup>
	Viscosidad (20 °C)	0,8 Pa·s

#### 4.1.2 Sistemas fotoiniciadores

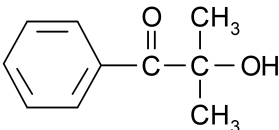
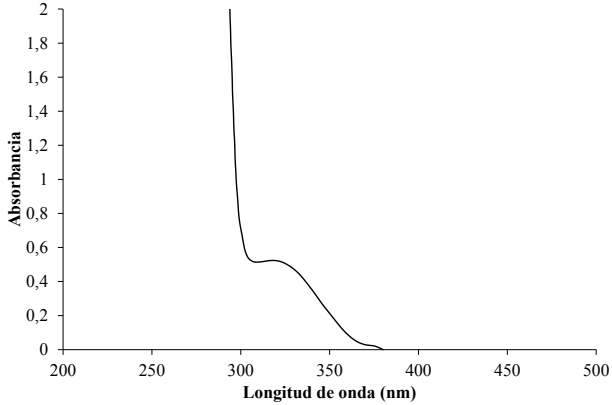
Los fotoiniciadores empleados en el desarrollo del presente trabajo son los siguientes:

- Darocur 1173

Es un sistema fotoiniciador de curado superficial o de sistemas de pequeños espesores (barnices y recubrimientos transparentes) especialmente versátil y de fácil incorporación en poliésteres insaturados en combinación con monómeros mono- o multifuncionales. Es un fotoiniciador altamente recomendado para su combinación con otros sistemas fotoiniciadores. Además, presenta muy poco amarilleamiento incluso en tiempos de exposición elevados.

Sus características principales son las siguientes:

**Tabla 9.** Características principales Darocur 1173.

<b>Nombre comercial</b>	<b>Darocur 1173</b>	
<b>Composición química</b>		
<b>Espectro de absorción</b>		
<b>Propiedades físicas</b>	Apariencia	Líquido incoloro ligeramente amarillento
	Olor	Leve
	Punto de fusión	4 °C
	Punto de ebullición (0,13 bar)	80-81 °C
	Punto de inflamación	>100 °C
	Densidad	1,08 g/cm <sup>3</sup>
	Viscosidad (20 °C)	25 mPa·s

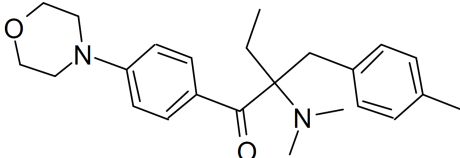
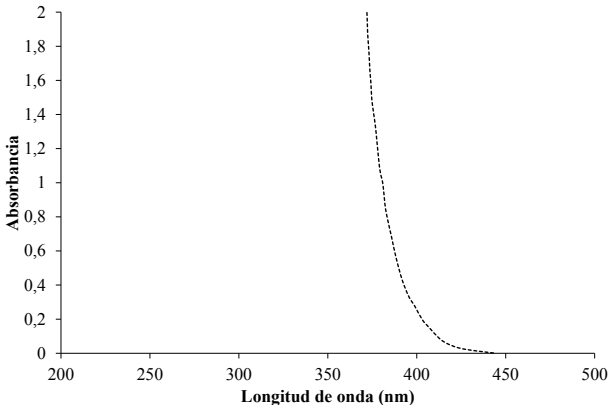
- Irgacure 379

Es un sistema fotoiniciador de curado superficial o de sistemas de pequeños espesores (barnices y recubrimientos transparentes) versátil y de fácil incorporación a la mayoría

de formulaciones. Por ello, es un fotoiniciador altamente recomendado para su combinación con otros sistemas fotoiniciadores.

Sus características más relevantes son:

**Tabla 10.** Características principales Irgacure 379.

Nombre comercial	<b>Irgacure 379</b>	
<b>Composición química</b>		
<b>Espectro de absorción</b>		
<b>Propiedades físicas</b>	Apariencia	Polvo ligeramente amarillo
	Punto de fusión	82-87 °C

- Lucirin TPO-L

Es un sistema fotoiniciador de curado de sistemas de pequeños espesores pigmentados (pinturas y recubrimientos pigmentados) para resinas que contengan grupos acrílicos y para poliésteres insaturados. Es un sistema de curado en profundidad orientado a espesores de aplicaciones como recubrimientos, estereolitografía, etc. Además, es un fotoiniciador altamente recomendado para su combinación con otros sistemas fotoiniciadores. Presenta muy poco amarilleamiento incluso en tiempos de exposición elevados.

Las características principales son las descritas en la siguiente tabla:

**Tabla 11.** Características principales Lucirin TPO-L.

<b>Nombre comercial</b>	<b>Lucirin TPO-L</b>	
<b>Composición química</b>		
<b>Espectro de absorción</b>		
<b>Propiedades físicas</b>	Apariencia	Líquido ligeramente amarillento
	Olor	Muy leve
	Punto de inflamación	>100 °C
	Densidad	1,1 g/cm <sup>3</sup>

- Irgacure 819

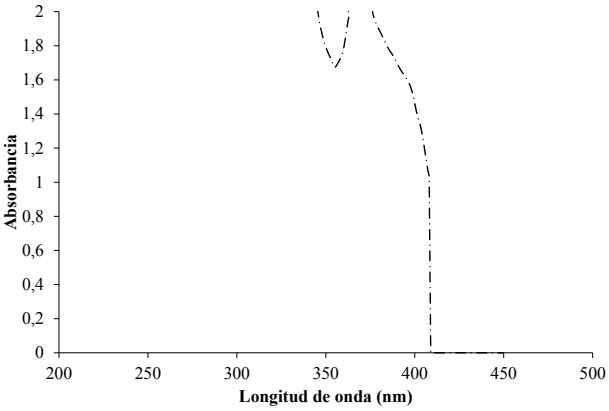
Es un sistema fotoiniciador de curado en profundidad de sistemas pigmentados y de composites de fibra de vidrio fabricados con resinas insaturadas. Por tanto, es un fotoiniciador altamente recomendado para su uso en sistemas de gran espesor (>1 mm). Del mismo modo, permite la combinación con otros sistemas fotoiniciadores como el Darocur 1173 para asegurar un buen curado superficial. A continuación se muestran sus características principales:

**Tabla 12.** Características principales Irgacure 819.

<b>Nombre comercial</b>	<b>Irgacure 819</b>	
<b>Composición química</b>		

(\*) Continuación Tabla 11 en la siguiente página.

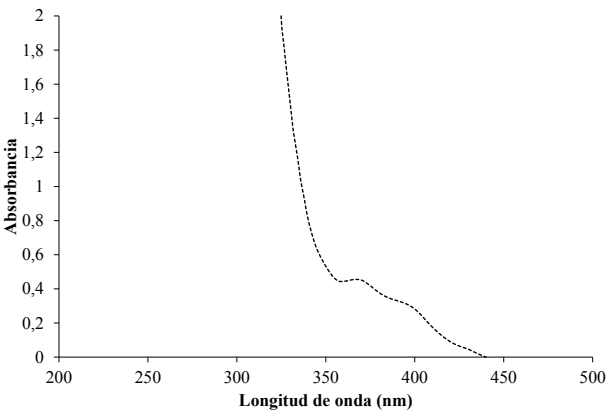
(\*) Continuación Tabla 11.

<b>Espectro de absorción</b>	 <p>The graph shows Absorbancia on the y-axis (0 to 2) and Longitud de onda (nm) on the x-axis (200 to 500). The curve starts at 0, rises to a peak of approximately 1.8 at 360 nm, and then drops sharply to 0 by 420 nm.</p>	
	<b>Propiedades físicas</b>	<p>Apariencia: Polvo amarillo</p> <p>Punto de fusión: 127-133 °C</p>

## - Irgacure 2022

Es una combinación de los fotoiniciadores Irgacure 819 (20% wt) y Darocur 1173 (80% wt) especialmente formulado y optimizado para sistemas de gran espesor (> 1 mm). Por tanto, es un sistema fotoiniciador altamente recomendado para su uso en composites reforzados con fibra de vidrio. Las características principales de este sistema fotoiniciador son las siguientes:

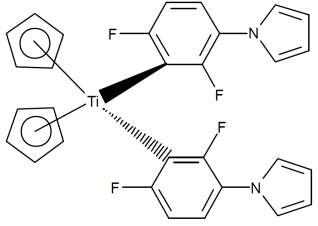
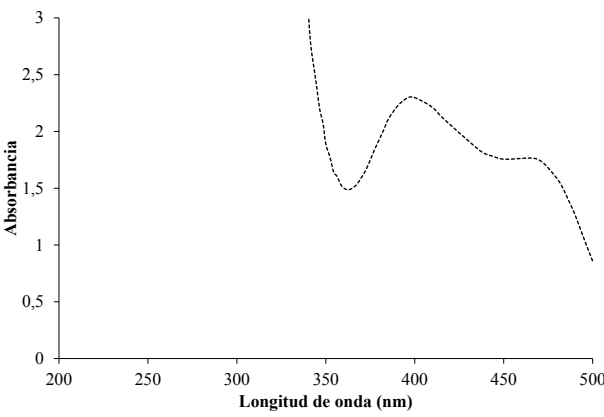
Tabla 13. Características principales Irgacure 2022.

<b>Nombre comercial</b>	<b>Irgacure 2022</b>	
<b>Composición química</b>	Irgacure 819 (20% wt) + Darocur 1173 (80% wt)	
<b>Espectro de absorción</b>	 <p>The graph shows Absorbancia on the y-axis (0 to 2) and Longitud de onda (nm) on the x-axis (200 to 500). The curve shows a very sharp peak at approximately 330 nm with an absorbance of about 2.0, followed by a gradual decrease to 0 by 450 nm.</p>	
	<b>Propiedades físicas</b>	<p>Apariencia: Líquido amarillento</p> <p>Densidad: 1,1 g/cm<sup>3</sup></p>

- Irgacure 784

Es un sistema fotoiniciador altamente reactivo de curado superficial o de sistemas de pequeños espesores (barnices y recubrimientos transparentes) recomendado para resinas insaturadas. La mayor desventaja es que es altamente sensible al oxígeno. De todas maneras, el espectro de absorbancia de este fotoiniciador lo hace interesante para su uso con fuentes UV LED como la empleada en el presente trabajo.

**Tabla 14.** Características principales Irgacure 784.

Nombre comercial	Irgacure 2022	
Composición química		
Espectro de absorción		
Propiedades físicas	Apariencia	Polvo anaranjado
	Punto de fusión	160 – 170 °C

4.1.3 Fibra

La fibra empleada en el desarrollo de este estudio es la fibra de vidrio E en dos formatos diferentes: banda y *roving*.

Por un lado, se ha empleado una banda de vidrio E con denominación TVU 300 proveída por Mel Composites y con unas características técnicas listadas en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Características de la banda de fibra de vidrio TVU 300.

Características TVU 300		Nominal	Tolerancia	Normativa
Gramaje	(g/m <sup>2</sup> )	315	± 5%	ISO 4605
Tejido	(-)	Simple	-	ISO 2113
Ancho de banda	(mm)	75	± 2,5%	-
Espesor del laminado (*)	(mm)	0,30	± 2,5%	-
Resinas compatibles		Poliéster insaturado, viniléster, epoxi...		
Arquitectura TVU 300		Urdimbre	Trama	
Descripción de la fibra		<i>Roving</i> de vidrio	<i>Roving</i> de vidrio	
		300 TEX	EC 9 68 TEX	
Distribución	(g/m <sup>2</sup> )	285	28	
	(%)	91%	9%	

(\*) Para un laminado de epoxi con un 40% de refuerzo.

El análisis de la pultrusión no-rectilínea se ha realizado empleando un *roving* de vidrio EC24-4800W (J102) de 4800 TEX proveída por Abeki Composites, cuyas características principales se detallan en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Características del *roving* de fibra de vidrio EC24-4800W (J102).

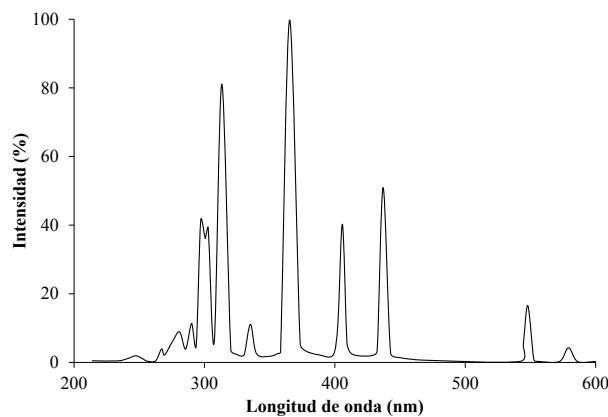
Características EC24-4800W (J102)			
TEX (g/km)	Diámetro del filamento (µm)	Resinas compatibles	Aplicaciones
4800	24	Poliéster insaturado	Pultrusión
		Viniléster	Enrollamiento filamentario

## 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE CURADO

### 4.2.1 Fotocalorimetría diferencial de barrido (Foto-DSC)

El análisis fotocalorimétrico de las resinas analizadas se llevó a cabo mediante el equipo de escaneo diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) Mettler Toledo DSC 1 equipado con un accesorio para análisis fotocalorimétrico (foto-DSC). La unidad UV consiste en un sistema de guiado óptico que incluye una lámpara de mercurio (espectro de emisión en Figura 25), un espejo, un obturador y un diafragma, la

fuelle de alimentación y el sistema de control de encendido. La célula se cierra herméticamente con una ventana de cuarzo que deja que la luz UV pase sobre los *pans* abiertos de aluminio, bajo una atmósfera de nitrógeno. Para asegurar las mismas condiciones de iluminación a través de las muestras, la masa de éstas debe encontrarse entre 10-13 mg. Todas las mediciones se realizaron con una intensidad de 75 mW/cm<sup>2</sup>. La integral bajo el pico de la curva de foto-DSC (flujo de calor frente a tiempo), por encima de la línea de base determina el cambio total de entalpía del proceso



**Figura 25.** Espectro emisión Foto-DSC.

#### 4.2.2 Fotocalorimetría diferencial de barrido modulada (M-DSC)

Como ya se ha comentado, el proceso de curado UV depende de la absorción de la luz por parte del fotoiniciador, y por tanto, factores como la dispersión de la luz o la interacción entre la luz y el refuerzo afectan directamente al proceso de curado. Estos factores no son considerados en la técnica foto-DSC. En cambio, se puede emplear una técnica como el análisis DSC modular (M-DSC), donde se analizan muestras obtenidas de piezas de composites curadas bajo condiciones de procesamiento reales. Esta técnica permite determinar la entalpía residual para obtener el curado de una muestra obtenida directamente de una pieza final de composite. Así, comparándola con la entalpía de curado total de la matriz (obtenida mediante DSC) se puede determinar el grado de curado del composite analizado. En este trabajo se ha empleado un equipo TA Instruments DSC Q-100 donde se puede efectuar el análisis de DSC modular. Las condiciones de ensayo son las siguientes: la amplitud de la señal sinusoidal modulada de flujo de calor es +/- 1 °C con un período de 60 s. El calentamiento fue llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta 320 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

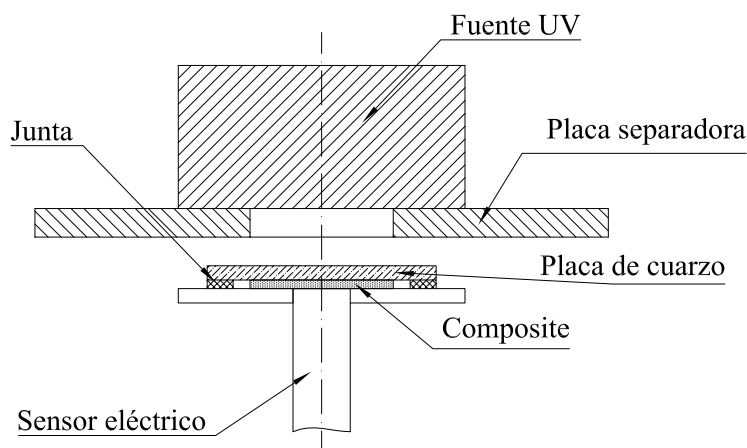


#### 4.2.3 Dispositivo para el Análisis del Curado y la Resistencia Eléctrica del material (ACRE)

Analizando la técnica de foto-calorimetría, una de las características principales de la propia técnica es que el análisis se realiza únicamente sobre una pequeña cantidad de resina, con lo que no puede analizarse el proceso de curado sobre una pieza real de composite. Este hecho puede conllevar a grandes errores de caracterización del proceso de curado derivados de la imposibilidad de replicar las condiciones de proceso reales. Aspectos como la presencia de la fibra, el espesor del composite o la propia dispersión de la luz al traspasar el material no son consideradas en el foto-DSC.

Por ello, y como se ha presentado en el apartado 2.6.5, se ha realizado una búsqueda de diferentes técnicas de monitorizado del curado de composites. Una de las opciones es el análisis de la resistividad eléctrica del material, ya que esta propiedad está directamente ligada al grado de curado del composite. Esta ha sido la técnica de caracterización elegida para el presente trabajo.

Por ello, se ha desarrollado un utillaje para el control y análisis del curado de materiales compuestos mediante el análisis de la resistencia eléctrica del material. La siguiente imagen muestra una descripción gráfica del útil para el análisis del curado.



**Figura 26.** Diagrama del dispositivo ACRE.

El sistema permite la variación de los siguientes parámetros: la fuente UV, la distancia entre la fuente y la probeta y el espesor de la misma. Esta primera versión del utillaje permite fabricar materiales compuestos mediante la técnica de contacto a mano,

realizando la impregnación fuera del útil, para posteriormente realizar el curado en el mismo. El análisis del curado se realiza mediante el monitorizado de la resistencia eléctrica del material mediante el sensor colocado en la cara no expuesta del composite. La cara no expuesta es la última parte del composite en curar, con lo que controlando el curado de esta superficie se asegura el curado completo del material. Para obtener un espesor constante en todas las probetas fabricadas se utiliza un marco separador entre el cuarzo y el soporte regulable en altura. Se utiliza el cuarzo como material para comprimir el composite hasta el espesor deseado ya que su transmitancia en el espectro UV es alrededor del 92%. Aunque en este trabajo se ha mantenido constante, el soporte es regulable en altura, permitiendo cambiar las condiciones de curado variando la distancia entre la fuente y el material compuesto a curar (especialmente interesante para variar la intensidad incidente en lámparas de intensidad no variable). Adicionalmente, la temperatura del material en la cara no expuesta puede ser monitorizada mediante un termopar incorporado en el sensor eléctrico.

### 4.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DE PERFILES POR PULTRUSIÓN UV

#### 4.3.1 Fuentes ultravioleta disponibles

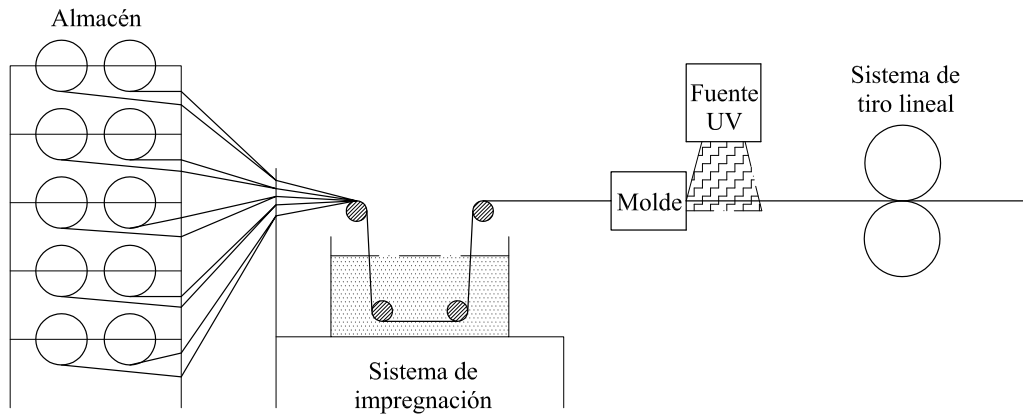
Las fuentes UV empleadas en la línea de pultrusión son las siguientes (la comparación de los espectros de emisión de las lámparas empleadas se mostró anteriormente en la Figura 14):

- Lámpara de arco Dymax 2000 PC equipada con una bombilla de 400 W y una ventana de emisión de 200 mm x 200 mm. La intensidad de la lámpara es de  $1 \text{ W/cm}^2$ , encontrándose en el rango UVA únicamente  $75 \text{ mW/cm}^2$ .
- Fuente UV LED Phoseon FireFlex de  $8 \text{ W/cm}^2$  de intensidad regulable con una ventana de emisión de 75 mm x 50 mm. El pico de emisión de esta lámpara se encuentra a 395 nm, con lo que toda la intensidad se encuentra en el rango UVA.

#### 4.3.2 Máquina de Pultrusión UV

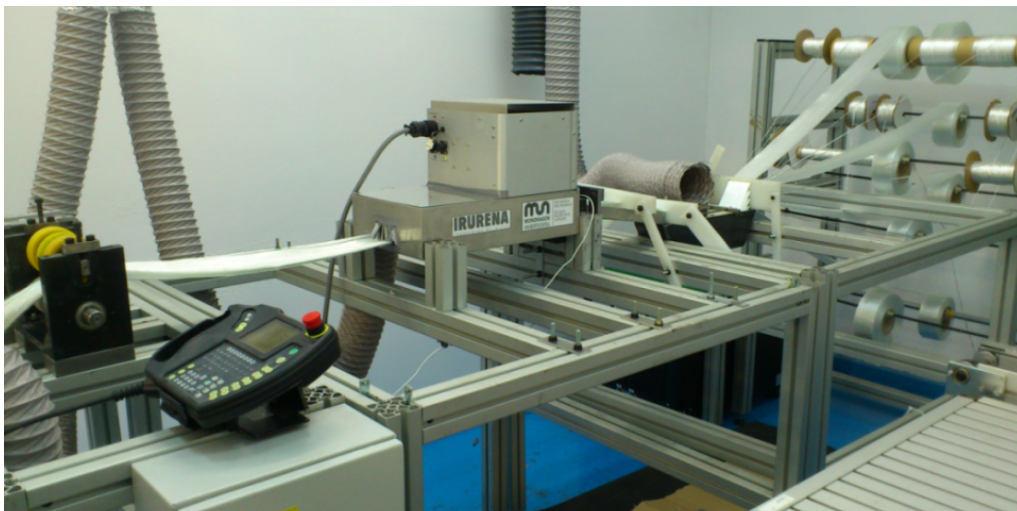
Este apartado presenta un análisis general de cada sección del prototipo de la máquina de pultrusión-UV desarrollada. Este prototipo permite la fabricación de perfiles rectos y curvos (previa adaptación de un brazo robótico, analizado en el capítulo 6) mediante

curado UV fuera del molde hilera con impregnación por baño abierto. En la Figura 27 aparecen divididas las diferentes partes generales del prototipo del equipo de pultrusión UV.



**Figura 27.** Esquema del prototipo de la máquina de pultrusión UV (rectilínea).

En la Figura 28 puede observarse una vista general del prototipo de la máquina de pultrusión UV.



**Figura 28.** Prototipo de la máquina de pultrusión UV.

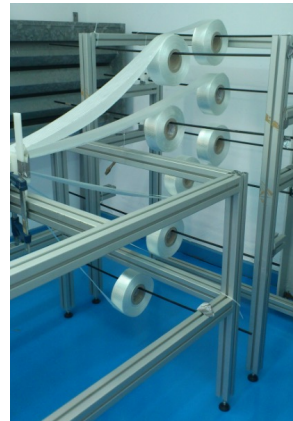
Dado que una de las premisas que un prototipo debe poseer es la versatilidad, se decidió que la mejor opción para fabricar la estructura principal sería el empleo de perfiles de aluminio modulares. Concretamente se ha empleado un perfil de 60x60 milímetros de cuatro canales que permite la rápida unión entre perfiles y/o accesorios. Las dimensiones generales del prototipo son 3,6 m de largo, 1 m de ancho y 1,5 m de alto. Seguidamente se presenta un pequeño análisis de cada zona de la máquina.

- Almacén de fibra

Una de las zonas que más espacio ocupa en una máquina de pultrusión tradicional es el almacén de fibras. El formato de fibra más utilizado es el *roving* en bobinas. Empleando este tipo de formato se necesitaría una gran cantidad de estas bobinas, por lo que el almacén requeriría de una gran cantidad de espacio. Para evitar este problema, se decide utilizar banda de fibra de vidrio como refuerzo principal (véase Figura 29a). De este modo, se reduce en gran medida el tamaño del almacén, facilitando el guiado de las fibras y disminuyendo la cantidad de bobinas a emplear. De todos modos, también se emplea *roving* para la fabricación del perfil rectangular de 10 mm de ancho (en este caso la cantidad de *rovings* necesaria es viable). Como se observa en la Figura 29b, las bobinas se colocan en unas barras horizontales dispuestas para este uso. Desde esta posición se direccionan las bandas hacia una placa de guiado situada al comienzo de la zona de impregnación, para posteriormente, dirigirlas al baño de resina. Durante este recorrido no conviene que las diferentes bandas se entrecrucen ni que se desalineen. De este modo se evita el rozamiento entre las diferentes bandas además de evitar que se carguen estáticamente (evitando que se acumule polvo en la banda y que al entrar en el baño contamine y varíe la viscosidad de la resina) y se facilita el guiado hacia la bañera.



(a) Banda de vidrio



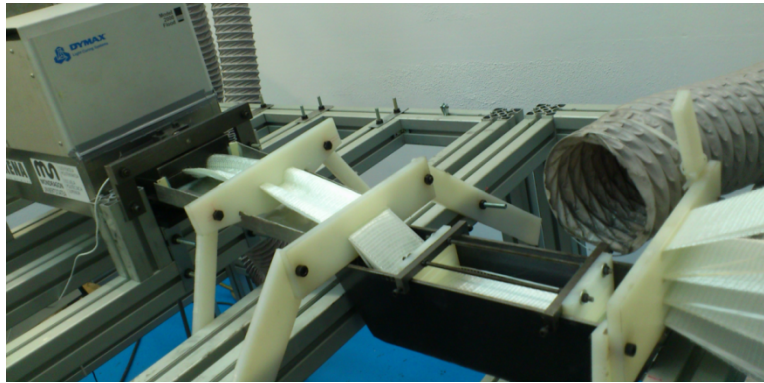
(b) Almacén de fibra de vidrio

**Figura 29.** Abastecimiento de fibra.

- Zona de impregnación y guiado de las fibras

La zona de impregnación la forman el conjunto de la bañera y las placas que guían las fibras durante el proceso. En la bañera de impregnación se coloca la mezcla de resina

fotoiniciada, y a la entrada y salida de la bañera, están dispuestas las placas guía o preformas. Estas preformas van agrupando progresivamente las bandas o los *rovings*, hasta llegar a la última donde se elimina parte del exceso de resina antes de la entrada al molde. Las placas que están en la entrada de la bañera, tienen como fin el guiar las fibras al interior de la misma agrupándolas; mientras que la de la salida tiene como objetivo eliminar parte del exceso de resina. Dentro de la propia bañera hay más placas guía permitiendo mantener la fibra sumergida el tiempo necesario para su impregnación. Estas últimas pueden colocarse en cualquier posición dentro de la bañera mediante el empleo de un utillaje, permitiendo definir por el operario el tiempo de inmersión de las fibras y el trabajo de impregnación aplicado. Todas estas placas son de nylon, para evitar la rotura de las fibras. En la Figura 30 se observa la bañera empleada.



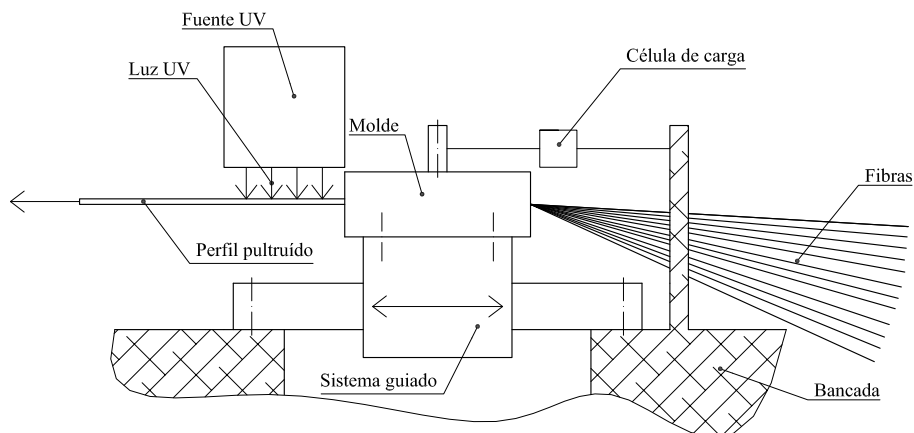
**Figura 30.** Zona de impregnación y guiado.

El sistema de impregnación arriba descrito es por simple inmersión, con la posibilidad de atemperar el baño en función de las condiciones de procesado, aunque en esta primera etapa del desarrollo el sistema no está atemperado. De este modo, se pretende partir de la base de una resina con la viscosidad adecuada que permita un alto grado de impregnación a temperatura ambiente.

- Zona de curado (molde + fuente UV)

A diferencia de la pultrusión tradicional, en la pultrusión mediante curado UV desarrollada, el curado se realiza fuera del molde hilera. La longitud del molde es de 100 milímetros. La función principal del molde en este caso es la de extraer el exceso de resina y transferir forma al composite. Como en la pultrusión tradicional, la superficie del molde que copia el perfil ha de ser lisa y dura. En este caso, el acero empleado para

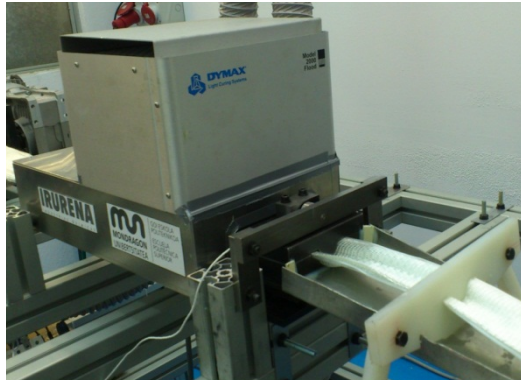
la fabricación del molde es un F-1270 templado y revenido. Se ha decidido no tratar la superficie, debido a que el curado se da fuera del molde. En cuanto a la entrada del molde, se ha utilizado una entrada achaflanada (Figura 4), evitando aristas vivas, aumentando de esta manera la presión generada en la entrada del molde con el objetivo de obtener una correcta impregnación de las fibras y disminuir los huecos en el interior del perfil. El chaflán de entrada es de 2 mm con un ángulo de 5°. No se ha dispuesto ningún tipo de sistema para calentar el molde. Finalmente, la captación de fuerza ejercida por el perfil en el molde se realiza mediante una célula de carga calibrada capaz de captar hasta 1000 lb (453 kg) de fuerza. La Figura 31 muestra en detalle cómo se realiza la captación de fuerza en el molde. El molde está sujeto al carro del sistema de guiado lineal que está fijado a la bancada, dejando libre el grado de libertad correspondiente al movimiento del perfil a través del molde. De esta manera, mediante el sensor de fuerza (un extremo está sujeto al molde y el otro a la bancada) puede medirse la fuerza de tiro que el perfil ejerce sobre el molde.



**Figura 31.** Diagrama de captación de fuerza.

Analizando el sistema de curado, las lámparas UV se colocan justo en la salida del molde-hilera. La estructura que soporta las fuentes UV se puede ajustar en todas las direcciones, permitiendo, de este modo, el empleo de cualquier lámpara y pudiéndose variar la altura entre la lámpara y el perfil, variando por consiguiente, la intensidad lumínica incidente. En la Figura 32 se muestra la colocación de una fuente UV. Mediante el sistema actual la luz UV incide en el composite una vez éste está fuera del molde hilera, realizando el curado fuera del mismo (en este estudio se descarta el

empleo de materiales transparentes a la luz UV y resistentes al rayado como el zafiro o el cuarzo en el propio molde).

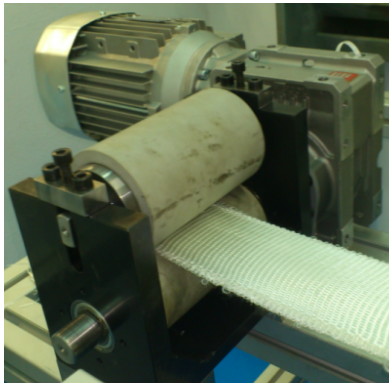


**Figura 32.** Zona de curado.

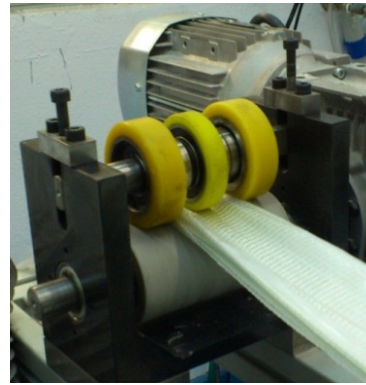
- Zona de tiro

Mediante el empleo de la pultrusión UV, se reducen significativamente las fuerzas de tiro necesarias. Esto es consecuencia directa de la reducción significativa de la longitud del molde junto con el curado fuera del molde hilera. Del mismo modo, al reducir la fuerza de tiro, no se requiere de máquinas tan fuertes y robustas como en la pultrusión tradicional, donde la fuerza de tiro se encuentra entre 5 y 150 kN dependiendo de la sección. Por tanto, reduciendo la fuerza de tiro, la inversión a realizar en la máquina se reduce significativamente (tanto en la estructura como en el sistema de tiro).

El sistema de tiro se ha diseñado para adecuarlo a las necesidades del prototipo desarrollado. El sistema que se ha empleado en el prototipo consta de dos rodillos de tiro, donde solamente uno de ellos es tractor, mientras que el otro es un rodillo conductor. En este caso, el rodillo inferior va acoplado a un motor con control de velocidad, convirtiéndolo en el rodillo tractor. El rodillo superior, en cambio, tiene como labor realizar la presión necesaria sobre el rodillo inferior para producir la fuerza de tiro requerida. El rodillo superior puede regularse en altura antes o durante el proceso de tiro, pudiendo adaptarse a diferentes geometrías de perfil (sección plana o semi-hexagonal). Este diseño se puede ver detallado en la Figura 33.



(a)



(b)

**Figura 33.** (a) Sistema tiro perfil plano; (b) sistema tiro perfil semi-hexagonal.

- Zona de corte

El corte de los perfiles se realiza manualmente mediante una sierra de diamante convencional después de la estación de tiro.

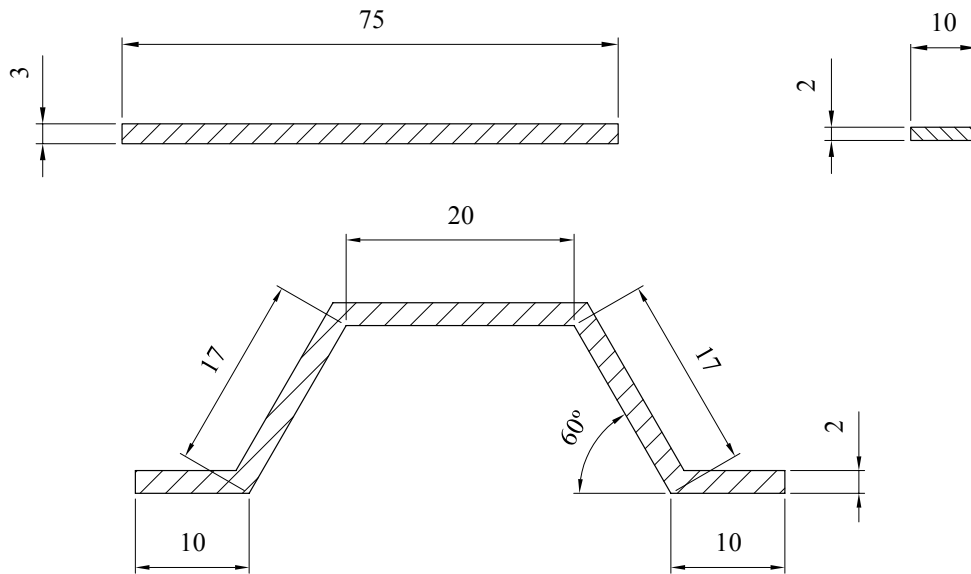
#### 4.3.3 Descripción de los perfiles obtenidos

Se han fabricado diferentes perfiles dependiendo de las propiedades a analizar en cada caso (Figura 34):

- Para la pultrusión rectilínea se han fabricado dos tipos de perfiles, uno de sección rectangular y otro de sección semi-hexagonal (los perfiles se han fabricado empleando la banda de vidrio unidireccional):
  - El perfil rectangular (12 capas de banda de vidrio para 3 mm de espesor) se emplea para la puesta a punto de la máquina de pultrusión, ajustando los parámetros de fabricación y validando el proceso.
  - En el caso del perfil semi-hexagonal (8 capas de banda de vidrio para 2 mm de espesor), se emplea para testear una pieza tipo final para estructuras de impacto en automoción, analizando las propiedades de absorción de energía del perfil a compresión.
- En el caso de la pultrusión no-rectilínea se emplea un perfil de sección rectangular de 10 mm x 2 mm, empleando el *roving* de vidrio descrito anteriormente (6 *rovings* de vidrio para 2 mm de espesor). La razón de fabricar un perfil de sección tan pequeña es que la fuerza de tiro (tiro no-rectilíneo) está limitada por el brazo robótico. Como la cantidad de vidrio que requiere el perfil



es lo suficientemente pequeña para que el almacén pueda soportar las bobinas de *roving* que hay que utilizar, se decidió emplear este formato como refuerzo.



**Figura 34.** Sección de los perfiles fabricados (dimensiones en mm).

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS PERFILES

##### 4.4.1 Cálculo del porcentaje de fibra

Las mediciones de porcentaje de fibra y cantidad de vacíos se han realizado siguiendo la norma ASTM D3171. Una vez preparadas las probetas según los pasos descritos en dichas normas, se realiza la calcinación de las mismas a una temperatura de  $600 \pm 30$  °C. Una vez enfriadas hasta temperatura ambiente en un desecador, se procede al pesaje de las cenizas. A continuación se muestran los diferentes resultados que se obtienen del ensayo.

El contenido en volumen de refuerzo ( $V_r$ ) se calcula mediante la ecuación 4.1:

$$V_r(\%) = \left( \frac{M_f}{M_i} \right) \cdot 100 \cdot \frac{\rho_c}{\rho_r} \quad (4.1)$$

donde,  $M_i$  es la masa inicial de la probeta;  $M_f$  es la masa de la probeta después de ser calcinada;  $\rho_r$  se refiere a la densidad del refuerzo; y,  $\rho_c$  es la densidad del material compuesto obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_c = \frac{\rho_{\text{fluido}} M_i}{M_i - M_s} \quad (4.2)$$

siendo,  $\rho_{\text{fluido}}$  la densidad del fluido donde se sumerge la probeta; y  $M_s$  la masa de la probeta sumergida.

El contenido en volumen de matriz ( $V_m$ ) se calcula mediante la ecuación 4.3:

$$V_m (\%) = \left( \frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \cdot 100 \cdot \frac{\rho_c}{\rho_m} \quad (4.3)$$

donde,  $\rho_m$  es la densidad de la matriz (obtenida de la misma manera que la densidad del composite).

El contenido en vacíos ( $V_v$ ) se calcula mediante la ecuación 4.4:

$$V_v (\%) = 100 - (V_r + V_m) \quad (4.4)$$

## 4.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS PERFILES

### 4.5.1 Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

Para el análisis mecánico dinámico térmico se ha empleado un equipo de ensayos GABO Qualimeter DMA Eplexor 100 N. La configuración de ensayo empleada es flexión tres puntos. Las dimensiones de las probetas empleadas son  $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$  (la dirección principal de las probetas coincide con la dirección de tiro del perfil). La frecuencia de ensayo utilizada es 1 Hz, con una velocidad de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta una temperatura de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Mediante la medición del equipo del módulo de rigidez  $K$  y el ángulo de desfase  $\delta$  se pueden obtener el módulo de almacenamiento  $E'$ , el módulo de pérdidas  $E''$  y el *damping* o factor de pérdidas  $\tan \delta$  (ecuaciones 4.5, 4.6 y 4.7 respectivamente).

$$E' = \frac{24L^3}{\pi^4 bd^3} (K \cos \delta + 2\omega^2 \delta Lbd) \quad (4.5)$$

$$E'' = \frac{24L^3}{\pi^4 bd^3} (K \sin \delta) \quad (4.6)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.7)$$

donde,  $L$  es la distancia entre apoyos;  $d$  es el espesor de la probeta;  $b$  se refiere al ancho de la probeta; y  $\omega$  es la frecuencia de ensayo.

#### 4.5.2 Flexión tres puntos

Los ensayos de flexión 3 puntos han sido llevados a cabo de acuerdo con la norma ASTM D790-10, habiendo sido realizados utilizando una máquina universal de ensayos INSTRON 4206. La adquisición de datos se ha realizado mediante una célula de carga de 5 kN. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente siendo los siguientes los parámetros de ensayo empleados: velocidad del ensayo, 1 mm/min; distancia entre apoyos, 50 mm; y, radio de los apoyos, 10 mm.

Las dimensiones de las probetas empleadas son 3 mm x 12,7 mm x 70 mm y se han ensayado 5 probetas de cada tipo de perfil caracterizado. Por otro lado, se han realizado ensayos en probetas longitudinales (dirección principal coincidente con la dirección de tiro) y transversales (probetas cortadas en sentido perpendicular a las fibras). A continuación se presentan las ecuaciones para calcular la tensión máxima de rotura a flexión ( $\sigma_f$ , ecuación 4.8) y el módulo de elasticidad a flexión ( $E_f$ , ecuación 4.9).

$$\sigma_f = \frac{3F_{\max} L}{2bd^2} \quad (4.8)$$

donde,  $L$  es la distancia entre apoyos;  $d$  es el espesor de la probeta;  $b$  se refiere al ancho de la probeta; y,  $F_{\max}$  es la fuerza máxima de rotura.

$$E_f = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (4.9)$$

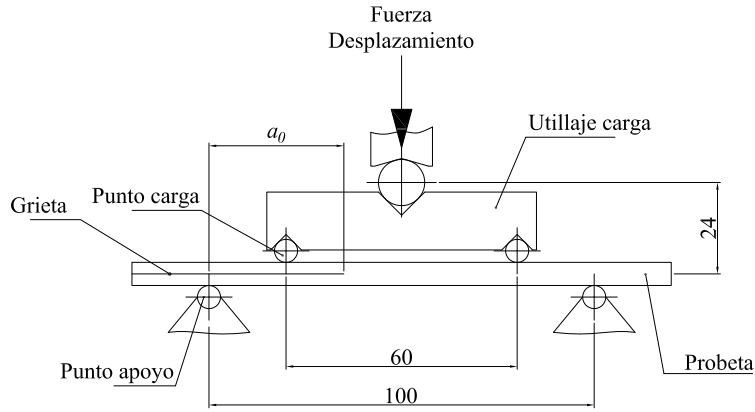
donde,  $m$  es la pendiente de la recta que se obtiene de la curva fuerza vs. deformación.

#### 4.5.3 Flexión 4 puntos con probeta entallada (4ENF)

El ensayo que se ha empleado para la determinación de la energía de fractura interlaminar en modo II ha sido el denominado *Four point End Notched Flexure* (4ENF). Mediante este método se ha evaluado la tenacidad a fractura en modo II de la probeta analizada. De esta manera se evalúa la adhesión interlaminar, que tiene relación directa con la calidad del curado a lo largo de todo el espesor del composite. Hasta la fecha, los ensayos más utilizados para la evaluación de  $G_{IIC}$  son *End Notched Flexure* (ENF) [137] e *Interlaminar Shear Strength* (ILSS). El mayor problema de estos métodos es que en el primero, la propagación de la grieta es inestable; mientras que en el segundo, muchas veces, la fractura no se produce como fallo interlaminar (es necesario el comprobar que el fallo es interlaminar mediante, por ejemplo, microscopía electrónica de barrido). Una alternativa para evitar estos problemas es el empleo del comentado 4ENF, permitiendo una propagación de grieta estable [138-142]. El procedimiento de ensayo como la geometría de las probetas se basa en el protocolo de ensayos 4ENF [139]. De todos modos, las principales desventajas de este proceso son la necesidad de emplear un film de teflón para crear la grieta inicial y la complejidad de la medición de la propagación de la grieta.

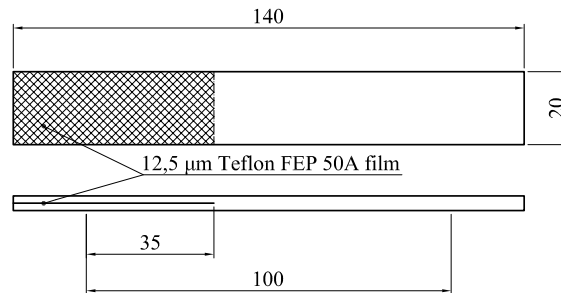
- Procedimiento y geometría de las probetas

Como se ha comentado en líneas anteriores, para la determinación de la tenacidad a fractura en modo II se ha utilizado el método 4ENF. En la Figura 35 se observa un diagrama de dicho ensayo. El utillaje de ensayo consiste en un actuador superior con un pasador central de 24 mm por encima de los dos pasadores de carga. Esta distancia es inferior a los 50 mm que se definen como límite máximo en el protocolo 4ENF [139]. La probeta es soportada por dos pasadores colocados con una separación de 100 mm. La longitud inicial de la grieta ( $a_0$ ) es de 35 mm, medida respecto del pasador exterior izquierdo.



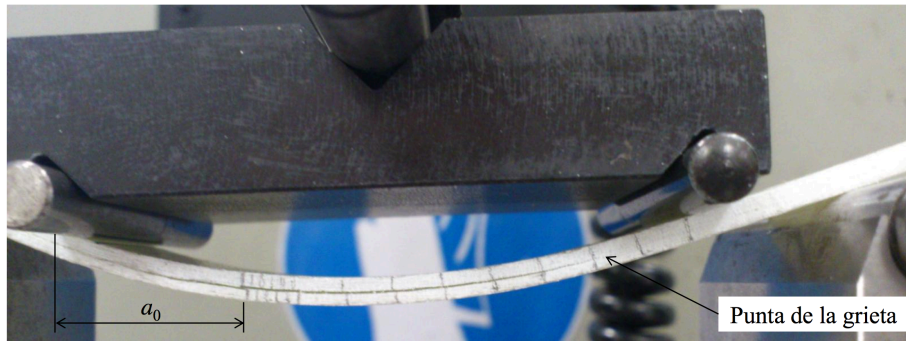
**Figura 35.** Ensayo 4ENF para medir la tenacidad a fractura en modo II (dimensiones en mm).

La geometría empleada para la fabricación de las probetas se presenta en la Figura 36. Todas las probetas son rectangulares, de 140 mm de longitud y 20 mm de ancho. La grieta se induce en la fabricación de las probetas insertando un film de  $12,5 \mu\text{m}$  de espesor proveído por DuPont (FEP 50A).



**Figura 36.** Geometría de las probetas 4ENF en mm.

La velocidad de desplazamiento a la cual se han realizado los ensayos es de 1 mm/min, utilizando una célula de carga de 5 kN. El procedimiento de ensayo ha sido el mismo que el que se emplea en los diferentes estudios realizados entorno a 4ENF [138-142]. Este procedimiento consiste en cargar la probeta a ensayar hasta que ocurra el primer avance de grieta, y a la vez que la grieta propaga, realizar la medición de la longitud de grieta de forma visual hasta que la grieta alcance el pasador de carga exterior derecho. Durante el ensayo, se adquieren los valores de carga y deformación, y se relacionan la deformación con la longitud de grieta ( $a$ ) en cada instante, de modo que se puede generar la curva de flexibilidad ( $C$ ) vs.  $a$ , definiendo la flexibilidad como la relación entre el desplazamiento máximo y la carga máxima para cada muestra. La Figura 37 muestra una probeta deformada durante el ensayo de modo II.



**Figura 37.** Deformación de una probeta de 4ENF durante el ensayo.

El método para la determinación de la tenacidad a la fractura interlaminar en modo II,  $G_{IIC}$ , es el método de la calibración de la flexibilidad según la expresión [139]:

$$C = C_0 + ma \quad (4.10)$$

donde  $C$  es la flexibilidad de la probeta;  $a$  es la longitud de la grieta;  $m$  es la pendiente de la curva flexibilidad ( $C$ ) vs. longitud de grieta ( $a$ ); y  $C_0$  es la ordenada en el origen de dicha recta.

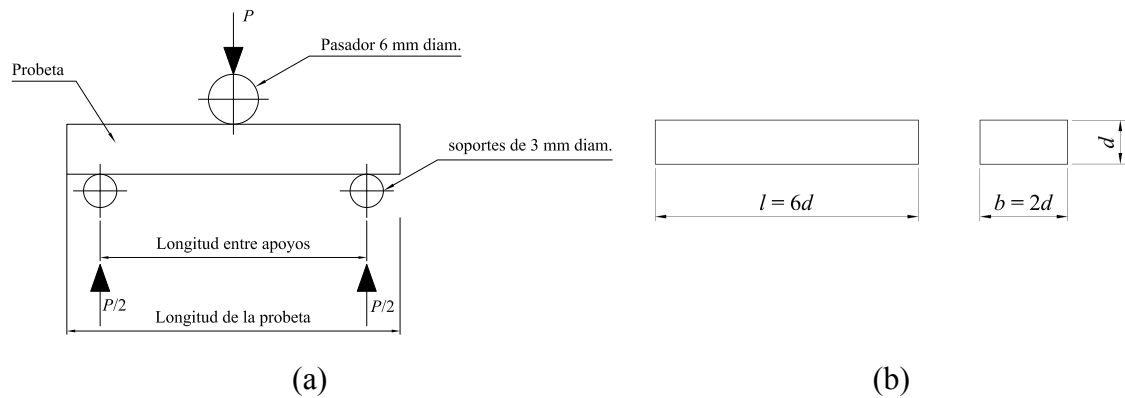
La tenacidad a la fractura,  $G_{IIC}$ , será:

$$G_{IIC} = \frac{P_c^2 m}{2b} \quad (4.11)$$

donde  $P_c$  es la carga crítica, y  $b$  es el ancho de cada probeta. Para la propagación, la carga crítica puede ser tomada como la media de todas las  $P_{max}$  de modo que se obtiene una tenacidad a la fractura media para cada probeta.

#### 4.5.4 Resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS)

Con el objetivo de determinar el efecto de las diferentes condiciones de curado en las probetas fabricadas, otro de los métodos de ensayo elegido es la flexión en viga corta, ILSS (ASTM D 2344 & EN ISO 14130), ya que el modo de fallo es dependiente de la matriz. De acuerdo con este método, la Figura 38 muestra las dimensiones de las probetas a ensayar donde  $l$  es la longitud de la probeta;  $d$ , el espesor de la probeta; y  $b$  es el ancho de la probeta. La distancia entre apoyos ha de ser cuatro veces el espesor.



**Figura 38.** Geometría de ensayo y de las probetas ILSS.

Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de 1 mm/min con una célula de carga de 5 kN. En cada caso se ensayaron 5 probetas de cada tipo. La resistencia interlaminar en flexión de viga corta se calcula mediante la siguiente ecuación:

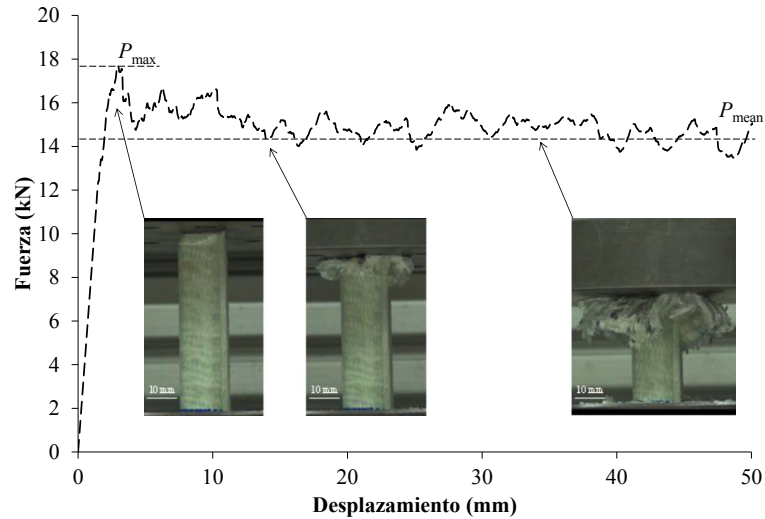
$$F^{\text{sbs}} = 0,75 \cdot \frac{P_m}{bd} \quad (4.12)$$

donde,  $F^{\text{sbs}}$  es la resistencia interlaminar en viga corta (MPa);  $P_m$  es la carga máxima soportada (N).

#### 4.5.5 Compresión cuasi-estática

Los ensayos de compresión se han aplicado a los perfiles semi-hexagonales en condiciones cuasi-estáticas a una velocidad de compresión de 10 mm/min hasta 50 mm de colapso en cada una de las probetas. El equipamiento utilizado para los ensayos es una máquina universal Instron 4206. Se debe remarcar que todas las probetas ensayadas tienen 60 mm de longitud. Además, se ha mecanizado un chaflán en la parte superior para iniciar el daño y asegurar un colapso progresivo y estable [128].

La siguiente imagen muestra en ejemplo de la curva resultante junto con 3 imágenes del estado de la probeta ensayada en diferentes tiempos.



**Figura 39.** Ejemplo de la curva resultante del ensayo de compresión quasi-estática.

La fuerza de pico  $P_{\max}$  (kN), se corresponde con la fuerza máxima en el primer pico; la fuerza media  $P_{\text{mean}}$  (kN) se refiere a la fuerza media durante el colapso.

$$P_{\text{mean}} = \frac{\int_0^{l_{\max}} P(l) dl}{l_{\max}} \quad (4.13)$$

donde,  $l_{\max}$  (m) es la longitud total de colapso.

La energía específica absorbida (*Specific Energy Absorption, SEA*, kJ/kg) es la energía absorbida (kJ) por unidad de masa de la probeta colapsada ( $m_t$ , kg) (ecuación 4.14).

$$SEA = \frac{\int_0^{l_{\max}} P(l) dl}{m_t} \quad (4.14)$$

La eficiencia de colapso  $\eta_c$ , se define como el ratio en porcentaje entre la fuerza media y la fuerza de pico:

$$\eta_c = \frac{P_{\text{mean}}}{P_{\max}} \cdot 100 \quad (4.15)$$



#### 4.5.6 Medición de la dureza superficial

La medida de la dureza superficial se ha realizado mediante un durómetro portátil Barcol que está recomendado para su uso en materiales compuestos. Todas las medidas de dureza superficial se han llevado a cabo de acuerdo con la norma ASTM D2583.

#### 4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis de microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se ha realizado empleando dos equipos diferentes (por disponibilidad):

- Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5600LV.
- Microscopio electrónico de barrido FEI Nova Nano SEM 450.



## Capítulo 5

---

### **Transformación por pultrusión UV rectilínea**



## 5 Transformación por pultrusión UV rectilínea

El objetivo principal de este apartado es el desarrollo de la pultrusión UV fuera del molde hilera para la fabricación de perfiles rectilíneos. Para ello, el estudio realizado abarca diversos ámbitos, desde las técnicas de análisis del curado UV, pasando por la selección de las formulaciones fotocurables o la caracterización de los perfiles pultruidos. Además, todo el trabajo realizado en torno a la pultrusión UV para la fabricación de perfiles rectilíneos es necesaria para la comprensión del proceso y el posterior desarrollo del proceso para la fabricación de perfiles no rectilíneos.

### 5.1 DESARROLLO DE LAS FORMULACIONES FOTOCURABLES

Previo a la fabricación de perfiles por pultrusión UV se debe realizar la elección de los sistemas fotoiniciadores a emplear. Los sistemas fotoiniciadores deben adecuarse a cada tipo de fuente UV. Esto es, la elección de los fotoiniciadores depende del espectro de emisión de la fuente empleada, debido a que el fotoiniciador debe activarse en el rango de emisión de la misma. En este trabajo, se han empleado dos diferentes fuentes UV, por lo que se han tenido que optimizar dos formulaciones diferentes (la resina ha sido la misma para ambas formulaciones). De todas maneras, antes de entrar al propio desarrollo de las formulaciones fotocurables, el siguiente apartado pretende realizar una comparación entre dos técnicas de análisis del curado UV, con el objetivo de seleccionar la más adecuada para el caso del curado UV de materiales compuestos.

#### 5.1.1 Comparación entre técnicas de análisis del curado UV

Tradicionalmente, una de las técnicas más empleadas para el análisis del curado de resinas es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual permite caracterizar el curado de las mismas. En el caso del curado UV, la técnica de DSC se combina con una fuente de luz, dando como resultado la técnica de análisis foto-DSC. Como se ha mencionado anteriormente, el mayor problema que presenta esta técnica es que durante

el análisis difícilmente se pueden replicar las condiciones del curado que se dan en el composite, además de que la cantidad de resina analizada es muy pequeña. Por ello, se desarrolló el sistema ACRE para intentar reproducir con mayor fidelidad las condiciones de curado reales y como consecuencia, obtener un análisis del curado más representativo. Esta sección pretende evaluar el monitorizado del proceso de curado de un composite fotocurable mediante el análisis de la variación de la resistencia eléctrica del material; y por otro lado, comparar dichos resultados con los obtenidos con la técnica de análisis foto-DSC, con el objetivo de comparar la validez de ambas técnicas para el curado UV de composites.

El material empleado en el presente apartado es un composite poliéster insaturado fotocurable reforzado con la banda de fibra de vidrio descrita en el apartado 4. Para la iniciación mediante radiación UV de dicha resina se han utilizado dos tipos de sistemas fotoiniciadores diferentes (este apartado no pretende obtener una formulación optimizada para la pultrusión, simplemente se busca comparar las técnicas de curado empleando los mismos sistemas fotoiniciadores):

- Formulación 1 – diseñada para el curado de pequeños espesores: combinación de Darocur 1173 y Lucirin TPO.
- Formulación 2 – específica para el curado de composites: Irgacure 2022.

Al emplear dos formulaciones con rangos de aplicación diferentes se pretende evaluar si las técnicas de análisis empleadas son sensibles a los cambios en las formulaciones, como el empleo de fotoiniciadores de superficie o de profundidad.

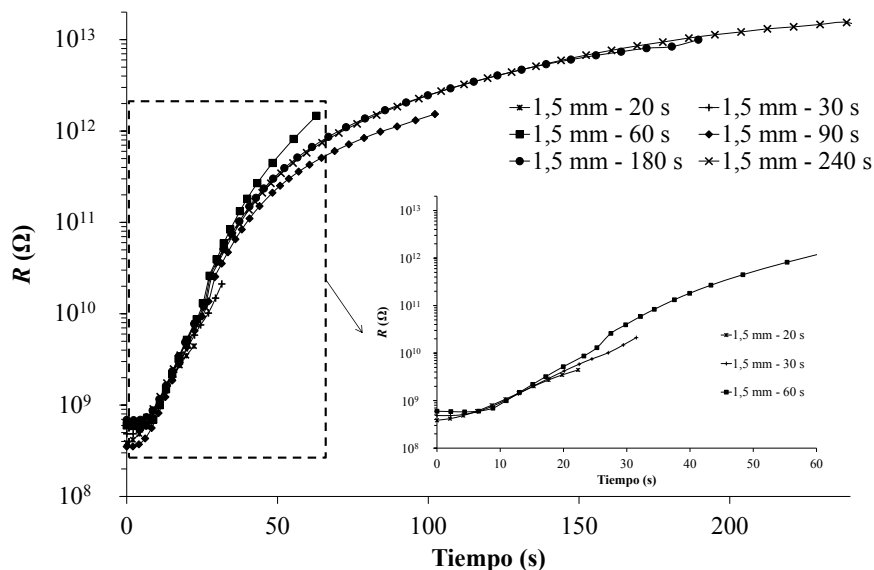
La fuente de radiación UV empleada es la LC8 de la empresa HAMAMATSU (la fuente del equipo de análisis foto-DSC para realizar una comparación entre las dos técnicas empleando la misma fuente UV), habiendo seleccionado una intensidad de emisión de  $75 \text{ mW/cm}^2$  para todos los ensayos. Para el análisis en el sistema ACRE, la cantidad de bandas de fibra de vidrio escogida es de 6 capas para un espesor del composite de 1,5 mm, mientras que para el composite de 3 mm de espesor se usan 12 capas de refuerzo.

Una de las vías para poder determinar el grado de curado es la relación entre la dureza superficial de la cara no expuesta y la dureza superficial máxima [88] (equivalente al

curado máximo) y determinar de esta manera un grado de curado relativo del material. Para la obtención de la dureza superficial se empleó un durómetro portátil Barcol que está recomendado para su uso en materiales compuestos. Para poder realizar la comparación de las dos técnicas primeramente se debe relacionar la resistencia eléctrica del material con las durezas superficiales (calibración) en el sistema ACRE. El procedimiento seguido en los ensayos de calibración es el siguiente: se han fabricado tres probetas de 1,5 mm de espesor para diferentes tiempos de exposición, midiendo en cada caso la dureza superficial de la cara no expuesta por la luz UV y obteniendo el valor de la resistencia eléctrica en cada uno. De este modo se pretende obtener una curva de calibración en la que se relaciona el valor de resistencia eléctrica con el grado de curado del material durante todo el proceso de curado.

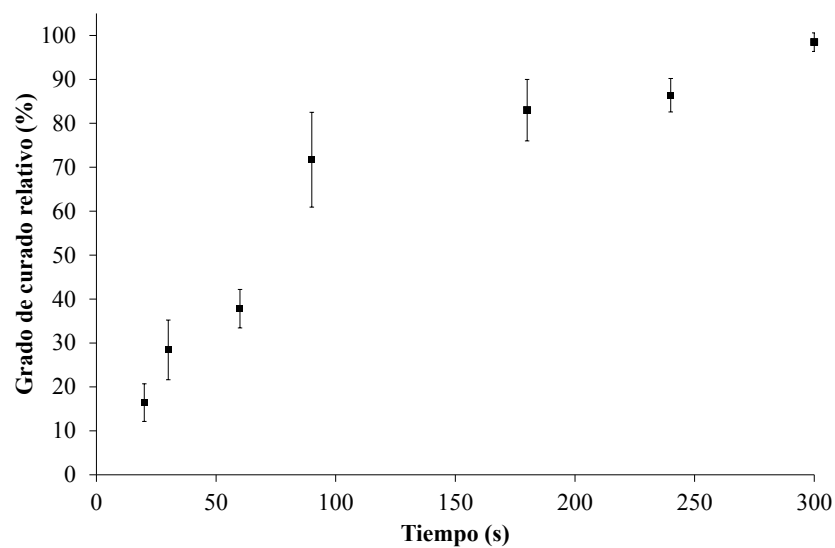
- Calibración del sensor eléctrico

Realizando diferentes medidas y comprobaciones, se observa que para el caso de las formulaciones analizadas, al mantener en ambas la misma resina, el empleo de los sistemas fotoiniciadores elegidos no varía el valor de resistencia y dureza equivalentes al curado máximo del material. El espesor de los composites analizados en la calibración del sensor es de 1,5 mm. La siguiente figura muestra un ejemplo del barrido de tiempos de exposición que se ha realizado para obtener los valores de resistencia eléctrica del material durante el proceso de curado (Figura 40). En un zoom aparecen los resultados de los tiempos de exposición más bajos para una mejor observación.

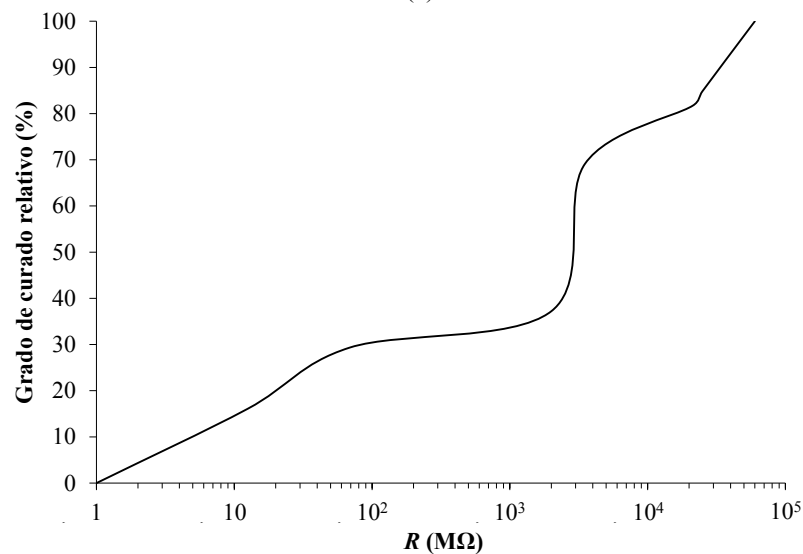


**Figura 40.** Ejemplos de monitorización, desde 20 s hasta 240 s de exposición.

Para cada probeta fabricada en los casos expuestos en la figura anterior, se han realizado mediciones de dureza superficial Barcol, de modo que puedan relacionarse más adelante con los valores de resistencia monitorizados. La Figura 41a muestra un ejemplo de los resultados de dureza relativos obtenidos para cada tiempo de exposición. Una vez realizados todos los ensayos se obtiene la curva de calibración del material analizado (Figura 41b). Se han relacionado los valores de dureza (grado de curado relativo) con el valor de la resistencia eléctrica del material durante el proceso de curado hasta alcanzar prácticamente el curado máximo. Esta curva se puede utilizar para controlar en tiempo real el curado del composite mediante el monitorizado de la resistencia eléctrica.



(a)



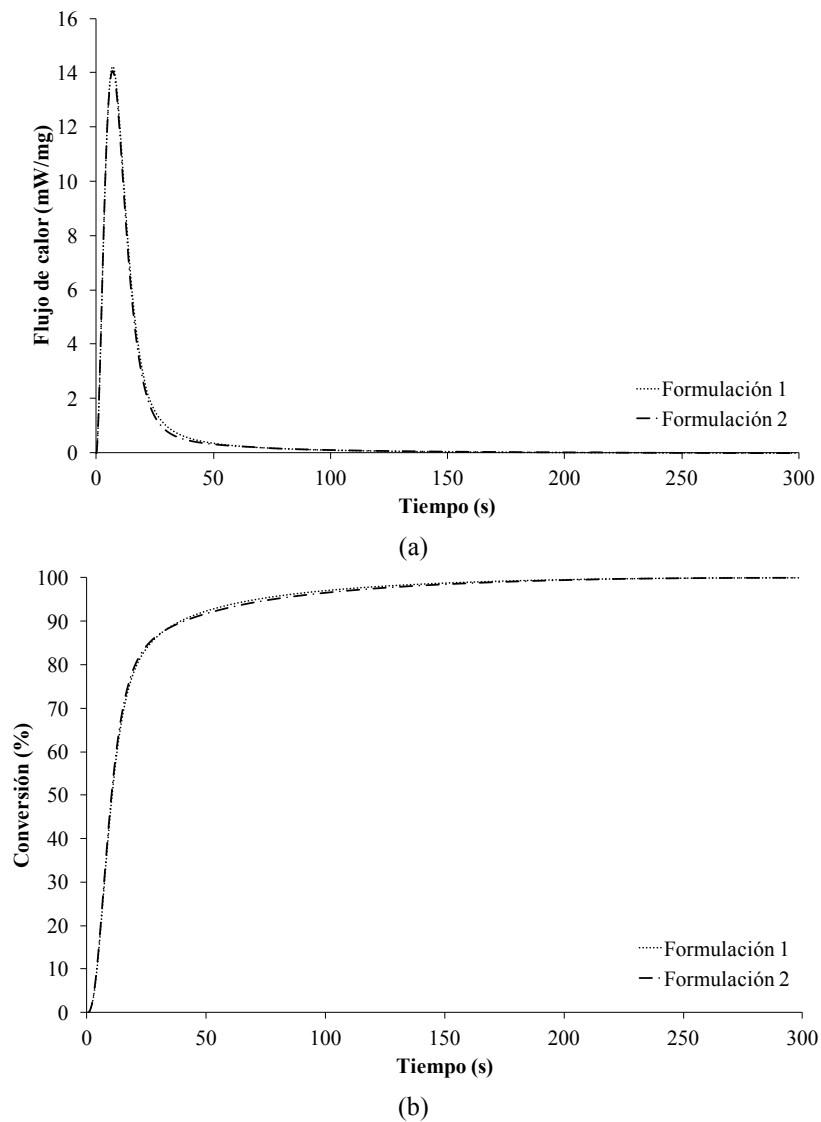
(b)

**Figura 41.** Grado de curado relativo en función del tiempo de exposición (a); curva de calibración (b).



- Comparación entre técnicas de monitorizado

Como demostración de si el comportamiento del monitorizado eléctrico frente a la técnica de foto-DSC para el análisis del curado UV es más representativo en materiales compuestos, se ha realizado una comparación de ambos sistemas fotoiniciadores detallados anteriormente. Se debe remarcar que se han utilizado las mismas condiciones de curado en ambos casos. En el caso del análisis foto-DSC, la cantidad de material está limitada entre 10-15 mg de resina. Como se puede observar en la siguiente figura, no existen apenas diferencias entre ambas formulaciones, obteniendo un nivel de curado muy similar.



**Figura 42.** Resultados del foto-DSC; (a) curvas de flujo de calor, y (b) curvas de conversión.

Por otro lado, el ensayo de monitorización eléctrica en este caso consiste en realizar una prueba de curado para un espesor de 3 mm (aumentando el espesor, se pretende magnificar el efecto del tipo de fotoiniciador) con ambas formulaciones en las mismas condiciones, de modo que puedan ser comparadas y observar el comportamiento de cada tipo de sistema fotoiniciador. En este caso (Figura 43), se observa como existen diferencias en el grado de curado entre ambas formulaciones. De hecho, se aprecia que el sistema fotoiniciador específico para el curado de materiales compuestos permite un grado de curado mayor, lo que no se observa en el análisis del foto-DSC.

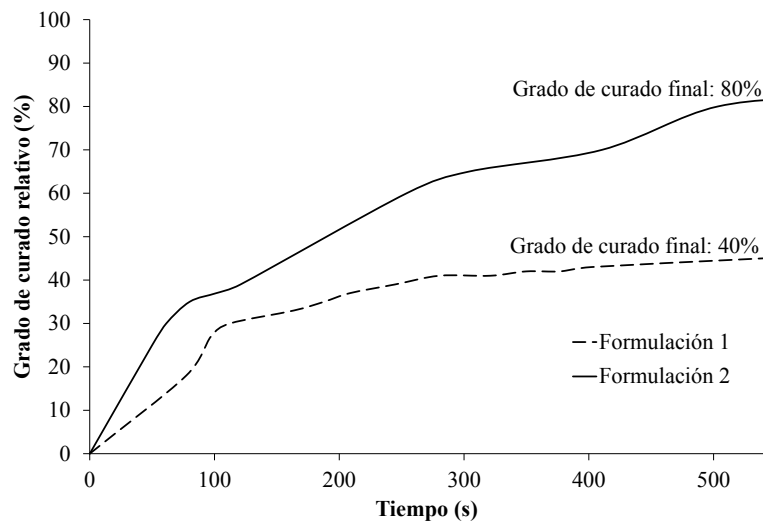


Figura 43. Resultados del monitorizado eléctrico para 3 mm de espesor.

Analizando las figuras anteriores se puede concluir que el sistema de monitorizado que mejor describe el curado para materiales compuestos es el monitorizado eléctrico, puesto que es sensible a parámetros tales como el sistema fotoiniciador, el espesor del composite, contenido en fibra, etc.; en cambio, el sistema foto-DSC, permite un análisis correcto en el caso de recubrimientos, barnices, etc., dónde el análisis sólo depende del curado de la resina, y no interfieren otros elementos como el refuerzo (o para definir entalpías de curado máximo de la resina). Sin embargo, la desviación presente en las medidas de dureza del material puede hacer que la precisión de la medición no sea suficiente en grados de curado bajos. Finalmente, y aunque el monitorizado de la resistencia eléctrica del material se presenta como una alternativa a la técnica de foto-DSC, debido a los diferentes períodos temporales del proyecto (el sistema ACRE fue desarrollado en paralelo al desarrollo de las formulaciones), el sistema foto-DSC ha sido empleado en sus fases iniciales.

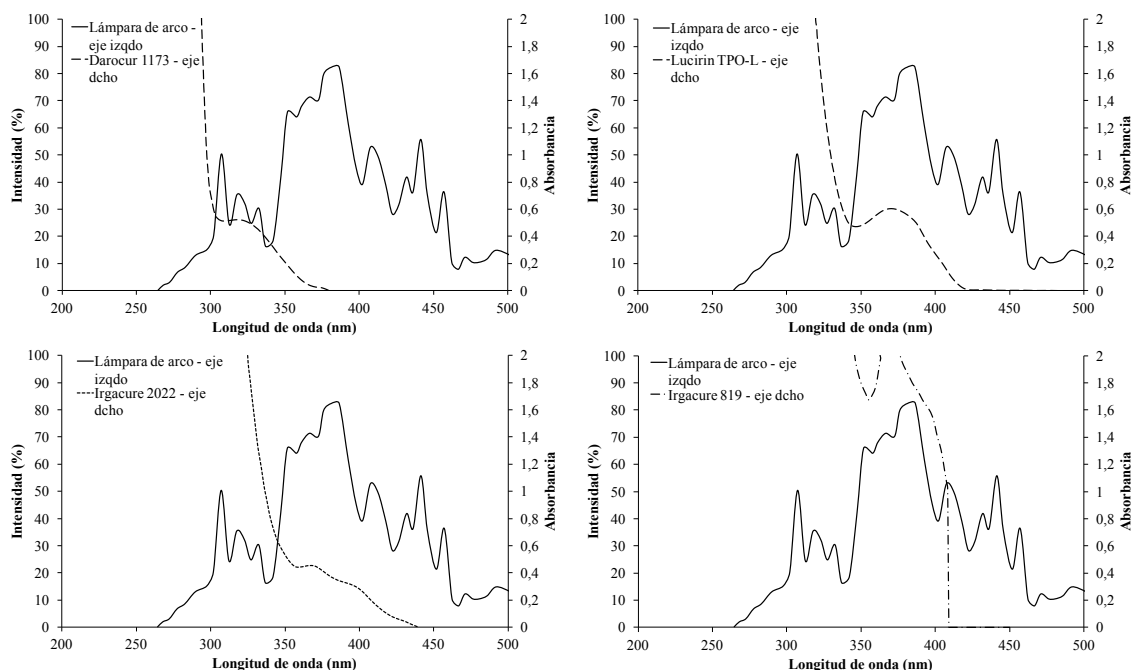
## 5.1.2 Formulación para lámpara de arco UV

Teniendo en cuenta el espectro de emisión de la lámpara de arco Dymax 2000 PC (apartado 4.3.1) y los espectros de emisión de los fotoiniciadores seleccionados, los elegidos para ser empleados con esta fuente son: Darocur 1173, Lucirin TPO-L, Irgacure 819 e Irgacure 2022. La siguiente tabla muestra el desglose de las diferentes formulaciones analizadas.

**Tabla 17.** Desglose del porcentaje de fotoiniciadores para la lámpara de arco.

Denominación	Darocur	Lucirin	Irgacure	Irgacure	Total
	1173	TPO-L	819	2022	
FPC-7621 NA - 1	3,6	0,25	0	0	3,85
FPC-7621 NA - 2	1,2	0,75	0	0	1,95
FPC-7621 NA - 0	2,4	0,5	0	0	2,9
FPC-7621 NA - 4	0	0	0	2	2

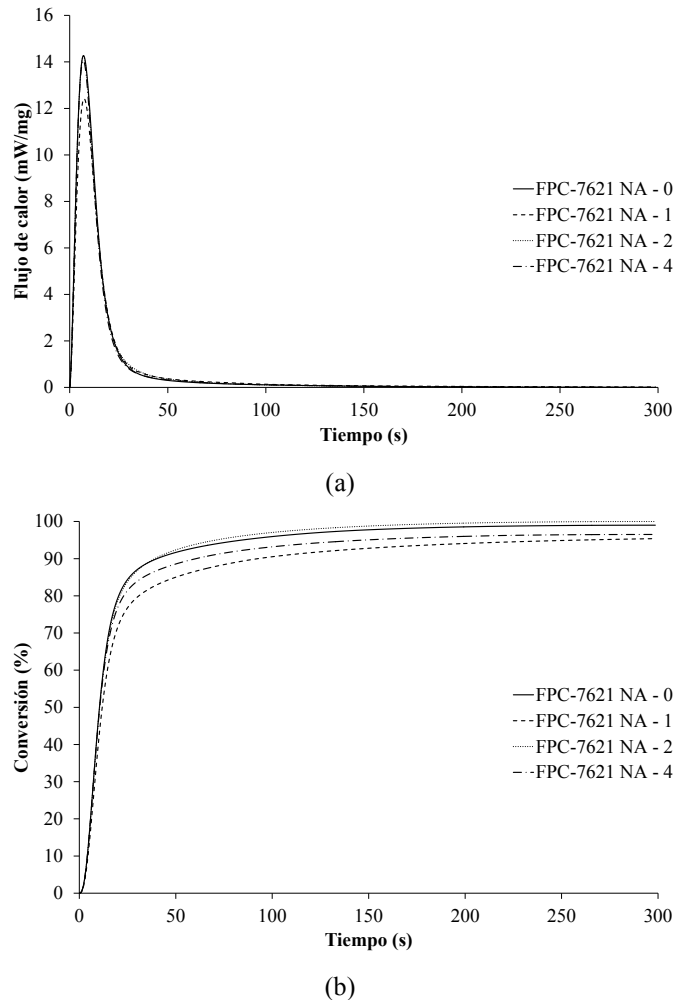
A continuación se muestra una comparación de los espectros de absorción de los fotoiniciadores y la lámpara de arco empleada.



**Figura 44.** Espectros de absorción de los fotoiniciadores para la lámpara de arco.

La técnica disponible para realizar la elección de las primeras formulaciones para la lámpara de arco es el foto-DSC junto con una validación de las propiedades mecánicas

resultantes (ya que el sistema ACRE se estaba desarrollando en paralelo). A continuación se muestra una figura en la que pueden observarse las curvas de flujo de calor y conversión de las formulaciones desarrolladas.



**Figura 45.** Análisis foto-DSC de las formulaciones desarrolladas.

Como se observa en la Figura 45, el grado de conversión de la formulación FPC-7621 NA - 1 está por debajo de las demás. Mientras, todas las demás ofrecen un resultado bastante parejo en este análisis, por lo que se seleccionan las formulaciones 0, 2 y 4 para ser empleadas en el proceso de pultrusión con el perfil rectangular de 75 mm de ancho (a una velocidad de 0,65 m/min). Como la técnica de foto-DSC no tiene en cuenta las condiciones reales en las que se realiza el curado del composite, se fabricaron perfiles con todas las formulaciones. De este modo, mediante la comparación de las propiedades mecánicas resultantes (flexión 3 puntos), se ha decidido cuál de las formulaciones desarrolladas es la más adecuada para este tipo de fuente.

La Tabla 18 muestra las propiedades físicas de los primeros perfiles fabricados mediante el proceso de pultrusión UV. La impregnación de las fibras ha sido satisfactoria para la velocidad de tiro utilizada (0,65 m/min), consiguiendo mojar correctamente todas las bandas introducidas en el molde. Las características físicas (densidad, contenido en fibra y porosidad) de los tres perfiles pultruidos son muy similares.

**Tabla 18.** Propiedades físicas de los perfiles de validación.

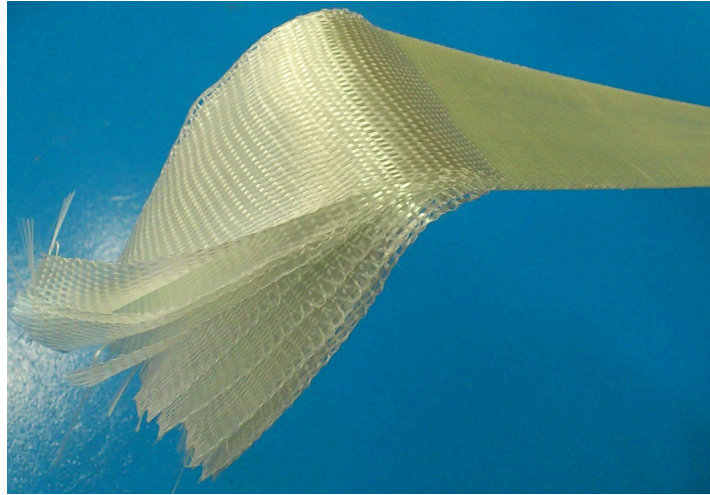
Denominación	Contenido en fibra (%vol.)	Contenido en vacíos (%vol.)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
FPC-7621 NA - 0	49,24 ± 0,19	5,3 ± 0,12	1,840 ± 0,004
FPC-7621 NA - 2	46,82 ± 0,04	8,75 ± 0,08	1,766 ± 0,001
FPC-7621 NA - 4	48,62 ± 0,11	7,37 ± 0,01	1,806 ± 0,002

De la caracterización a flexión (Tabla 19) se pueden extraer varias conclusiones. La primera es que en la dirección longitudinal no hay diferencias, lo que es lógico ya que todos los perfiles tienen similares contenidos en fibra y en esta dirección básicamente trabaja la fibra. Los resultados de flexión en dirección transversal, donde trabaja la matriz, las diferencias son pequeñas siendo la formulación FPC-7621 NA – 4 la que muestra mejores propiedades. Por tanto, es esta la formulación empleada para todos los composites fabricados con la lámpara de arco. La validez de los perfiles obtenidos por el nuevo proceso de pultrusión se puede evaluar comparando las propiedades con la norma UNE-EN 13706-3 para construcción civil. Se constata que los perfiles fabricados superan los valores mínimos requeridos por los estándares más exigentes (E23).

**Tabla 19.** Resultados de la caracterización a flexión.

Denominación	Transversal		Longitudinal	
	Tensión rotura (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	Tensión rotura (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)
FPC-7621 NA - 0	81,5 ± 8,5	2,37 ± 0,33		
FPC-7621 NA - 2	78,0 ± 2,3	2,9 ± 0,15	428 ± 26	22,7 ± 0,5
FPC-7621 NA - 4	99,0 ± 4,9	3,3 ± 0,18		
Referencia (E17) UNE-EN 13706-3	30	–	170	17
Referencia (E23) UNE-EN 13706-3	50	–	240	23

En cuanto al acabado superficial, se debe remarcar que no es equiparable al obtenido por la pultrusión tradicional. El realizar el curado fuera del molde conlleva el no poder copiar el acabado superficial del mismo, con lo que el acabado final del perfil no es equiparable a un perfil curado térmicamente en el interior del molde. La siguiente figura muestra uno de los primeros perfiles rectangulares fabricados, donde se puede observar el refuerzo empleado junto con el perfil.



**Figura 46.** Perfil rectangular de 75 mm de ancho.

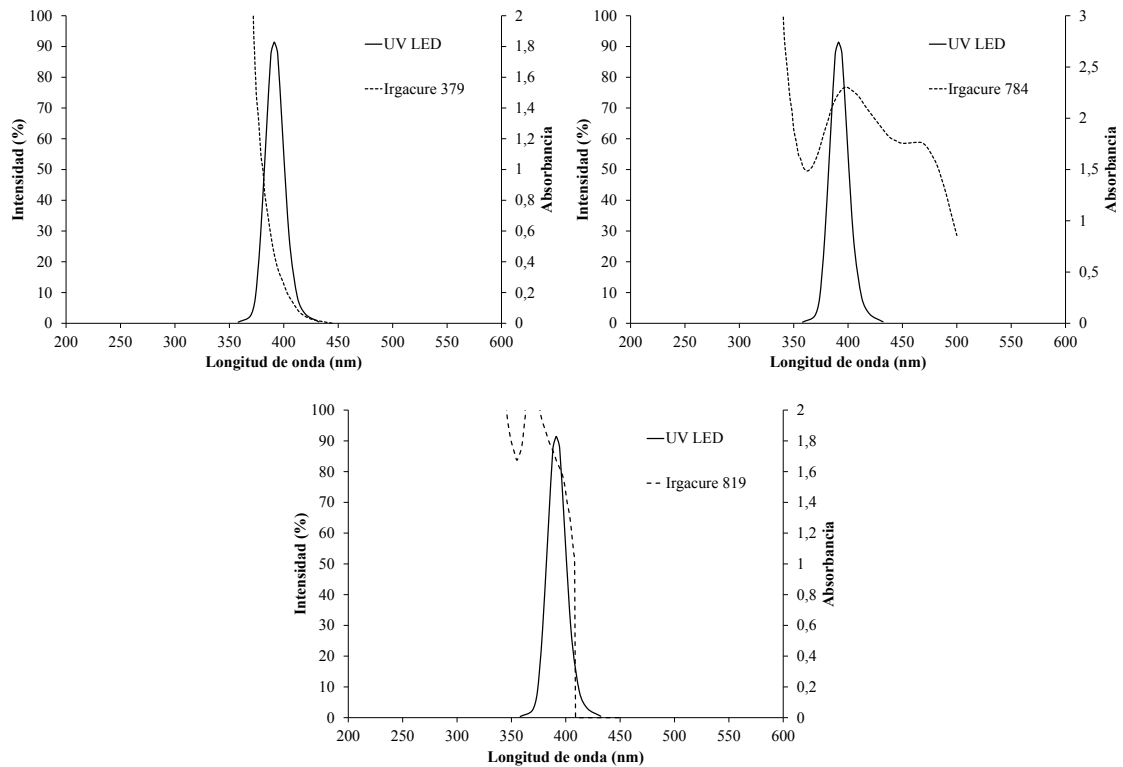
### 5.1.3 Formulación para UV LED

En base a las diferentes opciones del mercado y a los estudios realizados entorno a los fotoiniciadores para fuentes LED en bibliografía [81, 83], se han seleccionado y analizado los siguientes fotoiniciadores: Irgacure 819, Irgacure 379 e Irgacure 784. La tabla que se muestra a continuación presenta un listado de las diferentes combinaciones de los fotoiniciadores que se han empleado:

**Tabla 20.** Porcentajes de los fotoiniciadores de las formulaciones para UV LED.

Denominación	Fotoiniciador (%)			Total (%)
	Irgacure 819	Irgacure 379	Irgacure 784	
LED 1	0,4	2,4	-	2,8
LED 2	-	1,6	1,4	3,0
LED 3	0,6	2,0	-	2,6
LED 4	-	1,2	1,8	3,0
LED 5	0,4	1,2	-	1,6

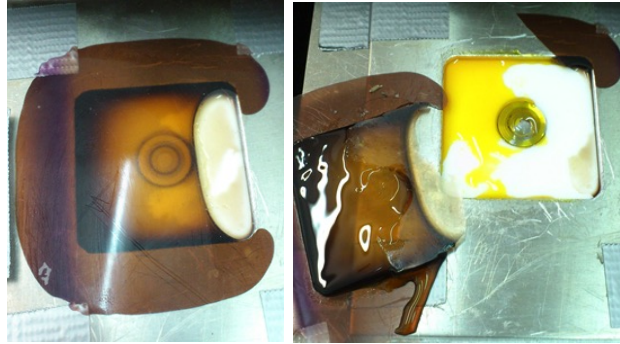
A continuación se muestran los espectros de absorción de los diferentes fotoiniciadores analizados en comparación con el espectro de emisión de la fuente UV LED.



**Figura 47.** Espectros de absorción de los fotoiniciadores para UV LED.

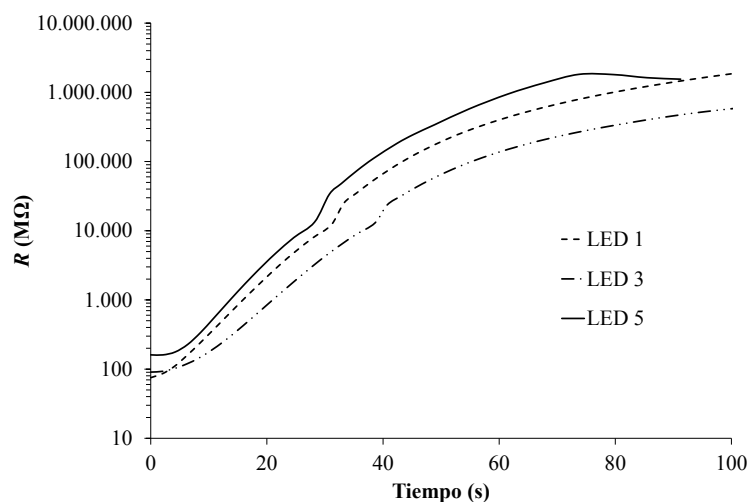
Para su análisis en el sistema ACRE (en este momento del proyecto ya se había terminado el desarrollo del sistema), se fabricaron probetas de resina fotoiniciada con las diferentes formulaciones de dimensiones 50 x 50 x 3 mm. De esta manera, se realizó una selección rápida de la resina que mejores características ofrece para posteriormente analizar su comportamiento en la fabricación de perfiles. Todas las probetas se han curado en las mismas condiciones con una intensidad de emisión de la fuente UV LED de  $1 \text{ W/cm}^2$  y se monitorizó la resistencia eléctrica durante el curado.

Durante la fabricación de las diferentes probetas se comprobó que el fotoiniciador Irgacure 784 no es apto para su aplicación en composites. Se comprobó que bajo la exposición a la luz UV, se produce un oscurecimiento del fotoiniciador, hasta tal punto que la superficie se vuelve opaca a la luz impidiendo que se pueda completar el curado en todo el espesor. Por ello, se decidió descartar este fotoiniciador ya que no permitiría el curado de grandes espesores. La Figura 48 muestra este efecto.



**Figura 48.** Efecto de oscurecimiento con el fotoiniciador Irgacure 784.

Habiendo descartado las formulaciones con presencia del fotoiniciador Irgacure 784, la Figura 49 muestra los resultados del monitorizado de la resistencia eléctrica de las diferentes formulaciones analizadas. Se observa que todas las formulaciones tienen el mismo patrón de comportamiento (se debe comentar que la temperatura medida en todas las probetas es muy similar). De todos modos, se observa que la formulación LED 5 presenta una pendiente mayor en la curva de resistencia eléctrica, lo que se traduce en un menor tiempo de curado necesario. No se encontraron diferencias significativas en cuanto a las durezas superficiales de las diferentes probetas, con lo que puede concluirse que todas las probetas alcanzaron un grado de curado similar después del ensayo. De todos modos, analizando los valores de resistencia, se observa que la formulación LED 3 requiere de más tiempo de curado. Con lo que se decide que el sistema fotoiniciador más adecuado para seguir trabajando con la fuente LED es el denominado LED 5.



**Figura 49.** Análisis de la resistencia eléctrica de las formulaciones estudiadas.



## 5.2 COMPARACIÓN LÁMPARA DE ARCO UV Y FUENTE UV LED

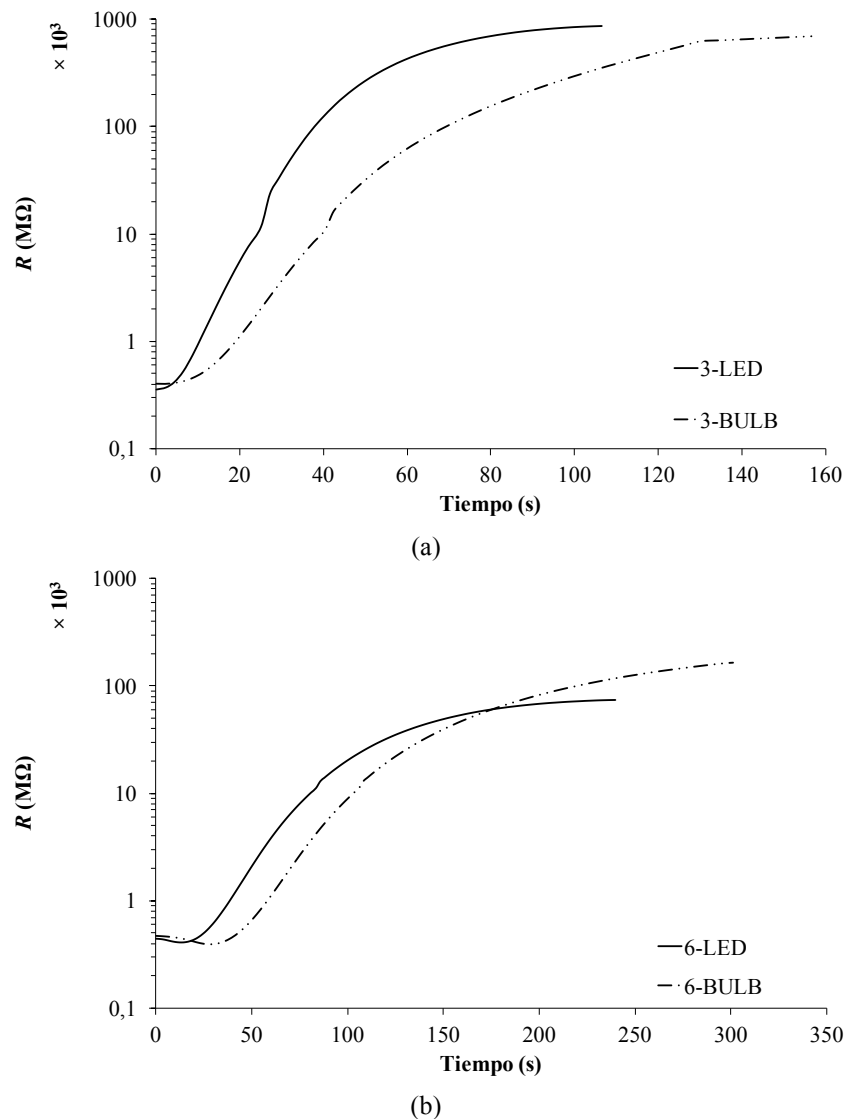
Una vez seleccionados los fotoiniciadores empleados en cada formulación para cada fuente UV, se ha analizado el proceso de curado con las fuentes UV disponibles. Así, se pueden comparar aspectos como la capacidad de penetración de cada fuente, con el objetivo de obtener información importante a la hora analizar los resultados de pultrusión. Para ello, se han fabricado composites de 3 y 6 mm de espesor con ambas fuentes de luz en el sistema ACRE (en las mismas condiciones de curado), midiendo la resistencia eléctrica del material durante el proceso de curado. La siguiente tabla recoge una descripción de las probetas fabricadas mediante contacto a mano.

**Tabla 21.** Probetas fabricadas para la comparación de las fuentes UV.

Probeta	Número de capas	Espesor (mm)	Fuente UV	Intensidad de emisión (W/cm <sup>2</sup> )
3-LED	12	3,00 ± 0,03	LED	1
6-LED	24	5,94 ± 0,01	LED	1
3-BULB	12	3,04 ± 0,02	Lamp. de arco	1
6-BULB	24	5,92 ± 0,02	Lamp. de arco	1

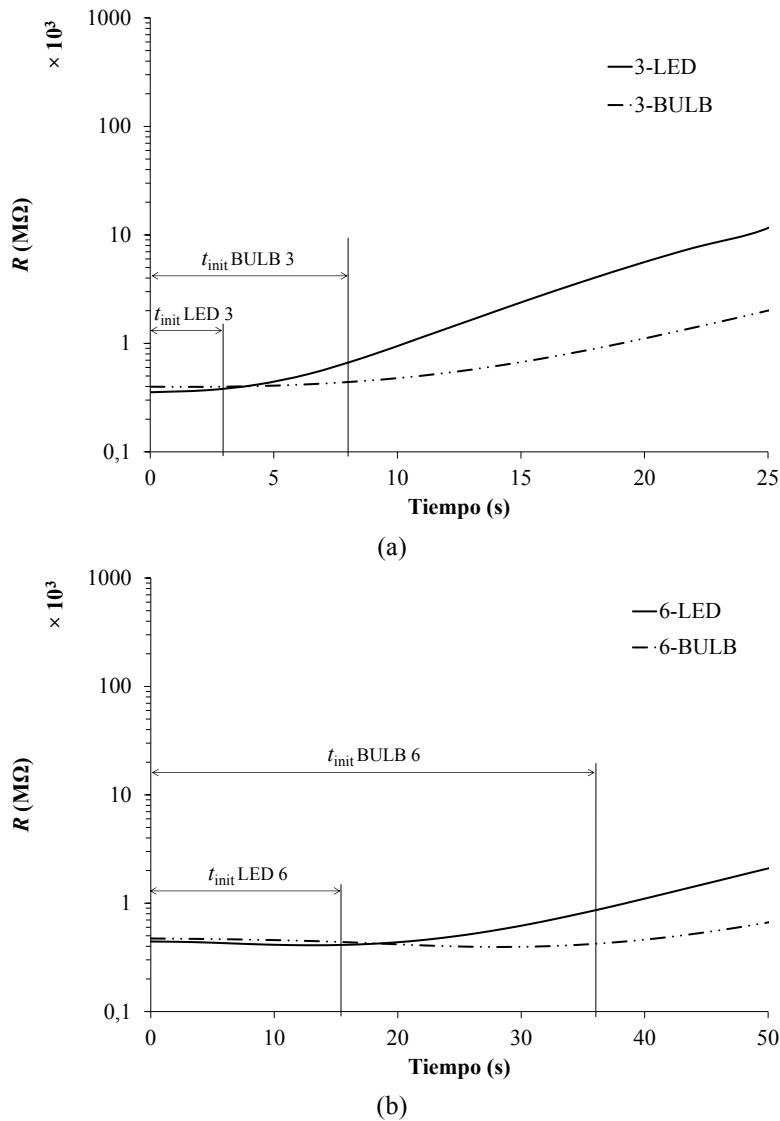
En primer lugar, analizando los resultados obtenidos durante el monitorizado de la resistencia eléctrica del material para las probetas de 3 mm de espesor (en la Figura 50a se muestran dos curvas representativas) se observa que el tiempo necesario para converger en un valor de resistencia constante es menor para el caso de la fuente UV LED. Este hecho va unido al final de la reacción de curado, con lo que se deduce que la fuente UV LED requiere en torno a un 50% menos de tiempo de curado en las mismas condiciones para un grado de curado similar. Para el caso del espesor de 6 mm (Figura 50b) se observa el mismo patrón de comportamiento, siendo la fuente UV LED la que menos tiempo de curado necesita, alrededor de un 30% menos.

Estos resultados demuestran que en las mismas condiciones de curado, la fuente UV LED tiene mayor capacidad de penetración que la lámpara de arco, penetrando todo el espesor del composite en menor tiempo, y en consecuencia, reduciendo el tiempo de curado total.



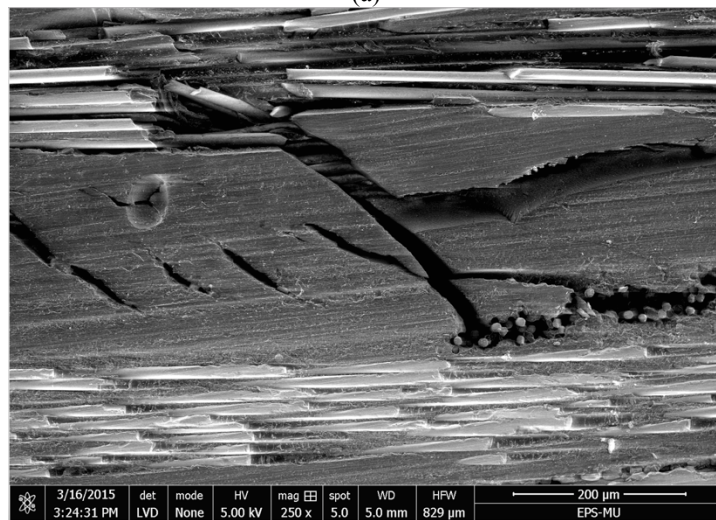
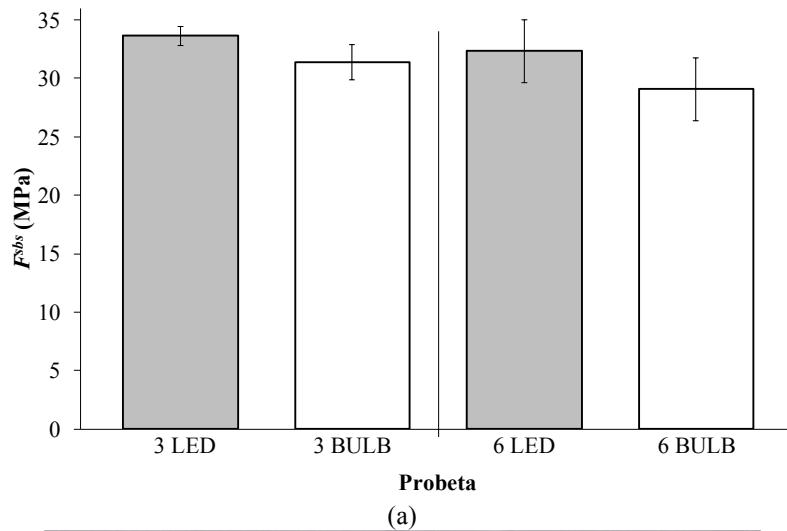
**Figura 50.** Evolución de la resistencia eléctrica – 3 mm (a) y 6 mm (b) de espesor.

Realizando un zoom de los primeros segundos de curado tanto de las probetas de 3 mm de espesor (Figura 51a) como para las de 6 mm (Figura 51b), se puede realizar un análisis más exhaustivo de la capacidad de penetración de cada fuente UV. Se debe recordar que en el sistema ACRE la medición de la resistencia eléctrica se realiza en la cara no expuesta. Por tanto, si se analiza el tiempo transcurrido entre el inicio del proceso de curado y el momento en el que la resistencia eléctrica del material empieza a aumentar debido al curado ( $t_{init}$ ), se observa cómo la fuente LED requiere menos tiempo para penetrar hasta la cara no expuesta. Mientras que la lámpara de arco necesita unos 8 s para que el frente de curado llegue a la cara no expuesta, la fuente LED únicamente necesita unos 3 s para el caso de 3 mm de espesor. Esta diferencia se ve aumentada en el caso de 6 mm de espesor, donde la fuente LED requiere unos 15 s mientras que la lámpara de arco requiere más de 35 s.



**Figura 51.** Zoom de la evolución de la resistencia eléctrica – 3 mm (a) y 6 mm (b) de espesor.

Por otro lado, todas las probetas fabricadas se han ensayado a flexión en viga corta (ILSS). Como el grado de curado de todas las probetas es similar, se puede determinar si el proceso de curado influye en las propiedades mecánicas resultantes. Analizando la Figura 52a, se observa que no existen grandes diferencias entre ellas (todas las probetas muestran rotura interlaminar como se muestra en la Figura 52b). De todos modos, las probetas fabricadas con la fuente UV LED presentan propiedades interlaminares algo superiores, siendo algo más notorio para el caso de 6 mm. Esto puede ser achacable al hecho de que la capacidad de penetración de la lámpara de arco es limitada, con lo que el grado de curado puede variar significativamente entre la cara expuesta y no expuesta durante el proceso de curado, con lo que pueden inducirse mayores tensiones internas. Este hecho ha de analizarse en trabajos posteriores.

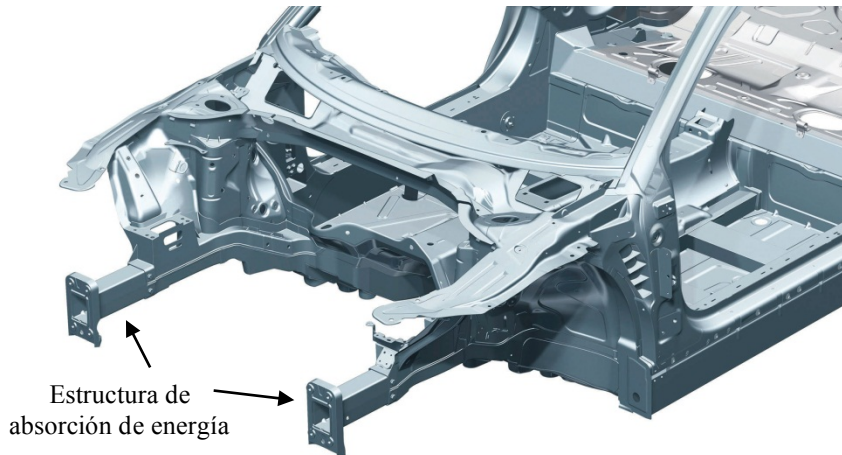


(b)  
**Figura 52.** Propiedades interlaminares resultantes de la comparación de fuentes UV (a); ejemplo de rotura interlaminar (b).

### 5.3 FABRICACIÓN DE PERFILES PARA ESTRUCTURAS DE ABSORCIÓN DE ENERGÍA EN AUTOMOCIÓN

Con el objetivo de acercar el proceso a una aplicación real se decidió trabajar en la fabricación de estructuras de impacto de automóviles mediante pultrusión. Como se analiza en el apartado 2.12 los perfiles de pultrusión presentan buenas características de absorción de energía en situaciones de impacto. Además no se deben olvidar las ventajas que ofrece la pultrusión mediante curado UV fuera del molde hilera, especialmente la reducción de costes, el aumento de la productividad y la posibilidad de fabricar perfiles no-rectilíneos. Es por ello que la combinación de la pultrusión y el curado UV es un avance que puede ayudar a promover el uso de los composites en la

industria de la automoción, especialmente en la fabricación de estructuras para la absorción de energía en situaciones de impacto. Por tanto, se decidió que el perfil objetivo del estudio fuera un perfil semi-hexagonal (Figura 34) que puede ser empleado para la fabricación de este tipo de estructuras de impacto (Figura 53).



**Figura 53.** Detalle estructura impacto del Audi TT.

A continuación se describen los parámetros de procesado que se han analizado. La fabricación del perfil se ha realizado tanto con la lámpara de arco (referencia) como con el sistema de curado UV LED, con el objetivo de obtener los límites de procesado con cada una de las fuentes. Las condiciones de procesado se describen a continuación:

- Sistemas fotoiniciadores y fuentes UV empleadas:
  - o UV LED: sistema fotoiniciador LED 5.
  - o Lámpara arco : FPC 7621 NA 4.
- Refuerzo: 8 bandas de vidrio de 300 g/m<sup>2</sup>.
- Velocidades de tiro:
  - o 0,65 m/min.
  - o 1,3 m/min.
  - o 1,95 m/min.
  - o 2,6 m/min.
- Intensidades emisión:
  - o 1 W/cm<sup>2</sup> – lámpara de arco (ventana de emisión de 200 mm x 200 mm).
  - o 8 W/cm<sup>2</sup> – Fuente UV LED (ventana de emisión de 75 mm x 50 mm).
- Impregnación en baño abierto.

## 5.3.1 Análisis de la fuerza de tiro

El primer parámetro analizado durante el proceso de pultrusión UV es la fuerza de tiro en el molde hilera. A continuación se muestran unas curvas representativas referidas a la fuerza ejercida por el perfil semi-hexagonal en el molde en función del tiempo para las diferentes velocidades analizadas (Figura 54 a y b). Debe recordarse que la captación de la fuerza no depende del tipo de fuente UV empleada ya que el curado se da fuera del molde hilera. Como se demuestra en estas figuras, la fuerza de tiro referida al molde registrada es muy inferior a lo que una pultrusión tradicional se refiere. Como se esperaba, según va aumentando la velocidad de tiro, la fuerza resultante va en aumento. A una velocidad de 0,65 m/min la fuerza máxima captada está en torno a 80 N, siendo la máxima de unos 160-180 N cuando la velocidad es el cuádruple (2,6 m/min).

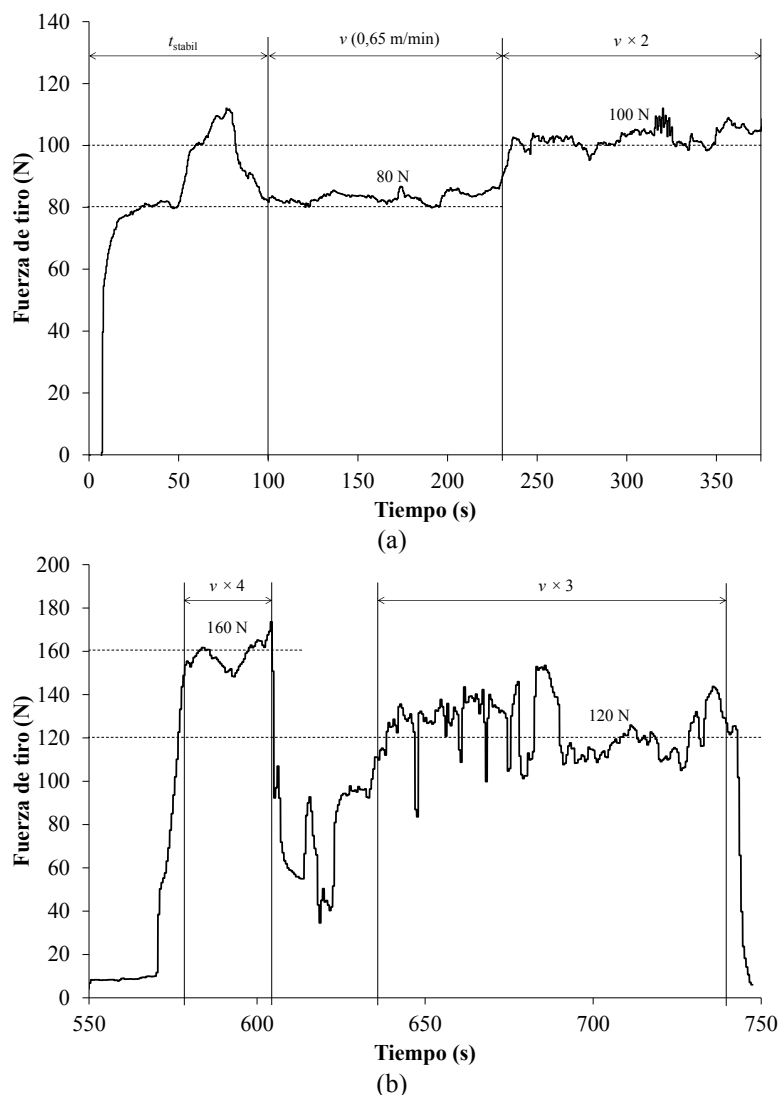


Figura 54. Captación de fuerza: hasta 1,95 m/min (a) y hasta 2,6 m/min (b).

Por otro lado, la predicción de la fuerza de tiro es clave a la hora de dimensionar los sistemas de tiro dependiendo del tipo de perfil a pultruir. Por ello, se ha realizado un estudio preliminar de la fuerza de tiro en el molde hilera en la pultrusión mediante curado UV fuera del molde hilera.

Uno de los factores que se deben determinar en el cálculo presentado a continuación es la permeabilidad del refuerzo empleado. Durante la fecha de redacción de este trabajo se está desarrollando en el grupo de investigación un utillaje que permitirá medir la permeabilidad de diferentes tejidos. Dado que aún no está operativo, se decidió establecer una permeabilidad teórica basada en bibliografía que permitiera realizar un cálculo preliminar de la fuerza de tiro. Analizando la banda de vidrio, se observa que las fibras transversales pueden inducir errores en la determinación de la permeabilidad del refuerzo, con lo que se decidió que la opción más adecuada es el empleo de *roving* con el objetivo de minimizar el error experimental. Por tanto, el molde utilizado para realizar la predicción de la fuerza de tiro es el de sección cuadrada de  $10 \times 2 \text{ mm}^2$ , ya que era el diseñado para usar *roving* como refuerzo.

Analizando los efectos presentes en el proceso de pultrusión tradicional, la fuerza de tiro, puede ser descompuesta en cuatro efectos principales, como se ha corroborado en literatura [143-149].

$$F_{\text{tiro}} = F_{\text{impreg}} + F_{\text{bulk}} + F_{\text{visc}} + F_{\text{fric}} \quad (5.1)$$

donde,

$F_{\text{tiro}}$  : se refiere a la fuerza de tiro global.

$F_{\text{impreg}}$  : se refiere a la fuerza relacionada con el proceso de impregnación y de formación de la preforma (despreciable en comparación con los otros efectos).

$F_{\text{bulk}}$  : se refiere a la fuerza de compactación normal a la superficie de entrada del molde, relacionada con la compresión del refuerzo.

$F_{\text{visc}}$  : se refiere a la fuerza viscosa generada entre la entrada del molde y el punto de gelificación (es la contribución con más relevancia).

$F_{\text{fric}}$  : se refiere a la fricción entre el perfil completamente curado y el molde.

Una vez conocidos los diferentes parámetros que componen la fuerza de tiro para la pultrusión tradicional, se debe reacondicionar la ecuación 5.1 para el caso de la pultrusión fuera del molde hilera. Ya que en este caso el curado del perfil se realiza fuera del molde, no existe fuerza de fricción alguna ( $F_{\text{fric}}$ ). Por otro lado, la fuerza referida al proceso de impregnación y de formación de la preforma ( $F_{\text{impreg}}$ ) será despreciada del mismo modo que en la pultrusión tradicional. Es cierto que en la pultrusión tradicional el peso de la fuerza  $F_{\text{impreg}}$  en la fuerza de tiro total es muy pequeño; en cambio, el peso que puede tener esta componente en la fuerza de tiro en la pultrusión con curado fuera del molde hilera es mayor, ya que las fuerzas resultantes en el molde son mucho más pequeñas. De todos modos, además de que el objetivo es el de analizar las fuerzas de tiro en el molde, y además la componente  $F_{\text{impreg}}$  no varía entre la pultrusión tradicional y la de curado fuera del molde hilera, se decide obviar su efecto. Por tanto, la fuerza de tiro correspondiente al molde hilera en la pultrusión mediante curado UV fuera del molde se desglosa de la siguiente manera:

$$F_{\text{tiro-molde}} = F_{\text{bulk}} + F_{\text{visc}} \quad (5.2)$$

- Cálculo de  $F_{\text{bulk}}$

La componente  $F_{\text{bulk}}$  está directamente relacionada con el aumento de presión en la zona inicial del molde (zona achaflanada en este caso). La fuerza resultante actúa en la dirección normal a la superficie de entrada del molde. La componente  $F_{\text{bulk}}$  se define mediante la siguiente ecuación [144]:

$$F_{\text{bulk}} = \iint_{A_1} P \sin \vartheta dA_1 \quad (5.3)$$

donde,

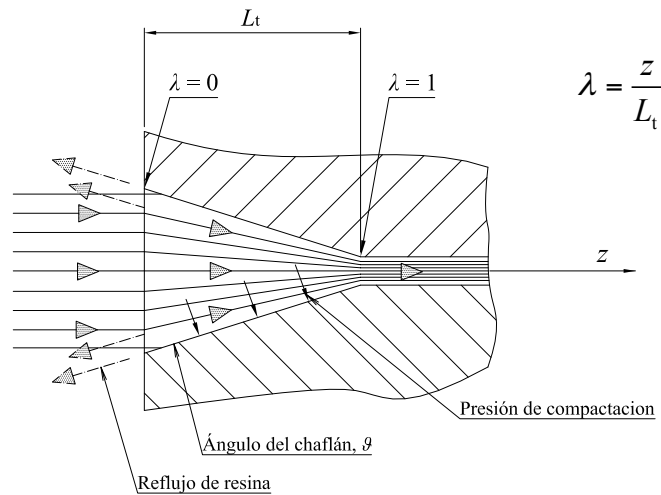
$P$  : presión a lo largo del chaflán.

$\vartheta$  : ángulo del chaflán.

$A_1$  : superficie de entrada del molde.

Para el cálculo de la componente  $F_{\text{bulk}}$  se define el sistema representado en la siguiente figura, referido al molde de pultrusión (el eje  $z$  coincide con la dirección de tiro).





**Figura 55.** Esquema de la entrada del molde.

A continuación se muestran las hipótesis y los datos de partida para el cálculo de la componente  $F_{\text{bulk}}$ .

- Hipótesis iniciales:
  - Fluido Newtoniano.
  - Se supone que el reflujo de resina en el final del chaflán ( $\lambda = 1$ ) es nulo.
  - Las fibras llegan completamente impregnadas y con exceso de resina del sistema de impregnación previo al molde.
  - Se supone que la porosidad es nula.
- Datos iniciales:
  - Radio de la fibra:  $24 \mu\text{m}$ .
  - TEX *roving*: 4800.
  - Densidad de la fibra de vidrio:  $2,58 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ .

El siguiente paso para el cálculo de  $F_{\text{bulk}}$  es la determinación de la presión en la entrada del molde. Para el cálculo de la presión a lo largo del chaflán se define la siguiente relación de caudales [147]:

$$Q_T = Q_A - Q_R \quad (5.4)$$

donde,

$Q_T$ : flujo neto.

$Q_A$ : flujo de resina arrastrada por las fibras.

$Q_R$ : reflujo del exceso de resina.

Dividiendo la ecuación 5.4 por el término  $A(\lambda)$ :

$$\frac{Q_T}{A(\lambda)} = \frac{Q_A}{A(\lambda)} - \frac{Q_R}{A(\lambda)} \quad (5.5)$$

donde,  $A(\lambda)$ : área de la sección en cualquier posición  $\lambda$ .

Definiendo cada término de la ecuación 5.5:

$$\frac{Q_T}{A(\lambda)} = \frac{v_z A^1 (1 - V_r^1)}{A(\lambda)} \quad (5.6)$$

donde,

$V_r^1$ : volumen de fibra en la posición  $\lambda = 1$ .

$A^1$ : área de la sección en la posición  $\lambda = 1$ .

$v_z$ : velocidad de tiro.

$$\frac{Q_A}{A(\lambda)} = \frac{v_z A(\lambda)(1 - V_r(\lambda))}{A(\lambda)} = v_z (1 - V_r(\lambda)) \quad (5.7)$$

$$\frac{Q_R}{A(\lambda)} = [v_z]_{\text{reflujo}} \quad (5.8)$$

donde,

$V_r(\lambda)$ : volumen de fibra en cualquier posición  $\lambda$ .

$[v_z]_{\text{reflujo}}$ : velocidad del reflujo en el eje z.

Juntando las ecuaciones 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se obtiene:

$$\frac{A^1}{A(\lambda)} v_z (1 - V_r^1) = v_z (1 - V_r(\lambda)) - [v_z]_{\text{reflujo}} \quad (5.9)$$

La velocidad del reflujo en el eje z puede ser calculada mediante la Ley de Darcy para una dimensión:

$$[v_z]_{\text{reflujo}} = -\frac{k}{\eta} \frac{dP}{dz} \quad (5.10)$$

donde,

$k$  : permeabilidad en la dirección del eje  $z$ .

$\eta$  : viscosidad de la resina.

Considerando que el número de fibras se mantiene constante a lo largo del molde, se cumple la siguiente relación:

$$V_r(\lambda)A(\lambda) = V_r^1 A^1 \quad (5.11)$$

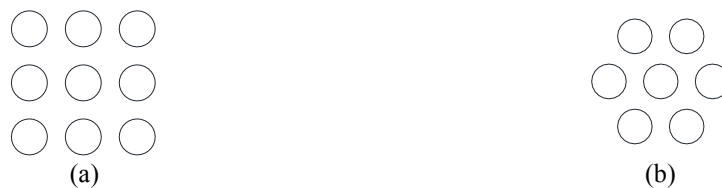
Por lo tanto, juntando las ecuaciones 5.9, 5.10 y 5.11:

$$\frac{V_r(\lambda)}{V_r^1} v_z (1 - V_r^1) = v_z (1 - V_r(\lambda)) - \frac{k}{\eta} \frac{dP}{dz} \quad (5.12)$$

Desarrollando la ecuación 5.12 se llega a:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{\eta}{k} v_z \left[ \frac{V_r(\lambda)}{V_r^1} - 1 \right] \quad (5.13)$$

Analizando esta última expresión se observa que conociendo la permeabilidad del refuerzo, se puede determinar la presión a lo largo del molde, y de esta manera, la componente de fuerza  $F_{\text{bulk}}$ . La determinación de la permeabilidad del material se realiza en base al modelo analítico desarrollado por Gebart [150], habiendo demostrado una buena correlación con diferentes estudios experimentales llevados a cabo por diferentes autores [151, 152]. Este modelo predice la permeabilidad de manojos de fibra, simulando un flujo en dos dimensiones de un fluido Newtoniano, ya sea paralelo o perpendicular a las fibras unidireccionales. Se definen dos tipos de distribución de las fibras (cuadrática y hexagonal) como se muestra en la siguiente figura.



**Figura 56.** Sección transversal de la distribución idealizada de fibras unidireccionales: (a) cuadrática; (b) hexagonal.

Las dos permeabilidades resultantes de cada una de las distribuciones (paralela y perpendicular a las fibras) se muestran en las siguientes ecuaciones:

$$k = \frac{8R_f^2(1-V_r)^3}{C_1V_r^2} \quad (5.14)$$

$$k_{\perp} = C_2 \left( \sqrt{\frac{V_{r_{\max}}}{V_r}} - 1 \right)^{\frac{5}{2}} R_f^2 \quad (5.15)$$

donde,

$k$  : permeabilidad para un flujo paralelo a las fibras.

$k_{\perp}$  : permeabilidad para un flujo perpendicular a las fibras.

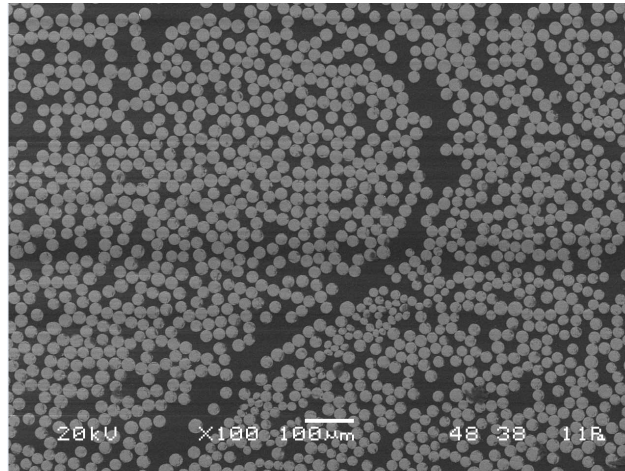
$R_f$  : radio de la fibra.

$C_1$  : constante dependiente de la distribución de las fibras, siendo 57 para la distribución cuadrática y 53 en el caso de la hexagonal.

$C_2$  : constante dependiente de la distribución de las fibras, siendo  $\frac{16}{9\pi\sqrt{2}}$  para la distribución cuadrática y  $\frac{16}{9\pi\sqrt{6}}$  53 en el caso de la hexagonal.

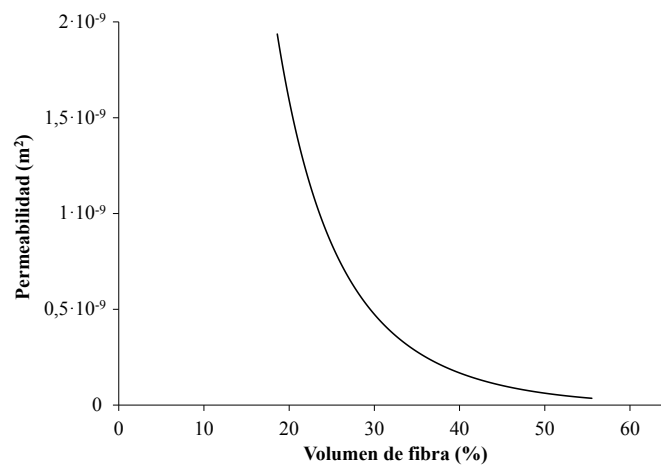
$V_{r_{\max}}$  : volumen de fibra máximo alcanzable en cada distribución, siendo  $\frac{\pi}{4}$  para la distribución cuadrática y  $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$  53 en el caso de la hexagonal.

El siguiente paso trata de determinar el tipo de distribución predominante en los perfiles fabricados. Para ello, se utiliza la siguiente imagen obtenida mediante microscopia electrónica. Si se analiza la distribución de la fibra, no se observa ninguna disposición dominante de forma clara. Esto es, tanto la disposición cuadrática como la hexagonal están repartidas de igual manera por todo el espesor del perfil. En consecuencia, para el cálculo teórico de la permeabilidad del *roving*, se decidió definir la distribución de las fibras como una proporción 50/50 de las dos anteriores.



**Figura 57.** Detalle de la distribución de las fibras (SEM).

Una vez definido el tipo de distribución de las fibras, se puede graficar la permeabilidad teórica del *roving* en función del volumen de fibra Figura 58.



**Figura 58.** Permeabilidad teórica del *roving*.

- Cálculo de  $F_{\text{visc}}$

La fuerza viscosa presente en el molde de pultrusión tradicional es resultado del esfuerzo cortante entre la fina capa de resina líquida que queda entre las fibras y el molde, antes de la gelificación de la misma [144]. Asumiendo un flujo de Couette plano [147], y suponiendo la velocidad de tiro constante, la componente  $F_{\text{visc}}$  se definiría de la siguiente manera:

$$F_{\text{visc}} = \frac{v_z}{\gamma} \iint_{A_2} \eta(\alpha, T) dA_2 \quad (5.16)$$

donde,

$\gamma$  : espesor de la capa de resina líquida entre las fibras y el molde.

$\eta$  : viscosidad de la resina en función del grado de curado ( $\alpha$ ) y la temperatura ( $T$ ).

$A_2$  : superficie de la zona recta del molde posterior al chaflán de entrada antes de la gelificación de la resina.

Siendo la principal diferencia entre la pultrusión tradicional y la pultrusión mediante curado fuera del molde hilera que el curado de la resina se da fuera del molde, la expresión 4.31 debe ser adaptada. Ya que el curado no se da dentro del molde, la reacción es iniciada mediante radiación ultravioleta y la temperatura se mantiene constante (al menos en este estudio), no hay curado a lo largo de todo el molde. Por ello, y suponiendo un fluido Newtoniano, la viscosidad se mantiene constante en todo el molde, con lo que se obtiene una nueva expresión adaptada para la componente  $F_{\text{visc}}$ .

$$F_{\text{visc}} = \frac{v_z}{\gamma} \eta \iint_{A_2} dA_2 \quad (5.17)$$

En literatura pueden encontrarse diversos trabajos para la definición del espesor de resina líquida entre las fibras y el molde [147, 148]. Estos trabajos estiman el espesor de resina basándose principalmente en el tipo de distribución de las fibras, el radio de las fibras, el porcentaje de fibra o la permeabilidad. En este estudio se decidió determinar el espesor de resina como la distancia entre fibras en una distribución hexagonal por ser el caso más desfavorable [147].

$$\gamma = 2R_f \left( \sqrt{\frac{\pi}{2V_f \sqrt{3}}} - 1 \right) \quad (5.18)$$

Con lo que la expresión para la componente  $F_{\text{visc}}$  quedaría de la siguiente manera:

$$F_{\text{visc}} = \frac{v_z}{2R_f \left( \sqrt{\frac{\pi}{2V_f \sqrt{3}}} - 1 \right)} \eta \iint_{A_2} dA_2 \quad (5.19)$$

- Comparación resultados teóricos y experimentales

Con el objetivo de realizar una verificación del modelo de predicción de fuerzas desarrollado se han fabricado perfiles rectilíneos de  $10 \times 2 \text{ mm}^2$  de sección con cuatro velocidades de fabricación diferentes (0,65 m/min, 1,3 m/min, 1,95 m/min y 2,6 m/min). De esta manera, realizando los pertinentes cálculos con el modelo de predicción de fuerza que se ha desarrollado, se pueden comparar los resultados preliminares y los teóricos obtenidos. La Figura 59 muestra un desglose de la fuerza de tiro en función de la velocidad de tiro. En ella se aprecia que la componente con mayor influencia en la fuerza total es la relacionada con la compactación del perfil ( $F_{\text{bulk}}$ ).

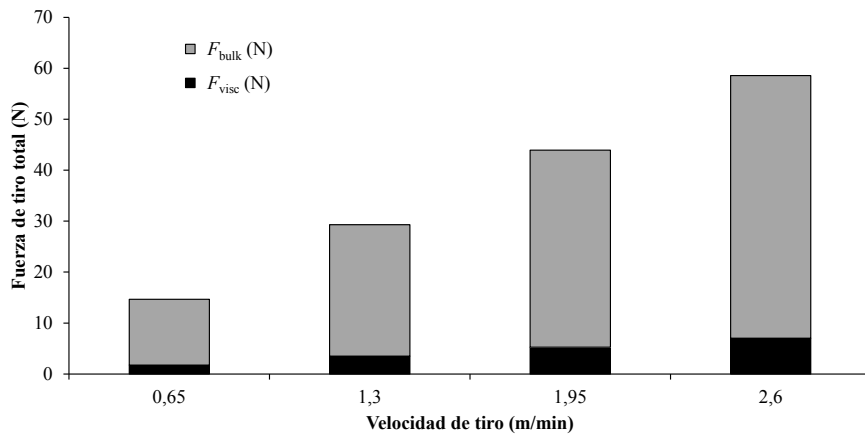


Figura 59. Evolución de  $F_{\text{visc}}$  y  $F_{\text{bulk}}$  en función de la velocidad de tiro.

A continuación se muestra la Figura 60, como comparación entre los resultados de fuerza de tiro experimentales y la predicción del modelo teórico. Se observa una buena correlación entre los datos teóricos y los experimentales, corroborando que aun en fase preliminar, el modelo se ajusta con precisión a las fuerzas medidas experimentalmente.

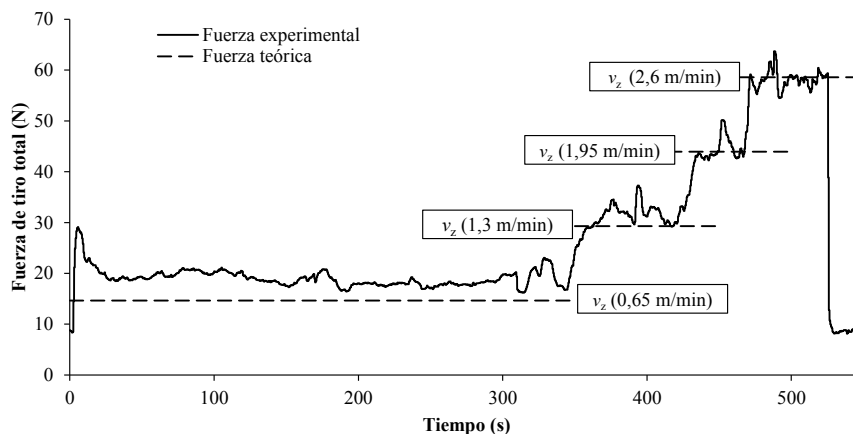


Figura 60. Comparación de los datos experimentales y la predicción teórica de la fuerza de tiro.

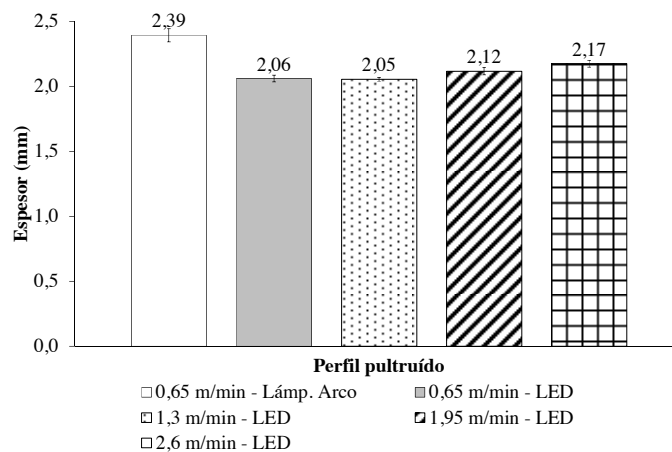
### 5.3.2 Caracterización física del perfil

La siguiente tabla muestra los resultados de esta caracterización física. Se observa como los perfiles fabricados con la fuente LED presentan mayores porcentajes de volumen de fibra y menor contenido en vacíos que los fabricados con la lámpara de arco. Como se ha demostrado anteriormente, la fuente UV LED presenta mayor capacidad de penetración, lo que se traduce en una reducción de la cantidad de vacíos en los perfiles. Así, los perfiles fabricados con la lámpara de arco presentan, al menos, el doble de contenido en vacíos que los fabricados con la fuente LED.

**Tabla 22.** Caracterización física de los perfiles semi-hexagonales.

Muestra	Velocidad de tiro (m/min)	Densidad del composite (g/cm <sup>3</sup> )	Porcentaje de fibra en volumen	Porcentaje de matriz en volumen	Porcentaje de poros en volumen
FPC 7621 NA 4	0,65	1,74 ± 0,03	48,61 ± 0,65	38,55 ± 3,13	12,26 ± 2,65
LED 5	0,65	1,90 ± 0,05	52,86 ± 1,32	42,95 ± 1,32	4,18 ± 0,63
LED 5	1,3	1,90 ± 0,02	52,25 ± 0,89	43,72 ± 0,45	4,01 ± 0,44
LED 5	1,95	1,91 ± 0,01	52,74 ± 0,55	44,05 ± 1,00	3,16 ± 0,45
LED 5	2,60	1,84 ± 0,07	51,03 ± 2,14	42,05 ± 1,09	6,10 ± 1,21

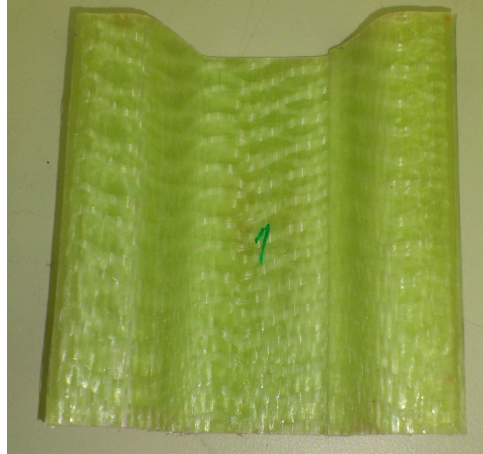
Del mismo modo también se han medido los espesores de todos los perfiles obtenidos. En la Figura 61 se observa cómo los perfiles curados con la UV LED, presentan un menor espesor final. Analizando estos perfiles, se aprecia cómo el espesor final se mantiene constante dentro de la desviación experimental hasta llegar a la mayor velocidad de tiro donde se observa un mayor espesor medio, coincidiendo con un aumento significativo de la cantidad de vacíos del composite. Se debe remarcar que los perfiles fabricados con la lámpara de arco presentan un espesor final muy superior.



**Figura 61.** Variación del espesor de los perfiles obtenidos.



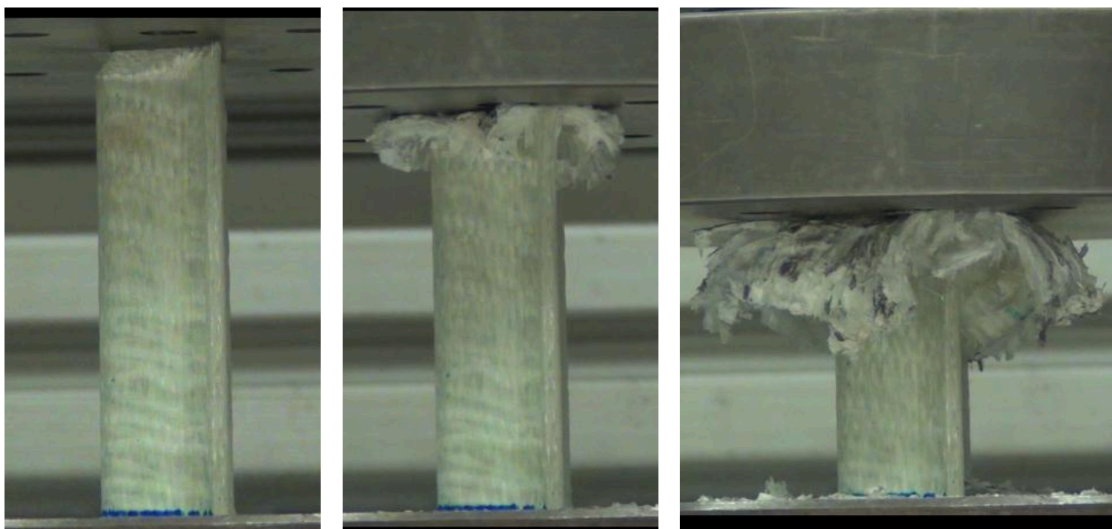
En cuanto a la calidad superficial, se mantiene la misma que en el perfil rectangular fabricado anteriormente. Aunque no puede compararse con la pultrusión tradicional, la calidad superficial del perfil es aceptable para muchas aplicaciones estructurales de piezas no vistas. La Figura 62 muestra una probeta de compresión.



**Figura 62.** Detalle de un perfil semihexagonal.

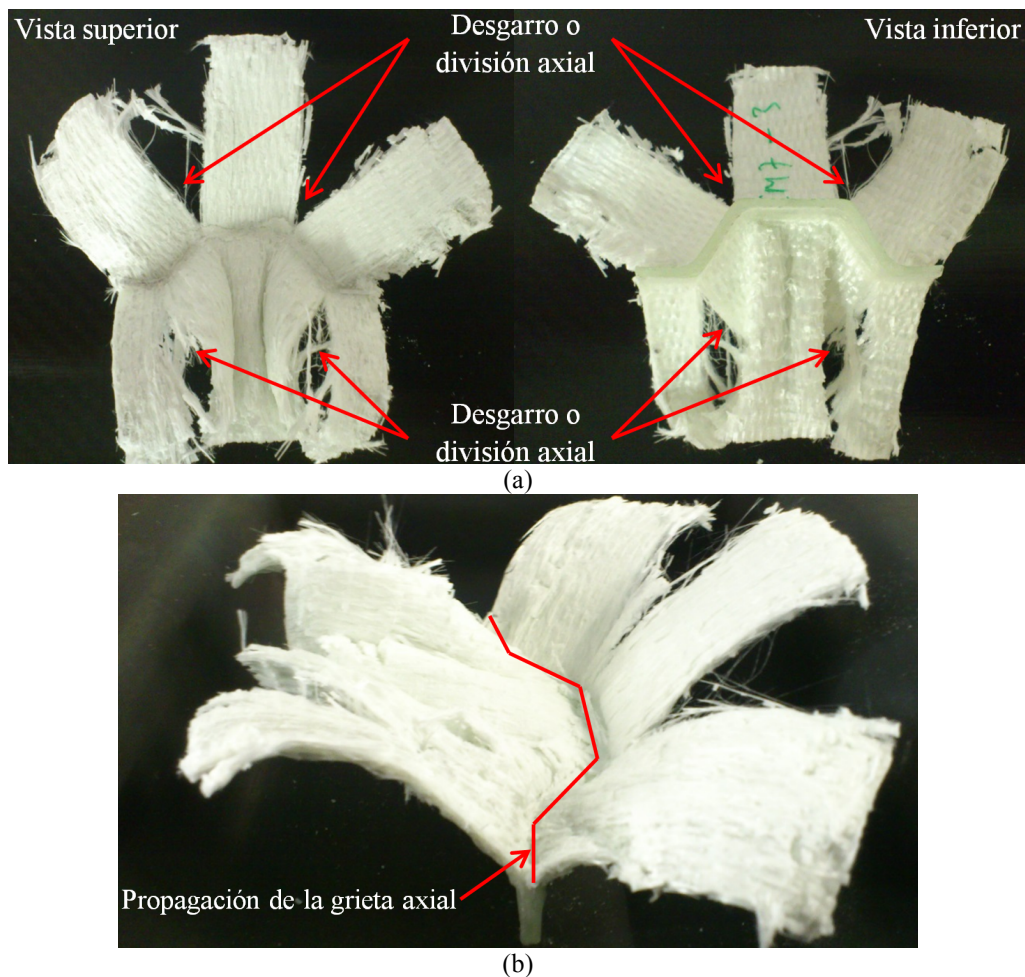
### 5.3.3 Caracterización mecánica del perfil

Primeramente, se presentan los resultados de compresión en condiciones cuasi-estáticas para evaluar el comportamiento de las probetas en cuanto a absorción de energía se refiere. La Figura 63 muestra una secuencia de fotografías tomadas en 3 diferentes tiempos de ensayo.



**Figura 63.** Ensayo de compresión cuasi-estática.

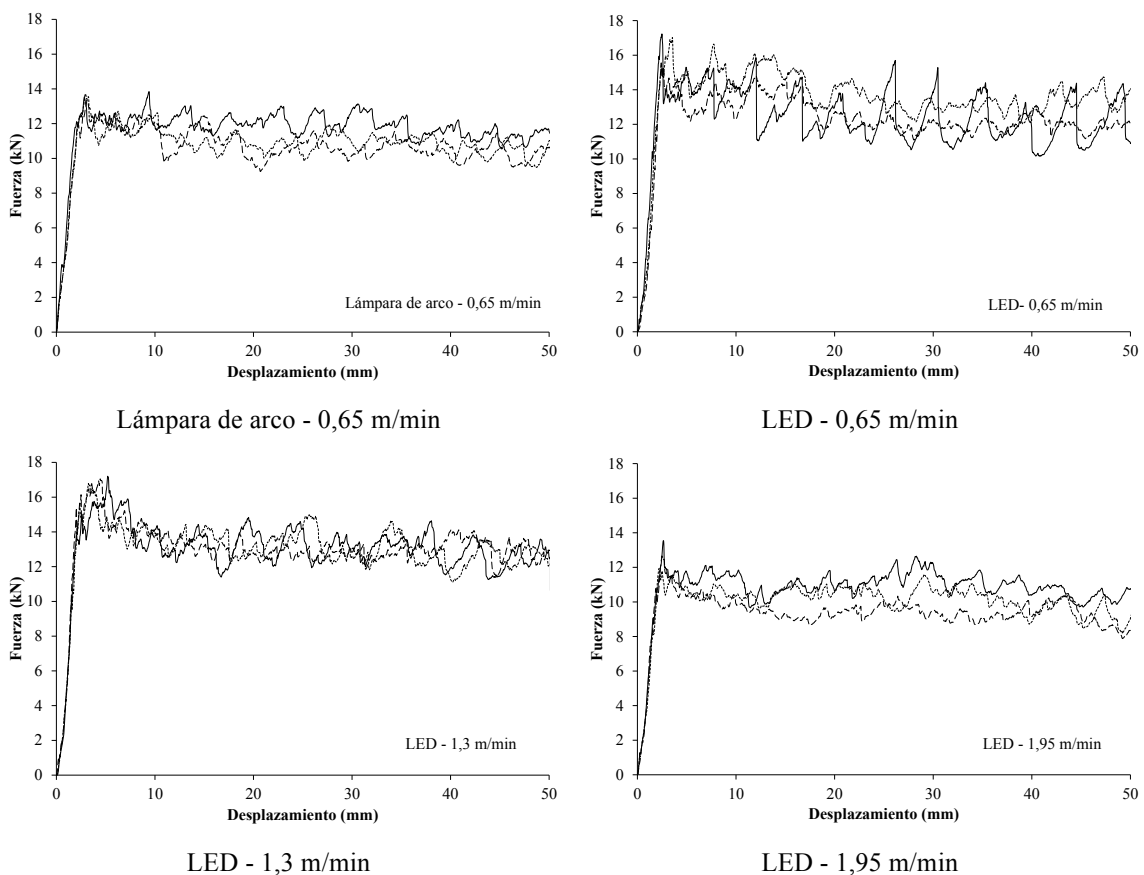
En la Figura 64 se puede observar el aspecto, en vista inferior como vista superior de las probetas después de realizar los ensayos de compresión. Todas las probetas colapsaron progresivamente y presentaban una rotura de fibras clara, siendo un síntoma que evidencia que el material se ha aprovechado eficientemente. Analizando los mecanismos de fallo presentes en las probetas, destacan 3 principalmente: la división axial entre pétalos (Figura 64a), el cual es dependiente de la geometría; la propagación axial (Figura 64b), donde la energía se absorbe mediante la propagación progresiva de la grieta axial; y la rotura de fibras. El colapso en modo I se asocia con la capacidad de absorción de gran cantidad de energía (división axial y propagación de grieta axial); mientras que el colapso en modo II se asocia con la capacidad de absorción de baja cantidad de energía (delaminación y daño por flexión entre capas).



**Figura 64.** Mecanismos de fallo: desgarro axial (a); propagación de grieta (b).

La Figura 65 muestra las diferentes gráficas fuerza-desplazamiento más representativas obtenidas para los ensayos realizados (se muestran 3 ensayos para apreciar la

repetitividad). Se debe comentar que las probetas fabricadas con la lámpara de arco con velocidades superiores a 0,65 m/min se han descartado, ya que presentan signos evidentes de falta de curado (superficies pegajosas). En cuanto a las fabricadas con la fuente UV LED, todas las probetas fueron ensayadas, pero las gráficas de las probetas fabricadas con una velocidad de 2,6 m/min no se muestran ya que los valores obtenidos han sido poco representativos (muy dispersos) y con valores claramente inferiores a las demás, evidenciando una clara falta de curado (superficies pegajosas).



**Figura 65.** Curvas fuerza vs. desplazamiento (compresión cuasi-estática) para diferentes fuentes UV y velocidades de tiro.

En la Tabla 23 se muestran los resultados obtenidos de las curvas anteriores obtenidas de los ensayos de compresión cuasi-estática. Analizando los resultados se observa que los perfiles obtenidos mediante la fuente UV LED fabricados con velocidades de 0,65 m/min y 1,30 m/min presentan unas mayores propiedades que los obtenidos mediante la fuente de arco convencional. El perfil obtenido a 1,95 m/min presenta unas propiedades inferiores debido a una posible falta de curado (las propiedades físicas del perfil son muy similares). Aunque a pesar de ello, los valores del SEA obtenidos para el

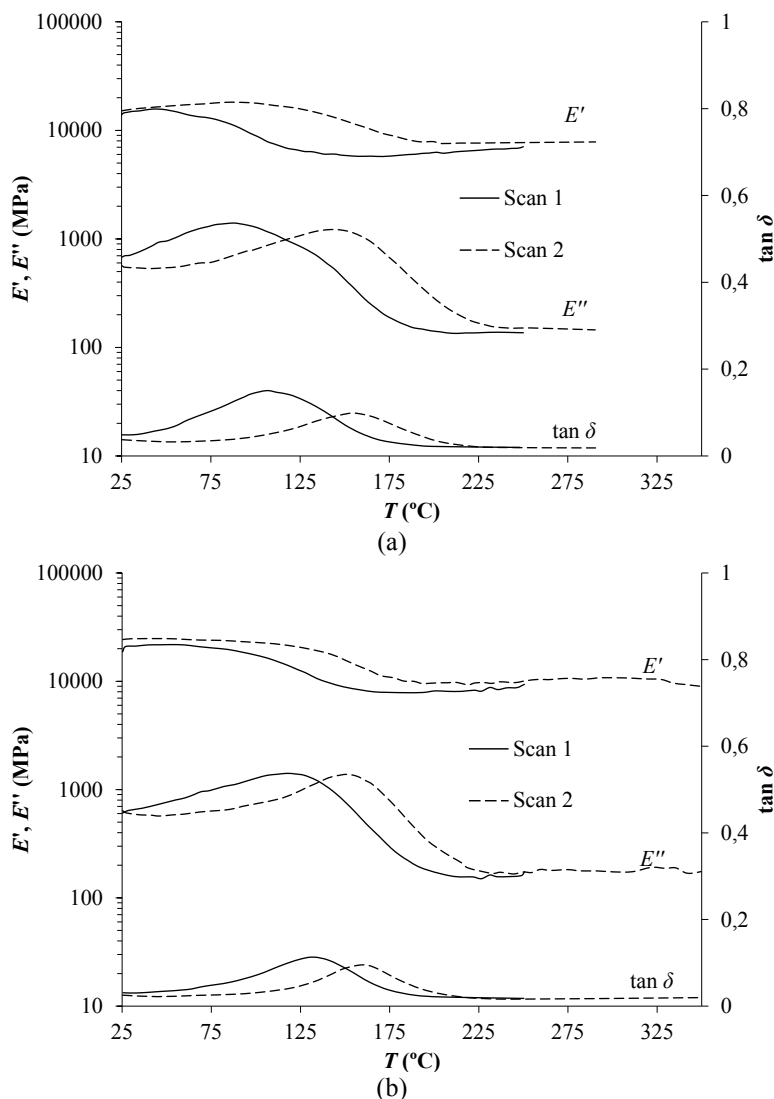
perfil fabricado a 1,95 m/min son muy similares a los obtenidos con la lámpara de arco convencional a 0,65 m/min. Por lo tanto, el límite en las condiciones analizadas para la lámpara de arco se encuentra en 0,65 m/min; mientras que para la fuente UV LED la velocidad máxima se encuentra alrededor de 1,95 m/min. Si se comparan las propiedades mecánicas obtenidas con otros perfiles pultruidos a través de bibliografía, se puede tener una referencia de la calidad de los perfiles fabricados en este trabajo. Los trabajos que se han analizado [129, 132] muestran que los perfiles pultruidos por pultrusión térmica presentan valores de *SEA* entre 20-40 kJ/kg dependiendo de la geometría o la matriz empleada. Estos datos demuestran que las propiedades mecánicas de los perfiles fabricados con pultrusión UV son equiparables a la pultrusión tradicional.

**Tabla 23.** Recopilación de los resultados generales de compresión cuasi-estática.

Probeta	$P_{max}$ (kN)	$P_{mean}$ (kN)	Energía (kJ)	$\eta_c$ (%)	<i>SEA</i> (kJ/kg)
<b>0,65 m/min</b> <b>Lámpara de arco</b>	13,63	10,95	0,56	80,35	<b>39,06</b>
	±	±	±	±	±
	0,26	0,57	0,03	3,10	<b>1,94</b>
<b>0,65 m/min</b> <b>LED</b>	16,57	12,58	0,63	75,85	<b>44,81</b>
	±	±	±	±	±
	0,91	0,71	0,04	4,28	<b>2,57</b>
<b>1,30 m/min</b> <b>LED</b>	17,01	12,93	0,65	76,00	<b>45,84</b>
	±	±	±	±	±
	0,21	0,22	0,05	0,89	<b>0,03</b>
<b>1,95 m/min</b> <b>LED</b>	12,68	9,96	0,50	78,46	<b>35,48</b>
	±	±	±	±	±
	0,81	0,75	0,06	4,99	<b>2,56</b>
<b>2,60 m/min</b> <b>LED</b>	Valores de <i>SEA</i> inferiores a <b>20 kJ/kg</b> (Por lo que se consideran no válidas)				

Con el objetivo de analizar las posibles diferencias en el grado de curado obtenidas en los perfiles se llevó a cabo el análisis mecánico dinámico (DMTA) de los mismos. La Figura 66 muestra unas curvas representativas del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y del factor de pérdidas ( $\tan\delta$ ) para los perfiles fabricados con la lámpara de arco (Figura 66a) y para la fuente UV LED (Figura 66b) con la velocidad más baja (0,65 m/min). Cada probeta se ha ensayado con dos barridos consecutivos (Scan 1 y Scan 2) con el objetivo de observar si se da un postcurado durante el primer barrido. Analizando los resultados de ambas fuentes UV, se observa que si se da un proceso de postcurado durante el primer barrido (Scan 1) del análisis. Si se analiza el pico del factor de pérdidas ( $\tan\delta$ ) que está relacionado con la  $T_g$  del material se observa un claro desplazamiento hacia temperaturas más altas durante el segundo barrido

(Scan 2) de los dos tipos de probetas. Por ello, se puede concluir que ninguna de las fuentes UV consigue un curado completo del perfil a esa velocidad. De todos modos, la diferencia entre picos es mayor en el caso de la lámpara de arco, lo que denota un grado de curado menor en comparación con el perfil curado con la fuente UV LED.



**Figura 66.** Resultados DMTA – Lámpara de arco 0,65 m/min (a); UV LED 0,65 m/min (b).

La Figura 67 muestra unas curvas representativas del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y del factor de pérdidas ( $\tan\delta$ ) para los perfiles fabricados con la fuente UV LED con la velocidad más alta de 2,6 m/min. Analizando los mismos aspectos que en la figura anterior, se puede corroborar que el curado del perfil se va reduciendo a medida que la velocidad de tiro aumenta. En consecuencia, las propiedades mecánicas se ven afectadas como se ha demostrado en el apartado anterior. Además de la falta de grado de curado, no se debe olvidar que el aumento de la

velocidad de tiro hasta 2,6 m/min, produce una mayor expansión del perfil, debido a que la radiación no tiene tiempo suficiente para penetrar todo el espesor, produciendo perfiles con un espesor mayor al deseado.

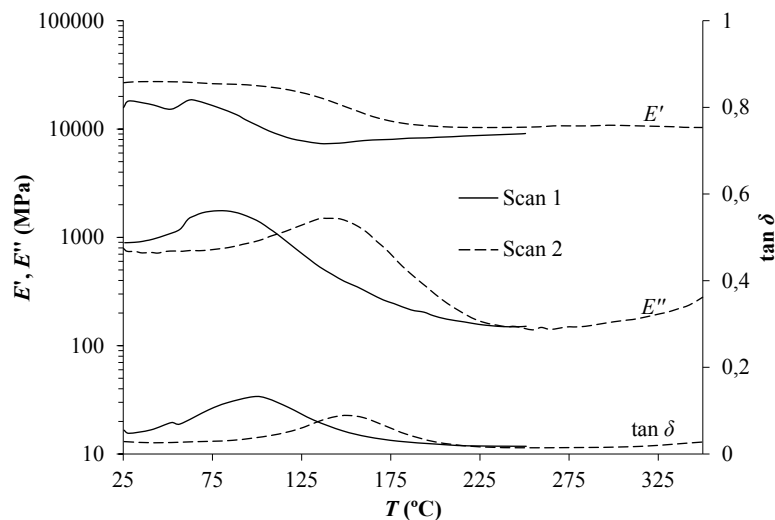


Figura 67. Resultados DMTA – UV LED 2,6 m/min.

Como se ha demostrado, al aumentar la velocidad de tiro, el grado de curado de los perfiles se ve reducido, siendo uno de los factores determinantes en cuanto a las propiedades mecánicas se refiere. Por otra parte, un proceso de curado insuficientemente rápido (capacidad de penetración de la fuente) puede conllevar una expansión del perfil si no se seleccionan los parámetros de procesado adecuados, como denotan los resultados de los espesores y contenidos en vacíos mostrados anteriormente. Por ello, es necesario un análisis para determinar el origen y la influencia de los vacíos originados por la expansión que se puede dar a la salida del molde hilera.

#### 5.3.4 Análisis de la expansión del perfil a la salida del molde

Como se ha recopilado en secciones anteriores, el empleo de las dos diferentes fuentes UV analizadas se puede traducir en diferentes propiedades físicas y mecánicas en los perfiles pultruidos. Se ha corroborado que aumentando la velocidad de tiro, el tiempo de curado se reduce y, consecuentemente, el grado de curado final es menor. Una solución para aumentar el grado de curado final de los perfiles sería el añadir más fuentes de luz a continuación, aumentando el tiempo de exposición final. Pero en cambio, la expansión del perfil a la salida del molde no se solucionaría de esta manera, ya que depende principalmente de la penetración de la lámpara justo a la salida del molde. Por ello, si la

penetración de la lámpara no es suficiente en un primer momento, el perfil puede no tener cohesión suficiente y producirse una expansión de la sección. Recordando que todos los perfiles se han fabricado con el mismo molde, el efecto sobre el espesor o la expansión, se debe al proceso de curado, y en consecuencia a la fuente de luz. Así, es necesario analizar este fenómeno para evaluar el efecto de los vacíos producidos por la expansión del perfil. Para este análisis se han empleado los perfiles fabricados con menor y mayor espesor, de modo que las diferencias sean más notables y poder comparar las diferencias entre fuentes UV. Estos perfiles son los fabricados a 0,65 m/min con ambas fuentes de luz.

Si se comparan los espectros de emisión de las diferentes fuentes UV empleadas, la diferencia no se encuentra únicamente en la intensidad de emisión total. Si se analiza el espectro de emisión de la lámpara de arco, se debe remarcar que una porción muy significativa no contribuye en el proceso de curado. Este hecho reduce aún más la intensidad total utilizable en la fotopolimerización. Sin embargo, la presencia de longitudes de onda cortas favorece el curado superficial. En el caso de la fuente UV LED, la coincidencia entre los espectros de emisión y absorción de los fotoiniciadores es mayor, y prácticamente todo el espectro de emisión se aprovecha en el proceso de curado. Por tanto, la intensidad de emisión total que se puede utilizar en el curado aumenta significativamente. Además, la presencia de longitudes de onda larga hacen de este tipo de fuentes sean especialmente adecuadas para curados en profundidad. Aún así, estas diferencias entre los espectros de emisión pueden contribuir de diferente manera en el curado del perfil a la salida del molde.

Con el objetivo de analizar si las propiedades mecánicas resultantes de un perfil curado con la lámpara de arco o la fuente UV LED pueden ser diferentes debido a la expansión a la salida del molde, se ha realizado una comparación de perfiles fabricados con ambas fuentes de luz a una misma velocidad de 0,65 m/min pero realizando un posterior postcurado térmico. Así, se asegura que el grado de curado de los diferentes perfiles es similar, pudiendo atribuir los cambios en las propiedades mecánicas a los cambios físicos en el material inducidos durante el proceso de curado. Por tanto, para asegurar que todos los perfiles tienen el mismo grado de curado, se ha realizado un proceso de postcurado térmico en estufa durante 2 h con una rámpa de calentamiento de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta un máximo de 220 °C.

Para determinar si el grado de curado final de los diferentes perfiles postcurados es similar se realizó un análisis DMTA. Los resultados de dicho análisis se muestran en la Figura 68. Esta figura muestra una curva representativa de cada perfil fabricado. Se observa que ambos tipos de perfil muestran unas curvas muy similares, con pequeñas diferencias atribuibles al propio error de la medida. Se observa que tanto el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), como el módulo de pérdidas ( $E''$ ) es muy similar para los dos tipos de perfiles. En cuanto al factor de pérdidas ( $\tan\delta$ ) también sigue el mismo patrón en ambas curvas: la altura y la anchura de los picos son prácticamente iguales. Además, el pico del factor de pérdidas se encuentra en la misma temperatura para los dos tipos de perfiles. Por tanto, se puede determinar que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es la misma para los dos perfiles. Así, se puede concluir que el grado de curado para los dos diferentes tipos de perfil postcurados analizados en este apartado es muy similar. Esto se traduce en que las diferencias físicas y por tanto, las propiedades mecánicas resultantes, no están influenciadas por el grado de curado de los perfiles.

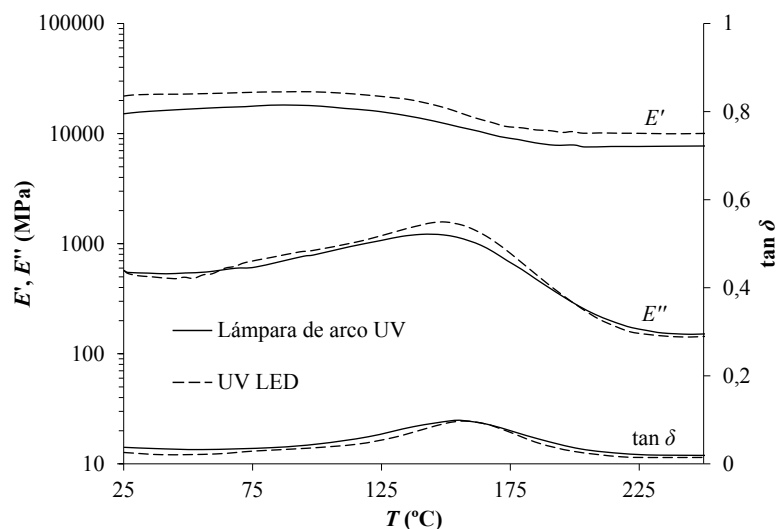
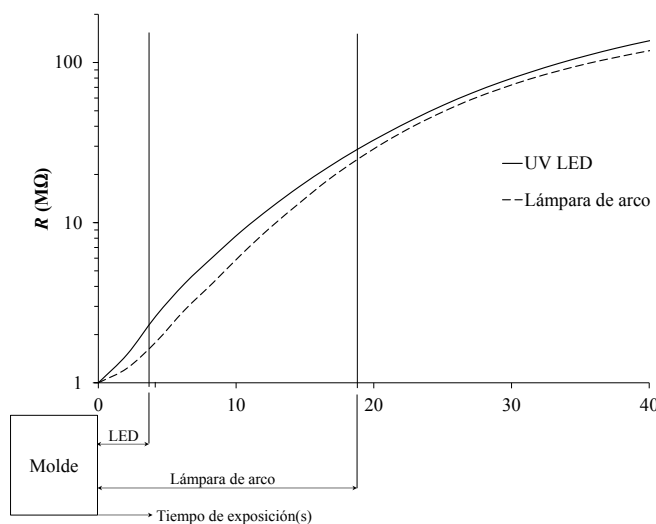


Figura 68. DMTA – Comparación perfiles postcurados (0,65 m/min).

Por otro lado, se ha analizado el grado de curado a la salida del molde, empleando el sistema ACRE. Ya que el sensor eléctrico requiere de un contacto directo entre el propio sensor y el composite, no se puede realizar la medición directamente en la salida del molde en la línea de pultrusión. Por tanto, se han replicado las condiciones de curado fuera de la línea de pultrusión en el sistema ACRE y se ha realizado la impregnación de los perfiles mediante contacto a mano.



Examinando los resultados obtenidos del análisis fuera de la línea de pultrusión, se puede determinar la variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo. Dado que se han replicado las condiciones de curado de la pultrusión, los resultados obtenidos pueden ser extrapolados a la evolución de la resistencia eléctrica de un perfil a lo largo de la línea de pultrusión como se muestra en la Figura 69. Si se analizan las curvas obtenidas, se observa que el valor de resistencia eléctrica medida en la cara no expuesta de los perfiles curados con la fuente UV LED siempre es mayor. Por otro lado, se debe remarcar que las temperaturas medidas durante el proceso de curado con ambos tipos de fuentes UV son muy similares, con diferencias inferiores a 4 °C, por lo que las diferencias en la medida de la resistencia eléctrica son principalmente debidas al aumento del grado de curado del material compuesto. Además, ya que la resistencia eléctrica del material aumenta con el grado de curado, y que la cara no expuesta es la última zona en ser curada, se puede determinar que los perfiles curados con UV LED presentan un grado de curado mayor a lo largo del espesor del composite. Esto es debido a la mayor capacidad de penetración que presentan las fuentes UV LED. Así, como la capacidad de penetración de la radiación es mayor en el caso de las fuentes UV LED, la expansión resultante a la salida del molde hilera se ve reducida.



**Figura 69.** Comparación de la resistencia eléctrica en pultrusión con diferentes fuente UV.

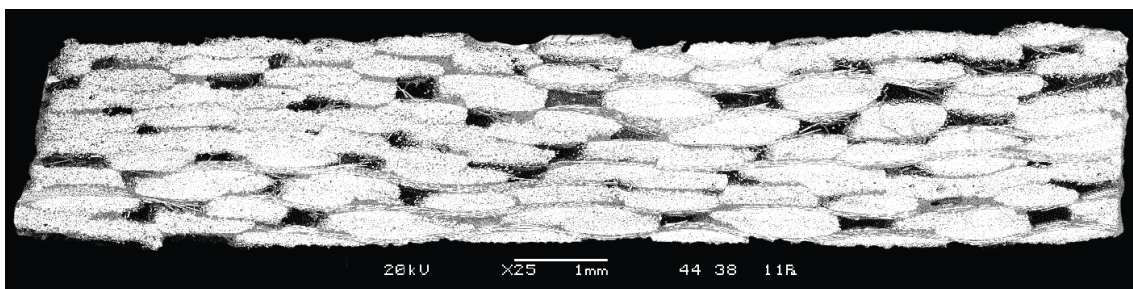
Se debe recordar que la caracterización física de estos perfiles es la correspondiente a la mostrada en el apartado 5.3.2. Se observa una gran diferencia en cuanto al contenido en vacíos obtenido con las dos fuentes UV, siendo mucho más bajo en el caso de los perfiles obtenidos con la fuente UV LED. La caracterización mecánica y el análisis con

microscopía electrónica evaluarán el efecto del contenido en vacíos en la calidad final del material.

El siguiente paso es examinar las secciones de los perfiles pultruidos mediante microscopía electrónica. Las zonas analizadas fueron la zona plana central y las zonas curvas de todos los tipos de perfiles fabricados.

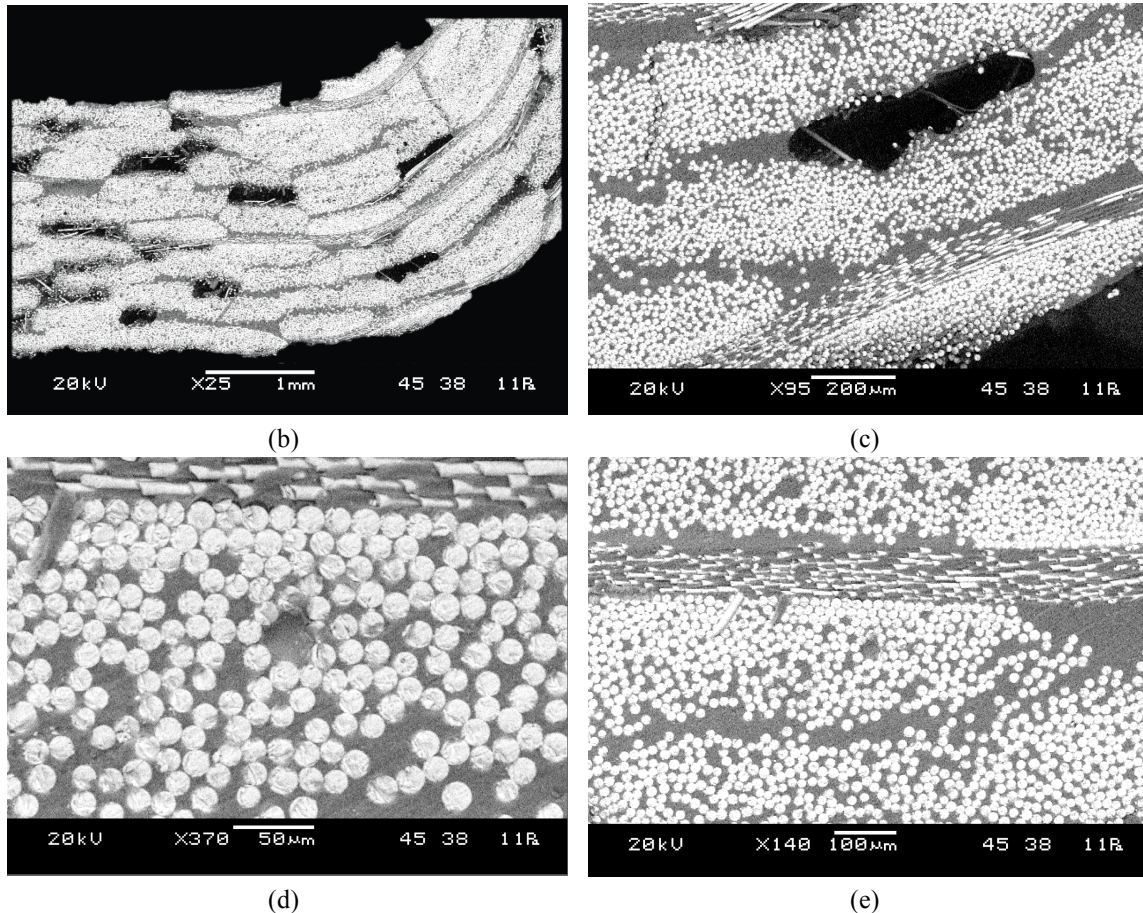
Estudiando los perfiles obtenidos con la lámpara de arco UV, las Figura 70a y Figura 70b presentan una vista general de la zona plana y la zona curva de un perfil respectivamente. La presencia de una elevada cantidad de poros puede ser fácilmente apreciada, confirmando los resultados anteriormente expuestos. Se han encontrado áreas sin resina por toda la sección de las dos zonas analizadas. Estos vacíos entre mechas pueden ser consecuencia de una mala impregnación o debido a la expansión que puede darse al realizar el curado a la salida del molde.

Con el objetivo de determinar la causa de estos defectos, han de analizarse las Figuras 5c, 5d y 5e. Las Figuras 5d y 5e muestran un detalle aumentado de la impregnación de las fibras unidireccionales y transversales respectivamente. Puede afirmarse que el nivel de impregnación de todas las fibras es el apropiado. Aunque muchas de las fibras están en contacto directo, se puede observar que la resina ha impregnado todos los espacios entre ellas. Por tanto, este hecho confirma que los vacíos entre mechas son consecuencia de la expansión en la salida del molde. Además, una evidencia de este comportamiento se encuentra en la Figura 70c. Esta figura presenta un vacío entre mechas en un detalle aumentado. Puede observarse que aunque la resina ha llegado hasta esta zona, debido a que el proceso de curado no es lo suficientemente rápido, estas zonas vacías aparecen al no haber ninguna fuerza de compactación a la salida del molde.



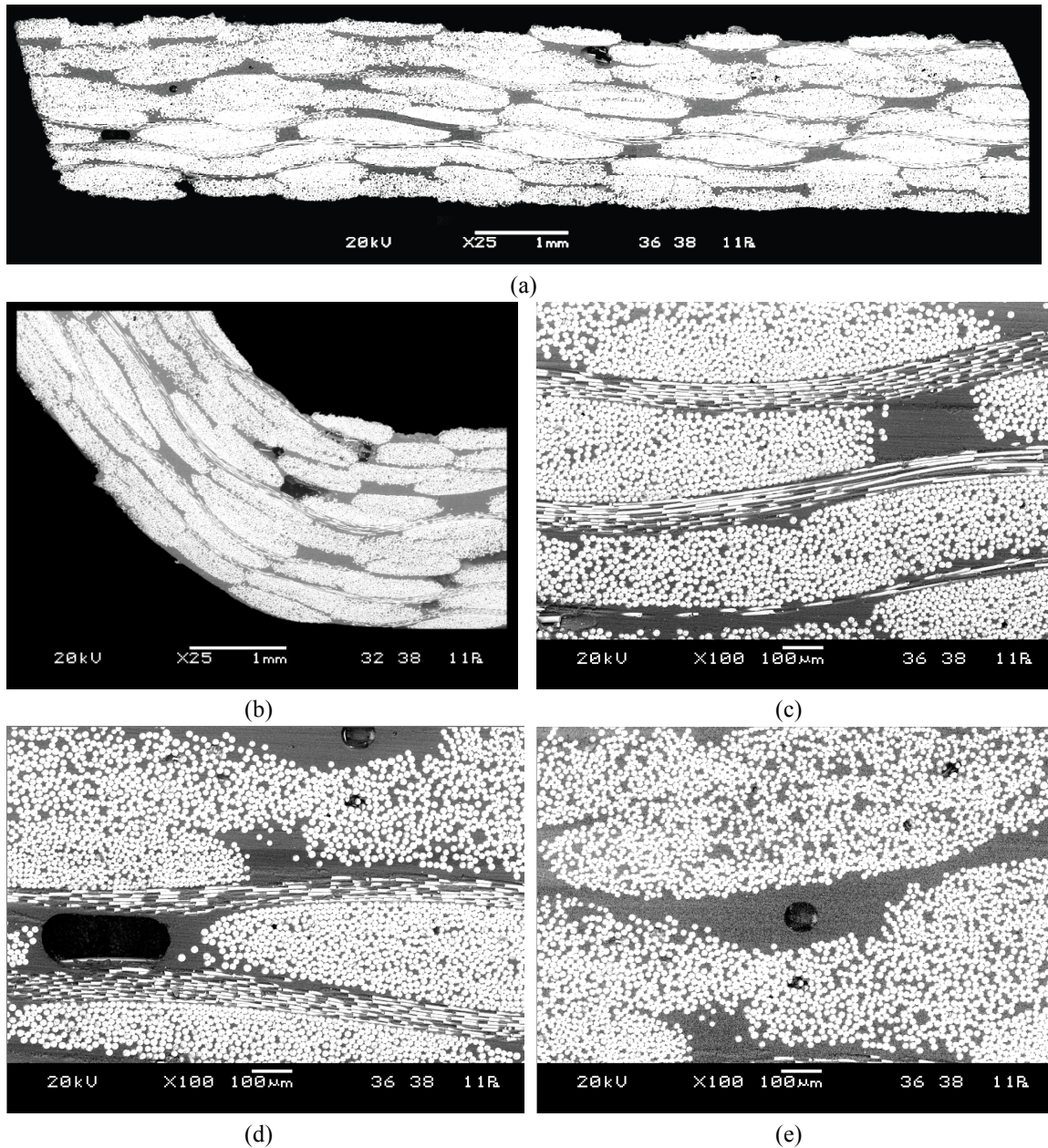
(a)

(\*) continuación de la Figura 71 en la siguiente página



**Figura 70.** Análisis SEM – lámpara de arco UV. (a) Detalle de la zona plana; (b) detalle de la zona curva; (c) vacío entre mechas debido a la expansión; (d) detalle de impregnación de las fibras unidireccionales; (e) detalle de impregnación de las fibras transversales.

Las Figura 71a y Figura 71b presentan una vista general de la zona plana y la zona curva de un perfil tipo curado con fuente UV LED. Es evidente que existe una importante reducción en la cantidad de vacíos entre mechas en la sección, como se confirma en la caracterización física. Tanto la zona plana como la curva presentan una evidente reducción en el número de vacíos entre mechas. La Figura 71c es otra evidencia de la correcta impregnación de las fibras unidireccionales y transversales. Además, como la intensidad y la capacidad de penetración de la fuente LED son mayores, el curado del composite es más rápido. Por tanto, el número de los vacíos entre mechas debido a la expansión a la salida del molde se ve reducido como se presenta en las Figura 71d y Figura 71e. De este análisis se deduce que el curado en profundidad es crítico. Se debe curar lo más rápido posible todo el espesor del composite, hasta que el material tenga cohesión y no pueda expandirse. A partir de este punto, mediante la colocación en serie de varias fuentes UV se podrá obtener el grado de curado deseado.



**Figura 71.** Análisis SEM – fuente UV LED. (a) Detalle de la zona plana; (b) detalle de la zona curva; (c) detalle de impregnación; (d) vacío entre mechas debido a la expansión; (e) iniciación de un vacío entre mechas debido a la expansión.

Una vez realizado el análisis mediante microscopía electrónica, se ha evaluado el efecto de la presencia de estos vacíos en las propiedades mecánicas. Como hasta el momento, se ha evaluado la capacidad de absorción de energía del material, pero además, se han obtenido probetas de la zona central del perfil para evaluarlas mediante flexión en viga corta (*ILLS*). De esta manera, al haber postcurado los perfiles, y habiendo demostrado que el grado de curado es similar en todas las probetas, las diferencias en las

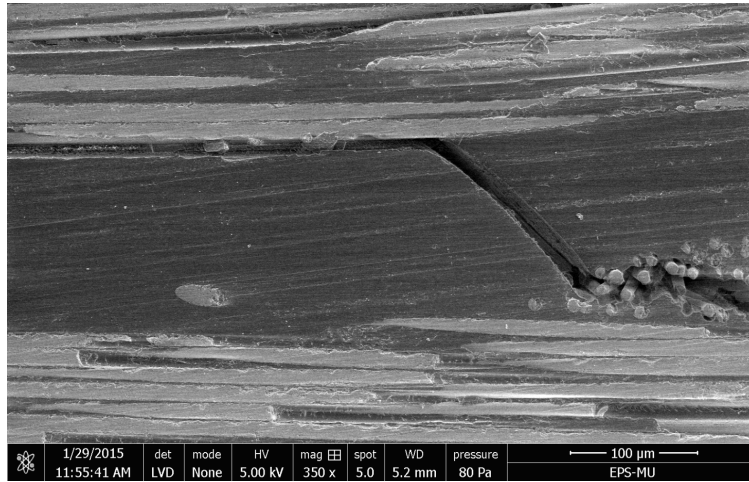
propiedades mecánicas que pudieran verse serán debido a la presencia de la expansión a la salida del molde.

La Tabla 24 muestra la comparación de las propiedades mecánicas resultantes de las probetas ensayadas durante este apartado. Analizando primeramente las propiedades interlaminares, se observa que las probetas curadas con la fuente UV LED presentan mayores valores de ILSS ( $F^{sbs}$ ), 43 MPa frente a 34 MPa. Como el grado de curado de las probetas es similar, se puede concluir que la presencia de los vacíos entre mechas debidos a la expansión a la salida del molde reduce significativamente la resistencia interlaminar del composite. Estos vacíos actúan como iniciadores de grieta, reduciendo la resistencia interlaminar resultante. En cuanto a los ensayos de compresión cuasi-estática, se debe comentar que todas las probetas han tenido una rotura progresiva y estable. Analizando los valores de  $SEA$ , los perfiles curados con la fuente UV LED también muestran mayores valores, aproximadamente 48 kJ/kg; mientras que las probetas curadas con la lámpara de arco presentan valores en torno a un 8% menores. La reducción de las propiedades interlaminares del composite, por tanto, afecta directamente a la capacidad de absorción de energía del perfil.

**Tabla 24.** Propiedades mecánicas de las probetas postcuradas – análisis de la expansión.

Probeta	Propiedades interlaminares		Compresión cuasi-estática		
	$F^{sbs}$ (MPa)	$SEA$ (kJ/kg)	$P_{max}$ (kN)	$P_{mean}$ (kN)	$\eta_c$ (%)
Lámpara de arco (postcurada)	34,13 ± 1,81	44,56 ± 1,92	15,67 ± 1,01	12,64 ± 0,51	80,59 ± 2,90
UV LED (postcurada)	43,75 ± 2,08	48,65 ± 1,32	17,92 ± 0,71	13,86 ± 0,56	77,31 ± 2,77

Finalmente, la siguiente figura muestra un ejemplo de rotura interlaminar que se repite en todas las probetas ensayadas a flexión en viga corta. De esta manera se demuestra que los valores obtenidos son comparables entre ellos.



**Figura 72.** Ejemplo de rotura interlaminar – probetas para el análisis de la expansión del perfil.

#### 5.4 ESTRATEGIAS DE FABRICACIÓN DE PERFILES DE GRAN ESPESOR

Una de las mayores limitaciones unidas a la pultrusión mediante curado UV, es el espesor de los perfiles fabricados. Como se ha comentado en capítulos anteriores, mediante curado UV no se pueden obtener espesores superiores a 8-13 mm. Además, como la pultrusión requiere de tiempos de curado muy cortos, una de las variantes para superar esta limitación de espesor, es el apilamiento de perfiles a través de sucesivas pultrusiones. Esta vía es la que se ha analizado en este apartado.

Analizando esta posible vía de solución, se plantean diversas incógnitas en cuanto a las condiciones de procesado del material. Primeramente, la opción más sencilla en cuanto al procesado sería curar completamente el primer perfil o estratificado, para luego superponer la siguiente etapa. Por tanto, se requeriría del análisis de un perfil curado en estas condiciones, comparándolo las propiedades resultantes con un composite curado en *bulk*. Otra posible variante sería la unión de dos perfiles, pero habiendo curado parcialmente la primera etapa con el objetivo de mejorar la adhesión entre estratificados. Además, se desconoce si la exposición discontinua a la radiación UV puede afectar a las propiedades finales del material compuesto.

De este modo, este apartado pretende evaluar la viabilidad de superponer diferentes estratificados para superar el límite de espesor de curado y analizar el comportamiento del material ante sucesivos ciclos de inicio/parada de la fotopolimerización, junto con

las propiedades interlaminares resultantes. Para ello, no se ha empleado directamente el proceso de pultrusión, si no que se han empleado el contacto a mano o la infusión con el objetivo de tener mayor versatilidad y poder realizar cambios y fabricar probetas de forma rápida y sencilla.

Basados en estos objetivos se han realizado los dos siguientes estudios:

- El primero, toma como referencia un composite curado en *bulk*. Este estudio pretende evaluar la adhesión entre dos diferentes estratificados habiendo curado el primero completamente. De esta manera, si la adhesión entre un composite curado completamente y otro curado encima se asemeja a la de un composite curado en *bulk*, el proceso de fabricación se vería simplificado.
- El segundo estudio pretende evaluar la influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares resultantes. De este modo se pretende determinar si existe un tiempo máximo de espaciado entre sucesivos estratificados. Aunque la fotopolimerización comienza con la exposición frente a una radiación UV, no se conoce cómo afecta al curado la exposición de ciclos de curado discontinuos. Por otro lado, dependiendo de los resultados del primer estudio, se analizaría la adhesión entre dos diferentes estratificados habiendo curado el primero parcialmente.

Con estos objetivos, se decidió utilizar la fractura interlaminar como parámetro de comparación entre las probetas fabricadas. La fractura interlaminar da una idea muy precisa de las ligeras variaciones de propiedades asociadas a la modificación del curado. Por tanto, puede ser un claro indicador de las características interlaminares del material ante diferentes condiciones de curado.

#### 5.4.1 Estudio de la adhesión interlaminar – Curado en bulk vs. curado capa a capa (curado completo de la primera etapa)

En una primera instancia se decidió utilizar como ensayo de caracterización de la fractura interlaminar la flexión 4 puntos con probeta entallada (4ENF). El principal objetivo de este primer estudio es evaluar la adhesión interlaminar de un material curado en 2 etapas, habiendo curado la primera capa al 100 % (primero se cura al 100% la mitad del espesor a obtener, y a continuación se vuelve a repetir el proceso sobre la

primera capa) y compararlo con un material curado en *bulk*. Además, se comprobará si el efecto del espesor es relevante en el caso del curado capa a capa.

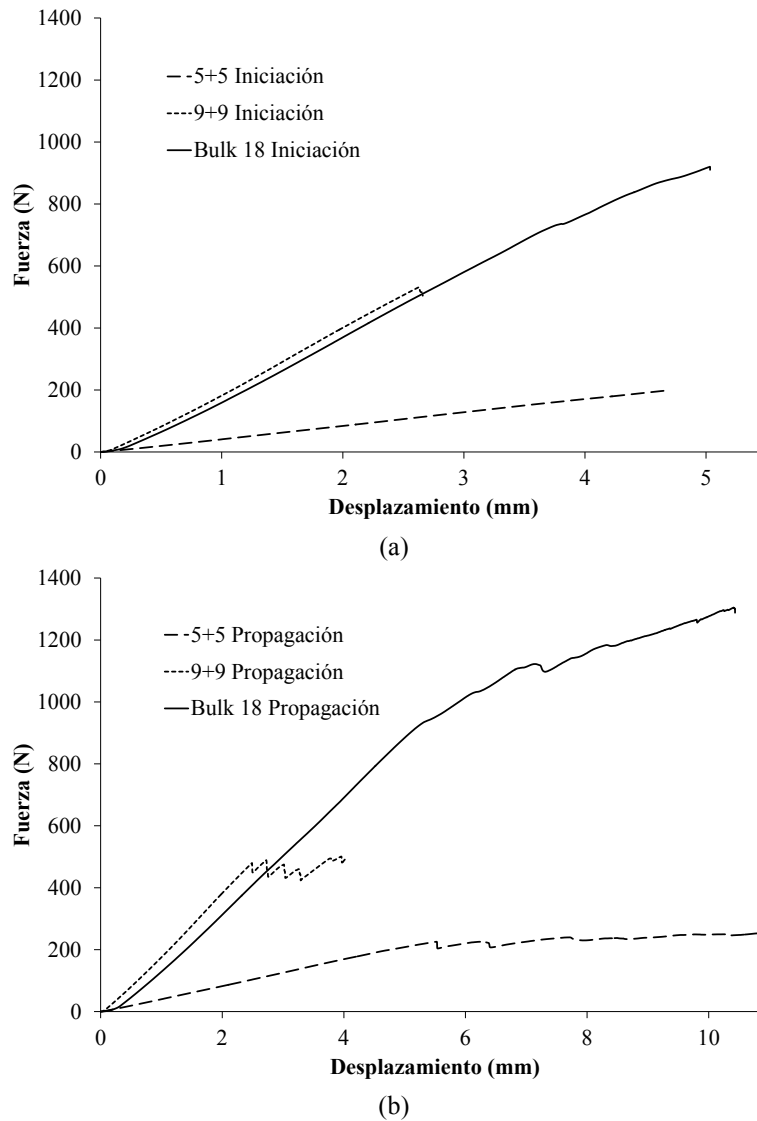
El material empleado en este apartado es un composite poliéster reforzado con fibra de vidrio (banda). El proceso de fabricación para las probetas a ensayar elegido es la infusión en combinación con la lámpara de arco (no se disponía aun de la fuente UV LED) y la formulación de resina específica para esta lámpara. De este modo se fabricaron 3 tipos de probetas: una curada en *bulk* con 18 capas, y otras dos de 10 y 18 capas, curadas en 2 etapas. Cinco probetas fueron fabricadas en cada caso para asegurar la repetibilidad de los ensayos.

**Tabla 25.** Probetas fabricadas para el estudio de  $G_{IIC}$ .

Probeta	Número de capas	Espesor	Método de curado
9+9	18	4,61 ± 0,03	Curado en 2 etapas (9+9)
Bulk 18	18	4,37 ± 0,15	Curado en <i>bulk</i>
5+5	10	2,63 ± 0,11	Curado en 2 etapas (5+5)

La siguiente figura muestra un ejemplo de las curvas fuerza-desplazamiento de cada tipo de material. Se puede observar que todas las curvas presentan un comportamiento lineal antes del comienzo de la propagación. Por otro lado, comparando las probetas bulk 18 y 9+9, se observa que presentan similares rigideces, mientras que la carga crítica es menor en el caso del curado en 2 etapas. Debido a ser los primeros ensayos llevados a cabo con estos composites, no se podía predecir el comportamiento que tendrían durante la propagación de grieta. Por ello, para asegurar la obtención de las curvas de iniciación nítidas, se procedió a ensayar las probetas hasta que la carga descendiese, para posteriormente en otro ensayo volverlas a cargar y proseguir con la propagación de grieta. A parte de la diferencia entre las cargas críticas, la diferencia más remarcable entre el curado en *bulk* y el curado en dos etapas, es la manera en que la grieta avanza durante la propagación. Mientras que el avance de grieta es lento y progresivo en el caso del *bulk*, en el caso del curado en 2 etapas el avance de grieta es más inestable y avanza a saltos. Esto se debe a la presencia de una intercara entre las dos mitades del composite en el curado en 2 etapas, permitiendo un avance de grieta más fácil. Es importante recordar que la conversión en la primera etapa del curado es del 100%, por lo que las condiciones de adhesión entre la primera y segunda etapa son las más desfavorables para obtener valores elevados de  $G_{IIC}$ .





**Figura 73.** Ejemplos de las curvas fuerza-desplazamiento: (a) iniciación; (b) propagación.

La Figura 74a muestra una curva flexibilidad-longitud de grieta típica para cada material ensayado. Las pequeñas desviaciones respecto de las rectas pueden deberse a errores de adquisición de las medidas de la longitud de grieta. Por otro lado, la Figura 74b muestra que las pendientes de estas curvas son prácticamente idénticas en el caso del *bulk* y 9+9. Analizando el caso de 5+5, debido a que la rigidez es menor que los otros dos materiales, la pendiente de la curva flexibilidad-longitud de grieta es mayor.

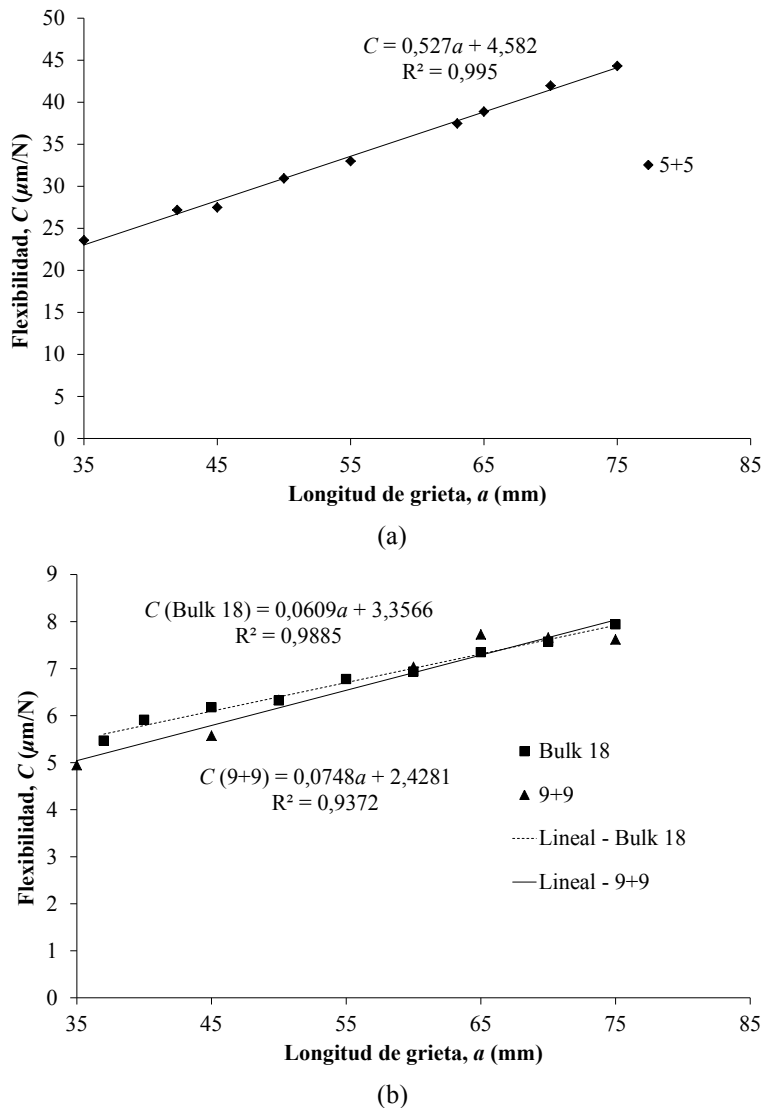
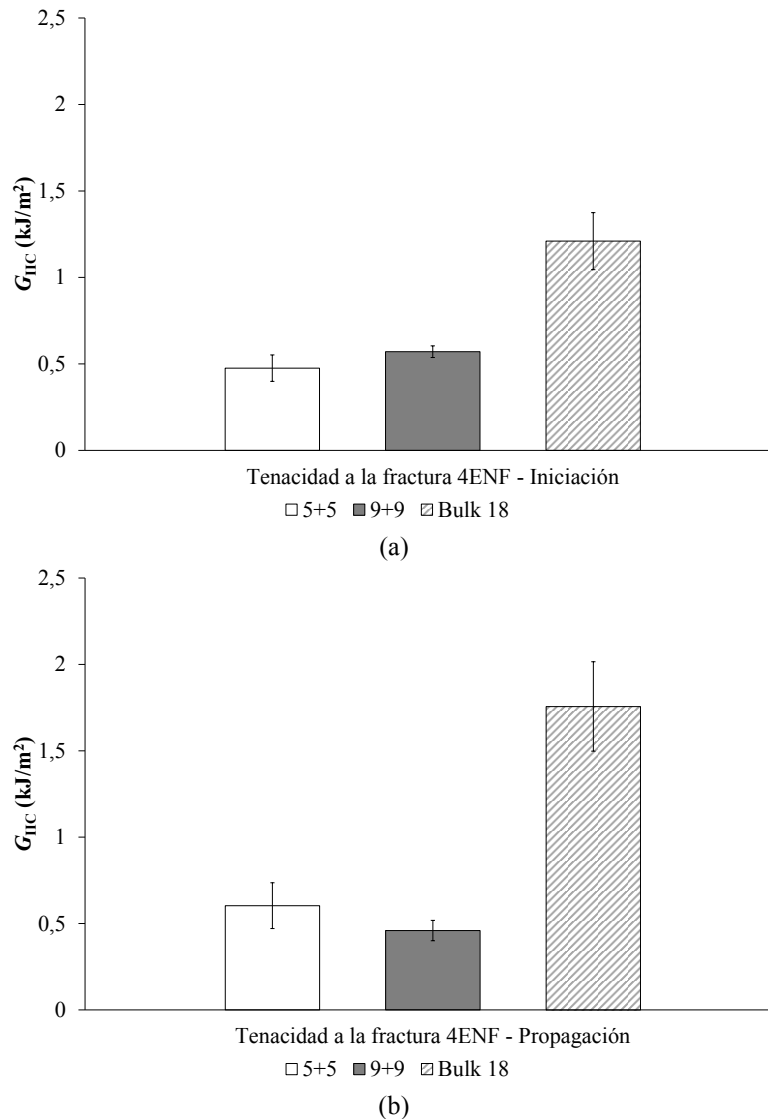


Figura 74. Curvas flexibilidad (C) vs. longitud de grieta (a) – 4ENF: (a) 5+5; (b) 9+9 y Bulk 18.

En la siguiente figura se muestran los valores de tenacidad a la fractura interlaminar en modo II obtenidos mediante el método 4ENF,  $G_{IIC}$  (iniciación (a), y propagación (b)). Analizando los resultados se aprecia que los valores de tenacidad a la fractura interlaminar son mayores en el caso del material curado en *bulk*. Esto puede ser debido a la intercara de adhesión que existe en el caso del curado en 2 etapas. Por otro lado, analizando los dos materiales de diferente espesor fabricados en 2 etapas, no se aprecian diferencias significativas en el valor de  $G_{IIC}$ , por lo que se deduce que la diferencia de espesores no tiene efectos significativos en el curado UV en el rango actual estudiado.



**Figura 75.** Valores de  $G_{IIC}$  - iniciación (a), y propagación (b).

Finalmente, se han de comentar las dificultades de ensayo del método 4ENF. La gran dificultad de identificar la punta de la fisura durante el ensayo puede conllevar a errores de medida que puedan falsear los resultados. Además la falta de una norma internacional que rijan el procedimiento a seguir, hacen que el cambiar el método de ensayo por uno más estandarizado sea interesante. Por ello, se decidió emplear el método de flexión de viga corta *ILSS* a partir de este momento. Así, se simplifica el método de ensayo y además se pueden obtener resultados comparables con otros posibles trabajos realizados por otros grupos de investigación.

Teniendo en cuenta lo comentado en el actual análisis, se puede concluir que el curado completo de la primera etapa reduce significativamente la resistencia interlaminar del composite final. Así, se ve necesario un estudio de las propiedades interlaminares del

composite si la primera etapa del material no se cura completamente. En efecto, este objetivo es uno de los que motivaron el siguiente apartado junto con el análisis de la influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades del composite.

#### 5.4.2 Influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares de un composite curado mediante radiación ultravioleta

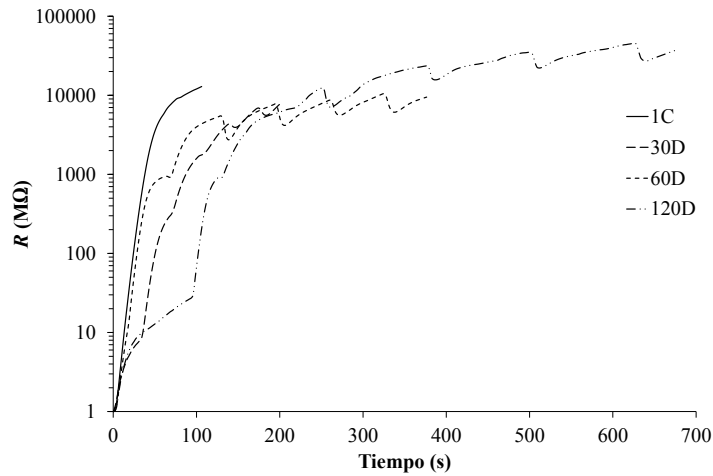
La fuente UV empleada en esta sección es la fuente UV LED. Por tanto, el sistema iniciador empleado es el específico para esta fuente ultravioleta. La cantidad de bandas de fibra de vidrio escogida en el trabajo es de 12 capas para un espesor del composite de 3 mm, mientras que para el composite de 6 mm de espesor se usan 24 capas de refuerzo. Para el análisis de la influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares, se han fabricado las probetas descritas en la Tabla 26. Teniendo como referencia de comparación una probeta curada con una exposición continua, se han fabricado 3 tipos de probetas mediante ciclos de inicio/parada para un mismo tiempo de exposición.

**Tabla 26.** Probetas para el análisis de la influencia de la cadencia del tiempo de exposición.

Probeta	Espesor (mm)	Tipo de exposición	Cadencia del tiempo de exposición (s)	Tiempo de proceso total (s)	Intensidad UV (W/cm <sup>2</sup> )
<b>1C</b>	3	Continua	30	30	4
<b>30D</b>	3	Inicio/parada	5 s de exposición cada 30 s	180	4
<b>60D</b>	3	Inicio/parada	5 s de exposición cada 60 s	330	4
<b>120D</b>	3	Inicio/parada	5 s de exposición cada 120 s	630	4

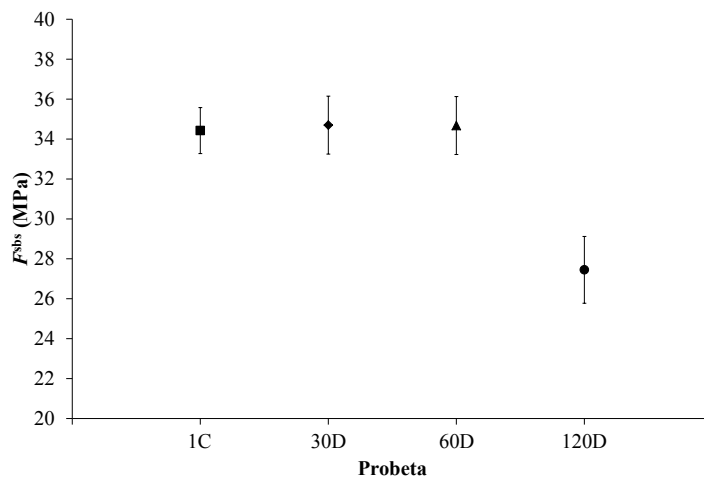
Con el objetivo de analizar el proceso de curado se ha empleado el utillaje específico desarrollado para controlar el proceso de curado (sistema ACRE). Todas las probetas fueron fabricadas mediante contacto a mano. Así, después de la impregnación de las fibras, las muestras no curadas se colocan en el utillaje de curado. Con el objetivo de determinar el efecto de las diferentes condiciones de curado en las probetas fabricadas, se han ensayado a flexión en viga corta (ILSS). La Figura 76 muestra los resultados de las mediciones de la resistividad del material durante el proceso de curado de las probetas de 3 mm. Se observa que aunque el tiempo de proceso total varía según el tipo de ciclo de inicio/parada, todas las probetas llegan a un valor de resistencia muy similar,

lo que denota que el grado de curado de todas las probetas es equiparable (las condiciones de curado y el tiempo de exposición en todas las probetas son los mismos).



**Figura 76.** Mediciones de la resistencia eléctrica del material vs. tiempo de exposición para diferentes cadencias de tiempo de exposición – 3 mm de espesor.

Por tanto, los posibles cambios en las propiedades interlaminares de las probetas serán consecuencia del proceso de curado. La Figura 77 muestra los resultados de *ILSS* de las probetas de 3 mm. Teniendo como referencia los valores de la probeta curada con exposición continua, se observa que los valores de resistencia interlaminar se mantienen constantes para las probetas curadas con paradas de hasta 60 s. En cambio, para las probetas fabricadas con paradas de 120 s, el valor de resistencia interlaminar se reduce considerablemente (alrededor de un 20%). Así, para las condiciones analizadas, la parada máxima entre ciclos de exposición debería estar en torno a un máximo de 60 s para asegurar unas propiedades de la matriz iguales a un curado continuo.



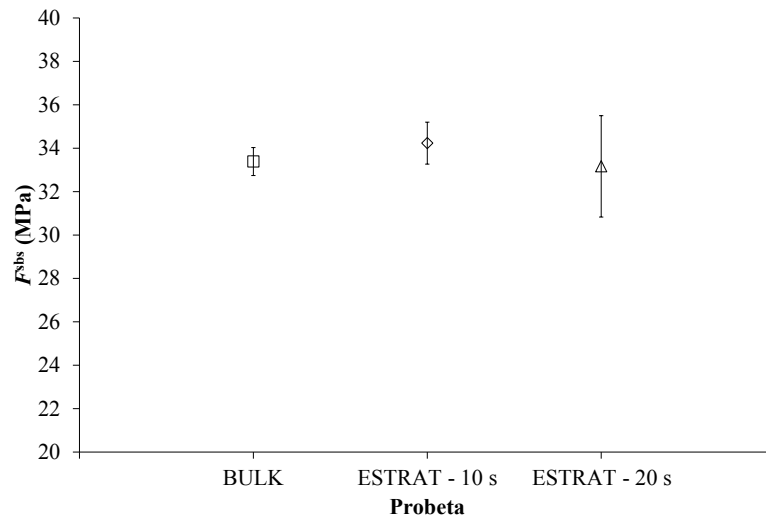
**Figura 77.** Resultados de *ILSS* de las probetas de 3 mm de espesor vs. diferente cadencia de tiempo de exposición.

Por otro lado, cogiendo como referencia los resultados obtenidos en el apartado 5.2 del curado en *bulk* de 6 mm de espesor, se han fabricado 2 tipos de composite mediante estratificados en 2 etapas (3 mm + 3 mm), con tiempos de curado diferentes en el primer estratificado, pero con un tiempo de curado total igual para todas las probetas (Tabla 27). Así, se ha evaluado si las propiedades interlaminares mejoran con un estado de curado intermedio en la primera etapa respecto a los resultados obtenidos en el apartado anterior. En el apartado 5.2 se demostró que, en estas condiciones de exposición, en tiempos de curado por debajo de 20 s la cara no expuesta presenta un grado de curado bajo con respecto a la superficie irradiada. Así, se decide que el tiempo de curado de los primeros estratificados sea como máximo 20 s. Se ha de comentar que el tiempo de espera entre el curado de los estratificados está por debajo 60 s.

**Tabla 27.** Probetas fabricadas mediante estratificados.

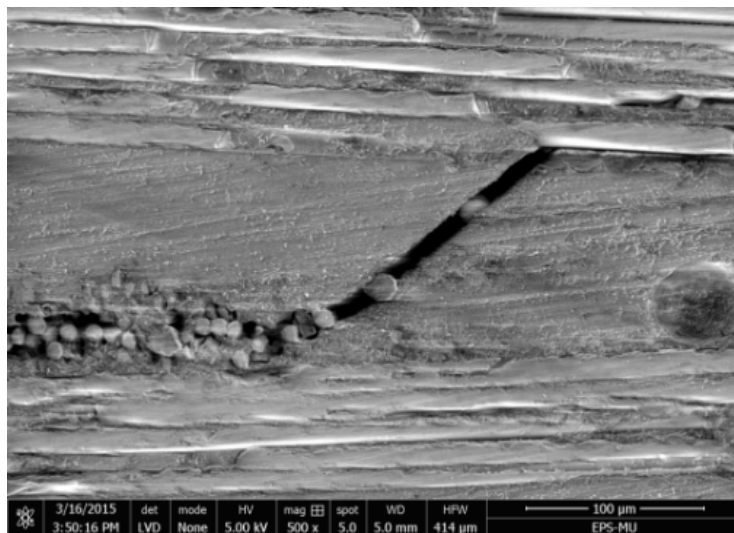
Probeta	Espesor (mm)	Tipo de laminado	Tiempo de exposición 1ª etapa (s)	Tiempo de exposición total (s)	Intensidad UV (W/cm <sup>2</sup> )
<b>BULK</b>	6	<i>Bulk</i>	-	240	1
<b>ESTRAT-10s</b>	6	Estratificado 2 etapas	10	240	1
<b>ESTRAT-20s</b>	6	Estratificado 2 etapas	20	240	1

La Figura 78 muestra los valores de resistencia interlaminar para las probetas fabricadas mediante estratificados. Teniendo como referencia los valores de *ILSS* de una probeta de 6 mm de espesor curada en *bulk*, no se observa una disminución de las propiedades interlaminares de las probetas con un primer ciclo de exposición de 10 s y 20 s. Ninguna de las probetas curadas en 2 etapas ha fallado por la intercara de unión, lo que remarca la adecuada adhesión entre los diferentes estratificados. Por ello se deduce que la adhesión entre los dos estratificados de las diferentes probetas es adecuada, equiparándose a una probeta curada en *bulk*.



**Figura 78.** Resultados de *ILSS* de las probetas fabricadas en 2 etapas para diferentes tiempos de exposición en la primera etapa.

Finalmente, la Figura 79 muestra una imagen de rotura interlaminar, modo de fallo presente en todas las probetas ensayadas; esto corrobora que las diferencias entre las diferentes probetas se deben a las propiedades de la matriz, derivadas del propio proceso de curado.



**Figura 79.** Caso de rotura interlaminar de una probeta ensayada.

Analizando los resultados previamente expuestos se puede extraer que teniendo como referencia los valores de la probeta curada con exposición continua, se observa que los valores de resistencia interlaminar se mantienen constantes para las probetas curadas con paradas de hasta 60 s. En cambio, para las probetas fabricadas con paradas de 120 s, el valor de resistencia interlaminar se reduce alrededor de un 20%.

Además, las probetas con un primer ciclo de exposición de 10 s y 20 s presentan una adhesión entre los dos estratificados adecuada, equiparándose a una probeta curada en *bulk*. Ninguna de las probetas curadas en 2 etapas ha fallado por la intercara de unión y no se observa una disminución de las propiedades interlaminares comparándolas con los resultados de *ILSS* de una probeta de 6 mm de espesor curada en *bulk*.

## 5.5 CONCLUSIONES

Este apartado se ha centrado en el desarrollo de la pultrusión UV fuera del molde hilera para la fabricación de perfiles rectilíneos. Para ello se han realizado estudios en diferentes ámbitos relacionados con el proceso, con lo que las conclusiones de este apartado se presentan siguiendo el mismo esquema:

- En cuanto al desarrollo de las formulaciones fotocurables las principales conclusiones son las siguientes:
  - La técnica de análisis que mejor describe el proceso de curado para materiales compuestos es el monitorizado eléctrico, puesto que es sensible a parámetros tales como el sistema fotoiniciador, el espesor del composite, contenido en fibra, etc. En cambio, el sistema foto-DSC, permite un análisis correcto en el caso de recubrimientos, barnices, etc., dónde el análisis sólo depende del curado de la resina, y no interfieren otros elementos como el refuerzo. Sin embargo, la desviación presente en las medidas de dureza del material puede hacer que la precisión de la medición no sea suficiente en grados de curado bajos. Por lo que si se busca un análisis exhaustivo de la evolución del grado de curado, puede que el análisis de la dureza superficial produzca demasiada desviación en la medida en grados de curado bajos, con lo que sería necesaria la búsqueda de otro método que permita relacionar el propio grado de curado y la resistencia eléctrica del material.
  - La formulación FPC-7621 NA – 4 (2% de Irgacure 2022) es una formulación válida para la lámpara de arco ya que los perfiles rectangulares empleados para la validación del proceso fabricados con esta resina superan los valores mínimos requeridos por los estándares más exigentes (E23) de la norma UNE-EN 13706-3.



- La formulación LED 5 (0,4% de Irgacure 819 y 1,2% de Irgacure 379) presenta el menor tiempo de curado necesario de las formulaciones estudiadas para la fuente UV LED junto con un curado superficial adecuado. En cuanto al fotoiniciador Irgacure 784, se concluye que no es apto para su aplicación en composites. Se comprobó que bajo la exposición a la luz UV, se produce un oscurecimiento del fotoiniciador, hasta tal punto que la superficie se vuelve opaca a la luz impidiendo que se pueda completar el curado en todo el espesor.
- La comparación del proceso de curado resultante con las dos fuentes ultravioleta empleadas en el trabajo arroja las conclusiones listadas a continuación:
  - Se ha demostrado que la fuente UV LED presenta una mayor capacidad de penetración para el curado de composites de gran espesor (50% menos de tiempo de curado que la lámpara de arco para un composite de 3 mm de espesor, y 30 % menos para 6 mm de espesor) debido principalmente a las características de su espectro de emisión.
  - Las probetas fabricadas con la fuente UV LED presentan propiedades interlaminares ligeramente superiores, siendo algo más notorio para el caso de 6 mm. Esto puede ser achacable al hecho de que la capacidad de penetración de la lámpara de arco es limitada, con lo que el grado de curado puede variar significativamente entre la cara expuesta y no expuesta durante el proceso de curado, con lo que pueden inducirse mayores tensiones internas, aunque se requiere de posteriores análisis.
- De la fabricación de perfiles para estructuras de absorción de energía en automoción se extraen estas conclusiones:
  - El acabado superficial no es equiparable al obtenido por la pultrusión tradicional. El realizar el curado fuera del molde conlleva el no poder copiar el acabado del mismo, con lo que el acabado final del perfil no llega a los estándares de calidad de la pultrusión térmica.
  - Se ha demostrado que la fuerza de tiro en el molde se reduce significativamente en comparación con el proceso de pultrusión tradicional. A una velocidad de tiro de 0,65 m/min la fuerza máxima captada está en torno a 80 N, siendo la máxima de unos 180 N cuando la velocidad es el cuádruple (2,6 m/min).

- Del modelo desarrollado para la predicción de la fuerza de tiro se debe comentar que se ha obtenido una buena correlación entre los datos teóricos y los experimentales, corroborando que aun en fase preliminar, el modelo se ajusta con precisión a las fuerzas medidas experimentalmente.
- Las propiedades mecánicas a compresión obtenidas de los perfiles pultruidos están al nivel, o incluso mejoran las propiedades mecánicas obtenidas por otros grupos de investigación en perfiles obtenidos por pultrusión térmica.
- Se puede definir el valor de 1,95 – 2 m/min como velocidad de tiro máxima para una sola fuente LED. Mientras que el límite para la lámpara de arco se encuentra en 0,65 m/min.
- Un aumento de la velocidad de tiro se traduce en una reducción del grado de curado final de los perfiles pultruidos.
- La expansión que se puede dar a la salida del molde es crítica. Se puede concluir que la presencia de los vacíos entre mechas debidos a la expansión a la salida del molde reduce significativamente la resistencia interlaminar del composite. Estos vacíos actúan como iniciadores de grieta, reduciendo la resistencia interlaminar resultante. En cuanto a los ensayos de compresión cuasi-estática, los perfiles curados con la fuente UV LED también muestran valores mayores, aproximadamente 48 kJ/kg; mientras que las probetas curadas con la lámpara de arco presentan valores en torno a un 8% menores. La reducción de las propiedades interlaminares del composite, por tanto, afecta directamente a la capacidad de absorción de energía del perfil.
- Finalmente, el estudio llevado a cabo en torno al curado en diferentes etapas presenta las conclusiones abajo enumeradas:
  - La adhesión entre un composite curado en 2 etapas, habiendo curado la primera completamente presenta una energía de fractura interlaminar notablemente inferior a un composite curado en *bulk*, debido a la presencia de la intercara de unión.
  - El efecto de intercara de unión se reduce si el grado de curado de la primera etapa es bajo. Las probetas con un primer ciclo de exposición de 10 s y 20 s presentan una adhesión entre los dos estratificados adecuada,

equiparándose a una probeta curada en *bulk*. Ninguna de las probetas curadas en 2 etapas ha fallado por la intercara de unión y no se observa una disminución de las propiedades interlaminares comparándolas una probeta curada en *bulk*.

A continuación se muestran los objetivos generales del trabajo, remarcando los cumplidos hasta el momento:

- ✓ Desarrollo y verificación de la pultrusión con lámparas UV tradicionales (vapor de mercurio) y UV LED de alta intensidad.
- x Caracterización del proceso de curado → se seguirá trabajando en el siguiente capítulo.
- ✓ Fabricación de una pieza tipo lineal (perfil para absorción de energía de impacto) y comparación ambos sistemas de curado.
- ✓ Identificación de los límites de productividad del proceso (lineal).
- ✓ Predicción de la fuerza de tiro resultante en el molde.
- x Obtención de perfiles de pultrusión no-rectilíneos o 3D.



## Capítulo 6

---

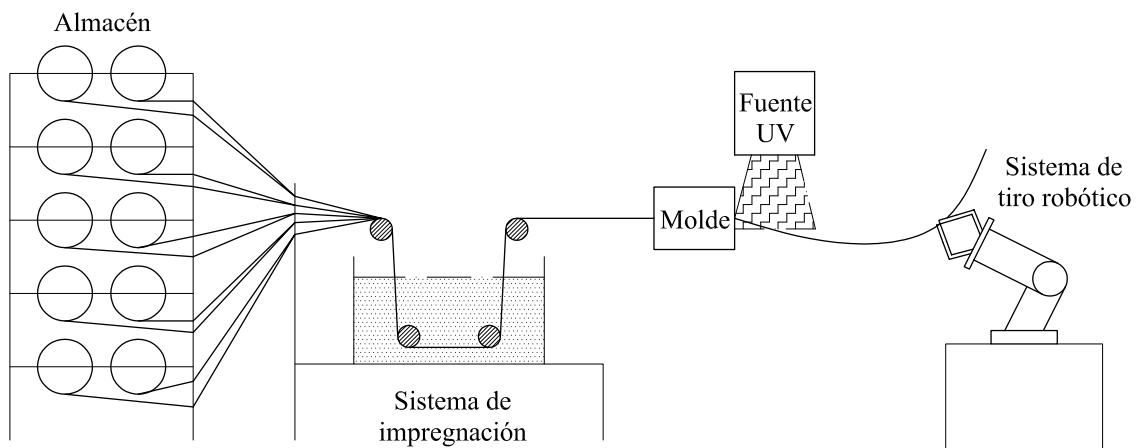
### **Transformación por pultrusión UV no-rectilínea**



## 6 Transformación por pultrusión UV no rectilínea

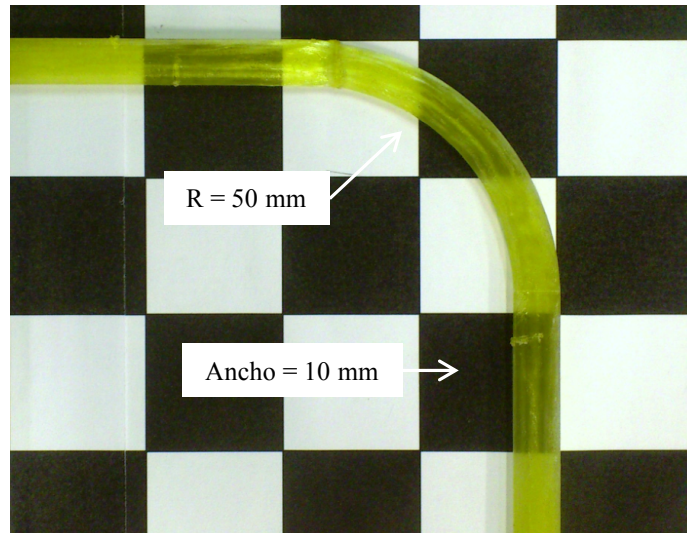
### 6.1 PUESTA A PUNTO DEL PROCESO

Para la fabricación de perfiles curvos, se ha modificado la parte final de la máquina para adaptar un brazo robótico Staübli TX60 (Robot de 6 ejes ideal para labores de manipulación y ensamblaje; gran precisión y rapidez de movimientos) al proceso. Con todos los cambios realizados, el esquema del proceso de pultrusión se mantiene como aparece en la siguiente figura, pudiendo realizar también el tiro lineal sin desmontar el brazo robótico (Figura 80). La fuente empleada es la UV LED.



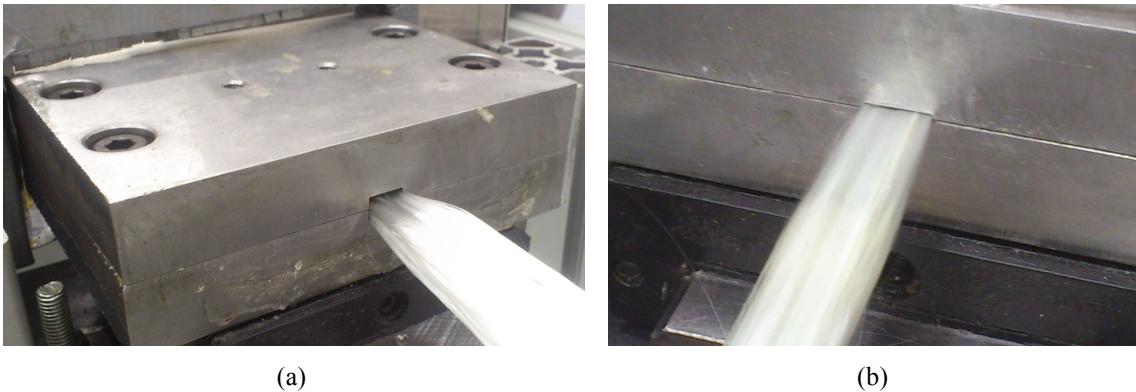
**Figura 80.** Esquema pultrusión no-rectilínea o 3D.

El principal objetivo de esta tarea es la obtención y el análisis del proceso de fabricación de un perfil curvo. Para ello, como pieza tipo se ha definido un perfil con un radio de curvatura de 50 mm y una sección de  $10 \times 2 \text{ mm}^2$  como aparece en la Figura 81. Se han realizado diversas pruebas de tiro con el robot para analizar la fuerza máxima de tiro admisible para el posterior diseño del molde. Se ha constatado que con perfiles con dimensiones superiores a 10 mm x 2 mm se alcanzaba la fuerza máxima de tiro por el robot disponible. Además, también se probaron diferentes cantidades de fibra, siendo 6 *rovings* de 4800 TEX la máxima cantidad admisible antes de superar la fuerza de tiro del robot.



**Figura 81.** Detalle del perfil curvo objetivo.

La siguiente figura muestra el detalle de entrada y salida del molde fabricado.



**Figura 82.** Entrada (a) y salida del molde (b).

A continuación se describen los parámetros de procesamiento que se han empleado para la puesta a punto del proceso de pultrusión para perfil curvo o no-rectilíneo:

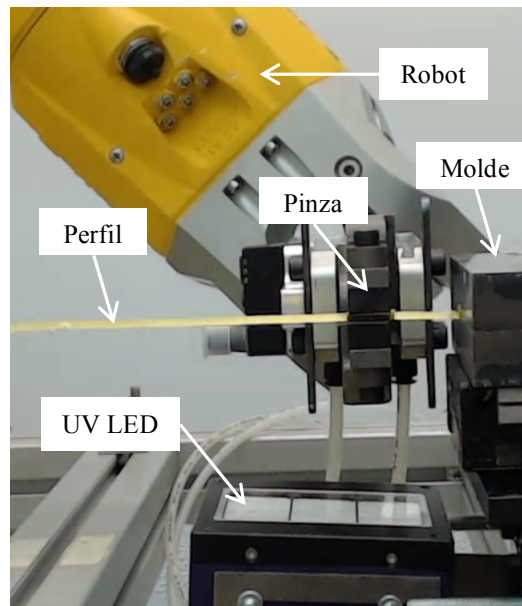
- Sistema fotoiniciador:
  - o Sistema fotoiniciador LED 5.
- Fuentes UV empleadas:
  - o UV LED.
- Dimensiones perfil 10 mm x 2 mm (6 *rovings* de 4800 TEX).
- Velocidades de tiro:
  - o Hasta 4 %/s (limitado por el brazo robótico).
- Intensidad de emisión:
  - o Hasta 8 W/cm<sup>2</sup> – Fuente UV LED.



- Impregnación en baño abierto.

## 6.2 DISEÑO DEL SISTEMA DE TIRO Y PROGRAMACIÓN DE LA TRAYECTORIA DE TIRO

Como se ha comentado anteriormente se dispone de un robot de 6 ejes Staübli TX60 equipado con un controlador CS8C, que se ha utilizado para realizar el tiro y definir la trayectoria del perfil a la salida del molde. Para ello se ha empleado una pinza PG 32 AS T12 acoplable al robot y controlada neumáticamente de la empresa Tünkers Ibérica S.L. La siguiente figura muestra en detalle una imagen de la salida del molde con el proceso listo para comenzar la fabricación de perfiles no-rectilíneos.



**Figura 83.** Detalle de la salida del molde durante el proceso de pultrusión 3D.

Además, es necesario desarrollar la programación referida al tiro robótico, para que el robot pueda realizar el tiro no rectilíneo del perfil a la salida del molde. En esta primera fase, la ejecución del tiro es secuencial o no-continua, ya que para un tiro sin paradas se requerirían al menos 2 brazos robóticos.

El diseño de las trayectorias de los diferentes perfiles a fabricar se ha realizado mediante el Simulador de Robots Staübli (Figura 84), permitiendo desarrollar las

trayectorias mediante el lenguaje VAL3. De este modo, se puede realizar el estudio de la trayectoria de tiro sin necesidad de poner en funcionamiento el proceso de pultrusión.

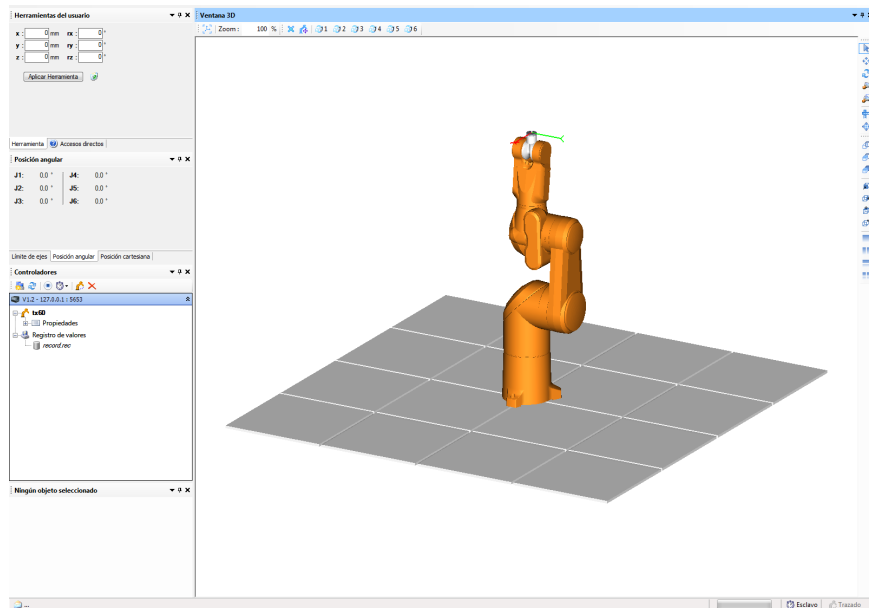
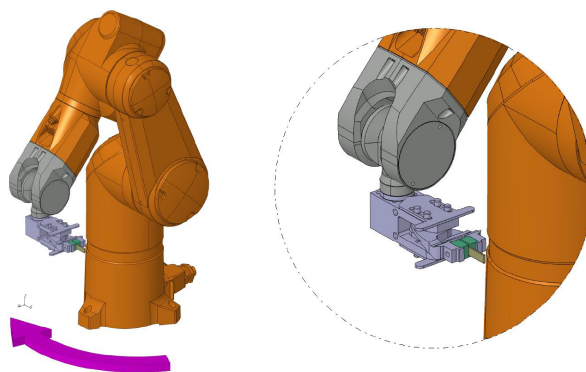
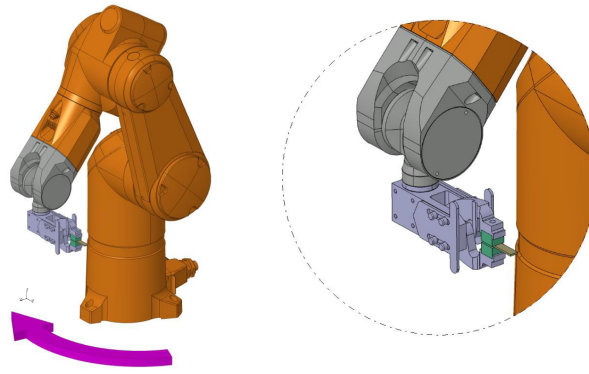


Figura 84. Entorno del Simulador de Robots Stäubli.

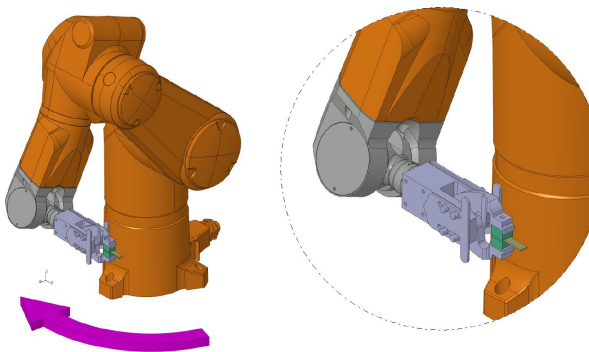
La siguiente problemática a resolver es la forma de sujeción de la pinza neumática por parte del robot para realizar la trayectoria de tiro diseñada. Se han estudiado diferentes variantes de sujeción (Figura 85). La opción 1 (Figura 85a) fue desechada ya que se decidió que el molde del perfil se mantenga siempre con la misma orientación, esto es, con el lado de 10 mm paralelo al suelo. Por ello, las formas de agarre posibles se ven representadas en las Figura 85b y Figura 85c, habiéndose seleccionado la opción 2.



(a) Opción 1



(b) Opción 2



(c) Opción 3

**Figura 85.** Diferentes opciones de acople entre la pinza y el robot.

### 6.3 EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO EN LA PULTRUSIÓN NO-RECTILÍNEA

Los diferentes trabajos de investigación presentados en secciones anteriores muestran las ventajas que presenta la combinación del curado UV y la pultrusión. Uno de los beneficios más significativos es la posibilidad de fabricar perfiles no-rectilíneos sin necesidad de ningún tipo de molde o utillaje adicional, solamente mediante el empleo de un brazo robótico como sistema de tiro. Aunque se ha demostrado la posibilidad de fabricar perfiles no-rectilíneos, la mayoría de los aspectos referidos al proceso no han sido analizados hasta la fecha: el efecto de la formulación y la fuente UV, el diseño del molde, la estimación de la fuerza de tiro, el diseño de las trayectorias de tiro, la simulación del proceso y las técnicas de monitorizado, las propiedades mecánicas resultantes, etc. Uno de los aspectos que se ha demostrado crítico (apartado 5.3.4) en la pultrusión UV fuera del molde hilera para perfiles rectilíneos es el curado del perfil a la salida del molde. En el caso de la fabricación de perfiles no rectilíneos, este aspecto puede ser aun más importante. Esto es debido a que el sobrecurado o el curado

insuficiente del perfil se puede traducir en un perfil curvo defectuoso. En este sentido, es necesario el análisis de los principales parámetros de procesado (intensidad de emisión y velocidad de tiro) para comprender el proceso de fabricación de perfiles no rectilíneos y poder definir una ventana óptima de procesado. Las diferentes combinaciones de intensidades de emisión y velocidades de tiro se traducen en diferentes grados de curado del perfil a la salida del molde. Por ello, uno de los factores para definir una ventana de procesado adecuada es el análisis del grado de curado a la salida del molde con diferentes condiciones de procesado. Este es el objetivo de este apartado, donde se ha analizado la influencia de diferentes velocidades de tiro e intensidades de emisión en el grado de curado de perfiles curvos a la salida del molde.

La combinación de parámetros analizados ha sido la siguiente:

- Velocidades de tiro:
  - 2 °/s (1,75 mm/s).
  - 3 °/s (2,62 mm/s).
  - 4 °/s (3,50 mm/s).
- Intensidades de emisión:
  - 0,8 W/cm<sup>2</sup>.
  - 2,4 W/cm<sup>2</sup>.
  - 4 W/cm<sup>2</sup>.
  - 6 W/cm<sup>2</sup>.
  - 8 W/cm<sup>2</sup>.

El análisis experimental de la evolución del grado de curado a la salida del molde se ha realizado mediante la monitorización de la resistencia eléctrica del material, ya que, como se ha comentado anteriormente, se ha demostrado como una técnica adecuada para este análisis [100, 101, 153]. Retomando lo anteriormente comentado, este tipo de sensores se basa en la relación entre la resistividad del material y el grado de curado de la resina, midiendo la caída de potencial a través de la muestra y la corriente eléctrica aplicada. Por tanto, los cambios en la resistencia eléctrica ( $R$ ) del material reflejan los cambios en el grado de curado y en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [102]. Por tanto, la resistencia eléctrica ( $R$ ) depende directamente del grado de curado del material y de la temperatura [102]. Basándose en literatura [97, 98], en este trabajo se asume que la resistencia eléctrica ( $R$ ) puede ser expresada separadamente mediante una función

$f_1(\alpha)$  dependiente del grado de curado ( $\alpha$ ) y otra función  $f_2(T)$  dependiente de la temperatura como se define en la siguiente ecuación:

$$R = f_1(\alpha)f_2(T) \quad (6.1)$$

En los anteriores apartados de este trabajo, el monitorizado de la resistencia eléctrica se ha empleado únicamente para identificar cuándo se alcanzaba un valor de resistencia constante que denotaba el final del proceso de curado. Además, las condiciones de curado se mantenían constantes, con lo que la temperatura del material en todos los casos era muy similar. Por ello, no era necesario el desacople del efecto de la temperatura de la medición de la resistencia eléctrica. En cambio, en este caso, las temperaturas resultantes en el composite van a ser diferentes debido a que se van a analizar diferentes intensidades de emisión. Por ello, para relacionar la señal de resistencia eléctrica con la  $T_g$  y el grado de curado, es necesario el desacople de la señal de temperatura de la señal obtenida durante el proceso.

El proceso de curado se inicia con la exposición del perfil a la radiación UV, por lo que la temperatura no es un parámetro controlable. De hecho, la temperatura es una suma de los efectos de la reacción exotérmica de curado y el calor proveniente de la lámpara UV. Por tanto, no es posible realizar ciclos de curado isotermos con el objetivo de suprimir la influencia de la temperatura de la señal de resistencia obtenida durante el proceso. Además, la relación entre la resistencia eléctrica y la temperatura puede variar dependiendo del estado del material (resina líquida o curada). Sin embargo, como el tiempo de gel en el curado UV es despreciable [63], el efecto de la temperatura en el estado líquido de la resina tiene menor influencia en la medición. Así, en el curado UV, el efecto de la temperatura para polímeros vítreos puede ser representada mediante una ecuación de Arrhenius [97, 99]:

$$f_2(T) = a^* \exp\left(\frac{b^*}{T}\right) \quad (6.2)$$

donde, los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  se obtienen experimentalmente midiendo la resistencia eléctrica durante el proceso de enfriamiento del composite después del curado UV.

Este proceso de enfriamiento se refiere al período posterior al final de la exposición de luz UV (Figura 87), cuando el proceso de curado ha finalizado (el valor de resistencia llega a una asíntota horizontal), a partir del cual se ha medido la evolución de la resistencia eléctrica hasta temperatura ambiente.

Si se combinan las ecuaciones 6.1 y 6.2, se puede determinar la señal de resistencia desacoplada del efecto de la temperatura  $R_{\text{decoupled}}$ :

$$R = f_1(\alpha) \left( a^* \exp\left(\frac{b^*}{T}\right) \right) \rightarrow f_1(\alpha) = \frac{R}{\left( a^* \exp\left(\frac{b^*}{T}\right) \right)} = R_{\text{decoupled}} \quad (6.3)$$

Así, y basándose en literatura, se puede definir el grado de curado ( $\alpha$ ) según la siguiente ecuación [99, 103]. La razón de no emplear la dureza superficial para determinar el grado de curado del material es la gran desviación obtenida en los anteriores apartados.

$$\alpha = \frac{\log(R_{\text{decoupled}}) - \log((R_{\text{decoupled}})_{\min})}{\log((R_{\text{decoupled}})_{\max}) - \log((R_{\text{decoupled}})_{\min})} \alpha_{\text{final}} \quad (6.4)$$

donde,  $(R_{\text{decoupled}})_{\min}$  y  $(R_{\text{decoupled}})_{\max}$  se refieren a los valores mínimos y máximos para  $R_{\text{decoupled}}$  respectivamente; y  $\alpha_{\text{final}}$  es el grado de curado final de los perfiles fabricados.

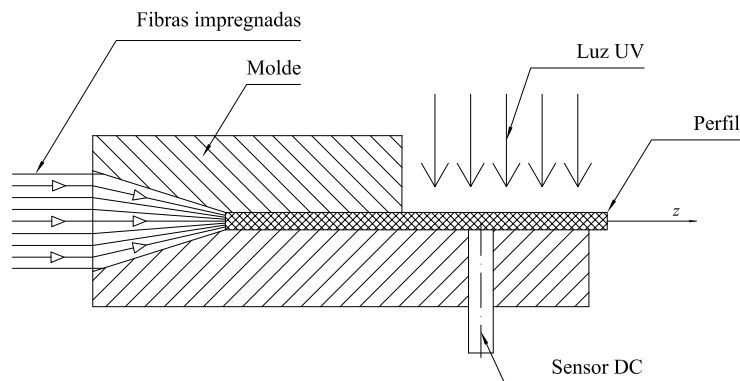
El grado de curado final de los perfiles se define mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha_{\text{final}} (\%) = \frac{\Delta H_A - \Delta H_B}{\Delta H_A} \cdot 100 \quad (6.5)$$

donde,  $\Delta H_A$  es el valor de entalpía para la resina completamente curada; y  $\Delta H_B$  es la entalpía restante para alcanzar el máximo grado de curado para la resina obtenida mediante M-DSC.

Por otro lado, para medir la resistencia eléctrica del perfil, es imperativo asegurar un contacto directo entre el sensor y el composite. Por ello, no es posible emplear el sensor

DC directamente en la salida del molde. Como solución a este problema, se ha fabricado un nuevo molde (Figura 86) con el objetivo de simular las condiciones de curado de la pultrusión no-rectilínea. En este caso el perfil se mantiene estático y es expuesto a la radiación UV desde una cara. El sensor está en contacto con la cara no expuesta (la última zona del composite en ser curada) y al no existir movimiento relativo entre el perfil y el propio sensor, la medición de la resistencia eléctrica puede ser llevada a cabo satisfactoriamente. La temperatura (a través del sensor) y la resistencia eléctrica del material se monitorizan desde el inicio del proceso hasta el curado máximo del material. Todos los perfiles se consideran curados cuando el valor de resistencia eléctrica converge en un valor constante. A partir de este punto, se finaliza la exposición de radiación UV para llevar a cabo el monitorizado del proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente. Una vez que el proceso de curado completo se caracteriza, se puede determinar el grado de curado resultante bajo diferentes velocidades de tiro. De hecho, se puede asumir que cada velocidad de tiro es equivalente a un tiempo específico de exposición (el diámetro del sensor es 16 mm). Por tanto, si se desarrolla un modelo de curado basado en las mediciones de resistencia eléctrica del material durante el proceso de curado, se pueden relacionar el tiempo de exposición y el grado de curado en la salida del molde.



**Figura 86.** Molde para el análisis de la resistencia eléctrica en la pultrusión no-rectilínea.

Con el objetivo de determinar la evolución del grado de curado del composite bajo diferentes condiciones de curado desde el monitorizado de la resistencia eléctrica, se necesita un modelo cinético que describa correctamente la reacción de curado. En este trabajo se ha empleado un modelo autocatalítico ya que es un modelo que se ha demostrado viable a la hora de modelar el proceso de fotopolimerización [94]. El modelo autocatalítico empleado puede ser expresado como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k^* \alpha^{m^*} (1-\alpha)^{n^*} \rightarrow \alpha(t) = \int_0^t k^* \alpha^{m^*} (1-\alpha)^{n^*} dt \quad (6.6)$$

donde,  $\alpha$  es el grado de curado del material durante el tiempo,  $t$ ;  $k^*$  es la constante de velocidad;  $m^*$  es el exponente autocatalítico; y  $n^*$  es el orden de la reacción.

Combinando las ecuaciones 6.4 y 6.6 el modelo cinético se puede desarrollar como:

$$\int_0^t k^* \alpha^{m^*} (1-\alpha)^{n^*} dt = \frac{\log(R_{\text{decoupled}}) - \log((R_{\text{decoupled}})_{\min})}{\log((R_{\text{decoupled}})_{\max}) - \log((R_{\text{decoupled}})_{\min})} \alpha_{\text{final}} \quad (6.7)$$

Los valores de la constante de velocidad  $k^*$  varían dependiendo de la intensidad de emisión [94]. Esta dependencia de la constante de velocidad y la intensidad de emisión puede ser expresada como:

$$k^* = k_0^* I^\beta \quad (6.8)$$

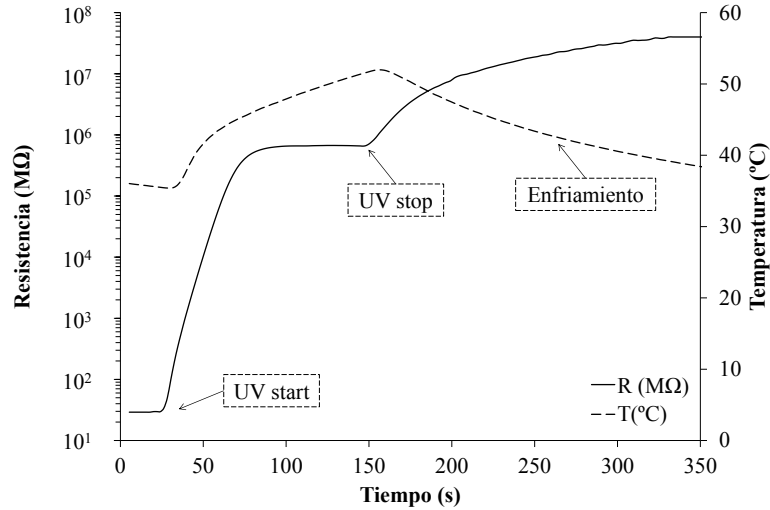
donde,  $I$  es la intensidad de emisión UV;  $k_0^*$  es un valor constante para todas las intensidades; y  $\beta$  es un exponente constante que está unido con el tipo de mecanismo de terminación de la reacción [95].

### 6.3.1 Evolución del grado de curado a la salida del molde

La evolución del grado de curado a la salida del molde se ha analizado empleando el molde descrito en la Figura 86. En este caso también se han monitorizado las señales de resistencia ( $R$ ) y temperatura ( $T$ ) para todas las combinaciones de velocidades de tiro e intensidades de emisión analizadas. El primer paso para analizar el grado de curado a la salida del molde es desacoplar el efecto de la temperatura de la señal de resistencia adquirida durante los diferentes ensayos. La Figura 87 muestra un ejemplo de las señales adquiridas durante un ensayo (en este caso para una intensidad de 2,4 W/cm<sup>2</sup>). Analizando la señal de resistencia se observa cómo después de aumentar bruscamente por la reacción de fotopolimerización, la resistencia se estabiliza, denotando que el proceso de curado ha concluido. En cuanto a la temperatura durante el proceso de curado, se diferencian dos zonas principalmente: la primera, con una pendiente más pronunciada, es debida a la suma de la exotermia de la reacción y el calor proveniente

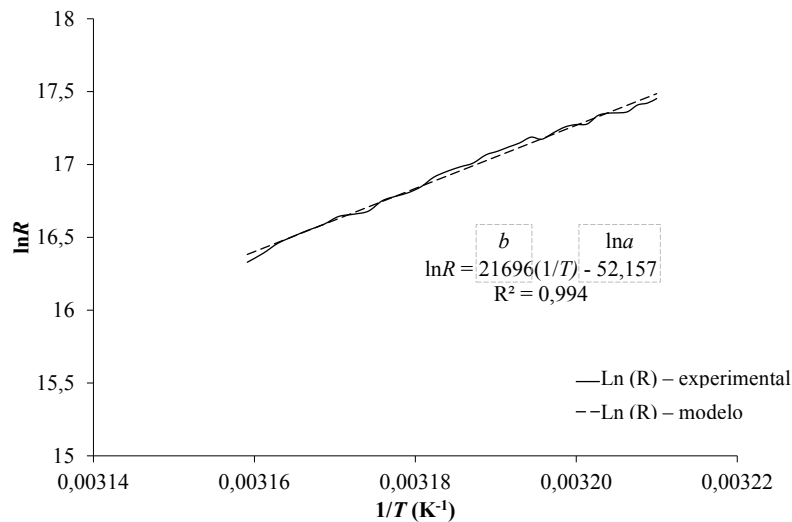


de la fuente UV; la segunda zona, con una pendiente menos pronunciada, está relacionada con el final de la reacción de curado, con lo que la exotermia de la propia reacción es menor. Finalmente, en el proceso de enfriamiento la temperatura disminuye, aumentando la resistencia eléctrica del material.



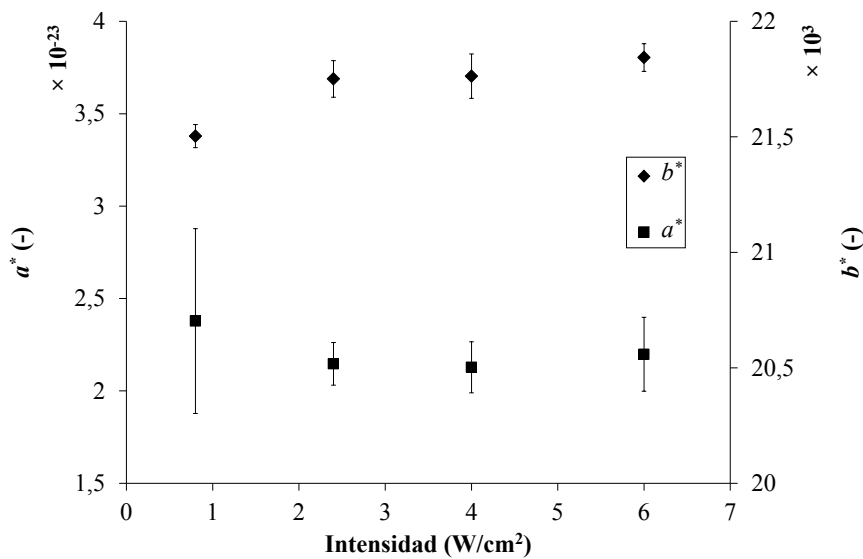
**Figura 87.** Ejemplo de las señales ( $R$  y  $T$ ) para una intensidad de  $2,4 \text{ W/cm}^2$ .

El siguiente paso es la determinación experimental de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ . Estos parámetros se determinan analizando el proceso de enfriamiento después del curado UV. La Figura 88 muestra un ejemplo de comparación del valor experimental de la resistencia durante el proceso de enfriamiento y la predicción según el modelo de Arrhenius (ecuación 6.2) para una intensidad de  $0,8 \text{ W/cm}^2$ . Se debe recalcar que el modelo de Arrhenius predice con exactitud los valores de resistencia experimentales.



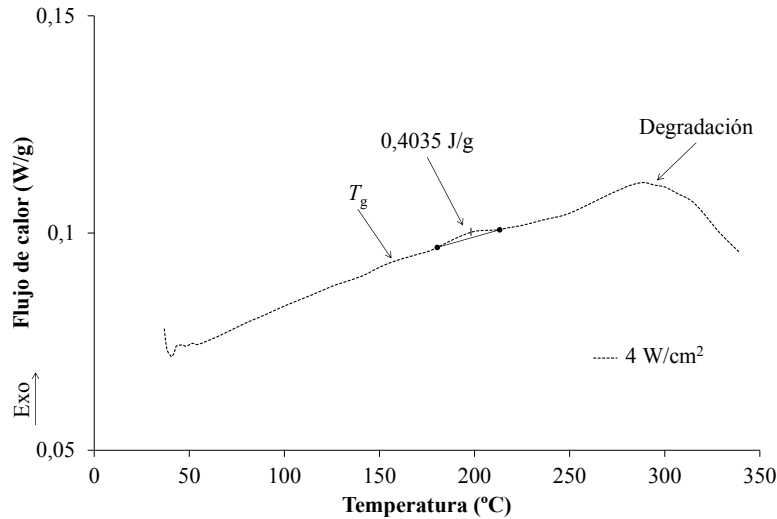
**Figura 88.** Comparación del valor experimental de la resistencia durante el proceso de enfriamiento y la predicción según el modelo de Arrhenius para una intensidad de  $0,8 \text{ W/cm}^2$ .

Por otro lado, los valores de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  están relacionados con el comportamiento del material completamente curado. Esto es, dichos parámetros han de ser independientes de la intensidad de emisión dentro de la desviación propia de una medida experimental. La Figura 89 presenta los valores experimentales de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  (por problemas en la medición en el proceso de curado, los valores para la intensidad de emisión de  $8 \text{ W/cm}^2$  no pueden ser mostrados). El parámetro  $a^*$  se encuentra entre  $2 \cdot 10^{-23}$  y  $2,5 \cdot 10^{-23}$ ; mientras que el valor de  $b^*$  está en torno a  $21,8 \cdot 10^3$ .



**Figura 89.** Valores experimentales de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ .

Siguiendo con el análisis, se debe determinar el grado de curado final alcanzado para cada intensidad de emisión. Este parámetro se determina a través del análisis M-DSC para todos los perfiles fabricados. La Figura 90 muestra un ejemplo representativo (en este caso para una intensidad de  $4 \text{ W/cm}^2$ ) de la curva de flujo de calor vs. tiempo obtenidas mediante M-DSC. Esta curva presenta 3 picos: el primer pico, situado alrededor de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , está relacionado con la  $T_g$  del material (apartado 5.3.3); el segundo pico, situado en torno a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , está relacionado con el curado del material (ésta es el área a analizar para definir el grado de curado final del composite); y el último pico que está situado en torno a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  se atribuye a la degradación del composite. Por lo tanto, el pico a analizar es el situado alrededor de  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 90.** Ejemplo de la curva de flujo de calor vs. tiempo obtenida mediante M-DSC (4 W/cm<sup>2</sup>).

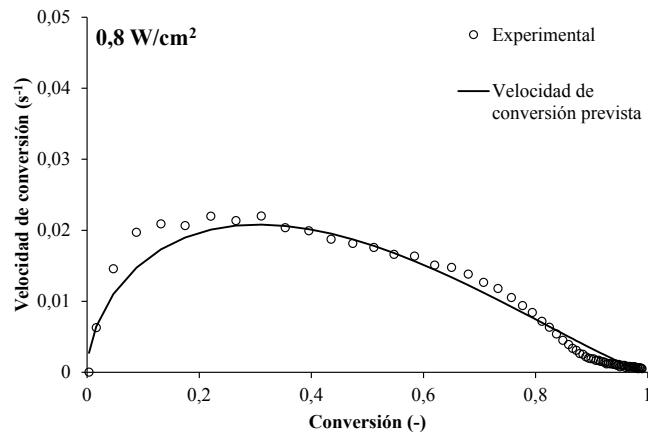
La técnica foto-DSC se ha empleado para definir la entalpía referida al curado máximo. La entalpía referida para un curado máximo está en torno a 208 J/g. Este dato se muestra en la Tabla 28 junto con los obtenidos del análisis M-DSC para las diferentes condiciones analizadas. En la misma tabla se presenta el grado de curado máximo que presentan las probetas curadas bajo diferentes condiciones junto con las temperaturas de inicio ( $T_{init}$ ) y pico ( $T_{peak}$ ) del pico referido al curado de las curvas de M-DSC. Se puede concluir que el grado de curado final de todas las probetas es muy similar, aproximadamente 99%, al igual que las temperaturas  $T_{init}$  y  $T_{peak}$ .

**Tabla 28.** Resultados referidos a las técnicas foto-DSC y M-DSC.

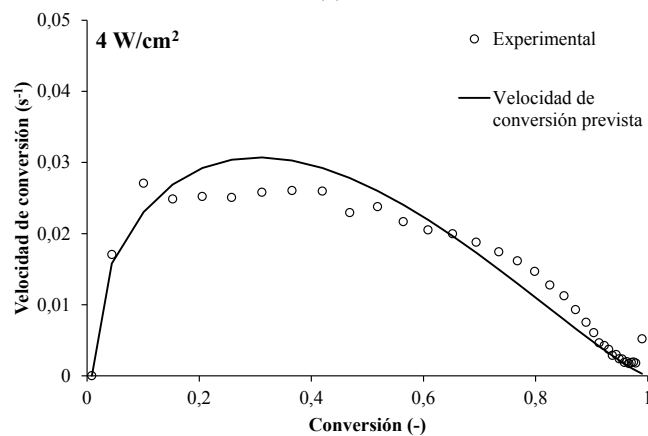
Probeta	$\Delta H_A$ (J/g)	$\Delta H_B$ (J/g)	$\alpha_{final}$ (%)	$T_{init}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)
0,8 W/cm <sup>2</sup>		0,4167	99,3	177,74	194,95
2,4 W/cm <sup>2</sup>		0,4035	99,3	178,76	195,40
4 W/cm <sup>2</sup>	208	0,5300	99,1	178,38	197,74
6 W/cm <sup>2</sup>		0,5190	99,1	180,81	198,08
8 W/cm <sup>2</sup>		0,4883	99,1	176,55	197,89

Una vez que se han determinado todos los parámetros necesarios, se ha desarrollado el modelo cinético que describe el proceso de curado UV. La Figura 91 muestra las curvas de velocidad de conversión experimentales frente al tiempo del material para las intensidades de 0,8 W/cm<sup>2</sup> (Figura 91a), 4 W/cm<sup>2</sup> (Figura 91b) y 8 W/cm<sup>2</sup> (Figura 91c). Las mismas figuras muestran las predicciones del modelo autocatalítico para las mismas intensidades. Analizando la intensidad más baja y la intermedia se observa que el

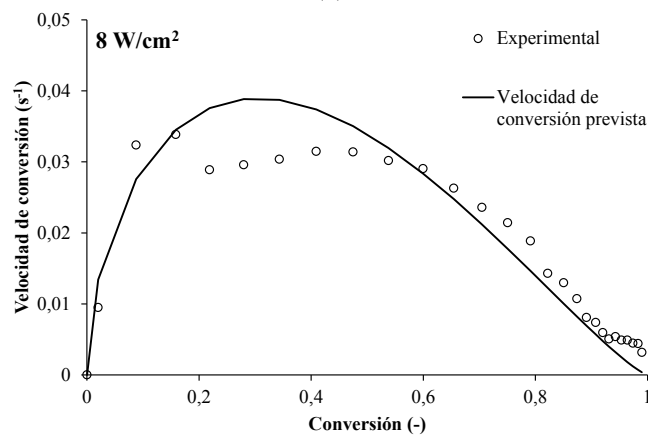
modelo predice adecuadamente los datos experimentales. Sin embargo, en el caso de la intensidad más elevada la precisión es más baja. Esto es debido a que con una intensidad tan elevada ( $8 \text{ W/cm}^2$ ) la reacción de curado es muy rápida. Esto se traduce en una reducción de los datos adquiridos en la parte inicial de la curva de velocidad de conversión. De todos modos, se puede concluir que el ajuste general de las curvas teóricas y las experimentales es adecuado.



(a)



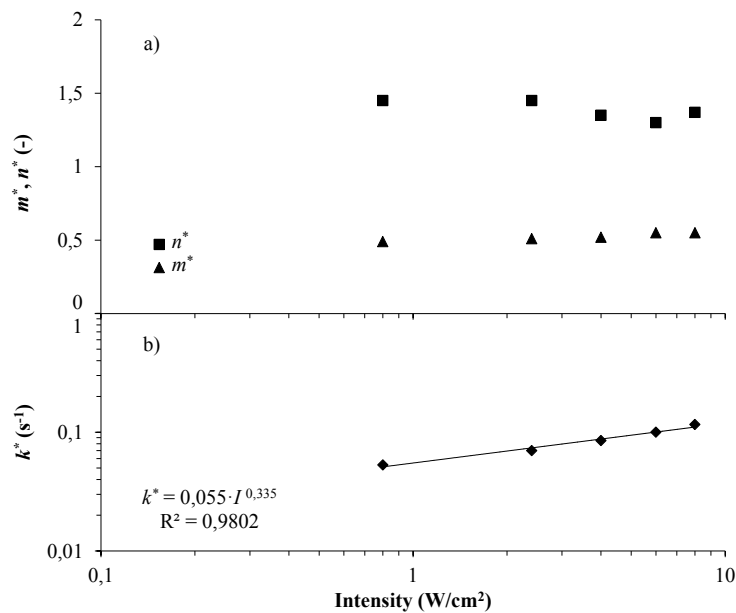
(b)



(c)

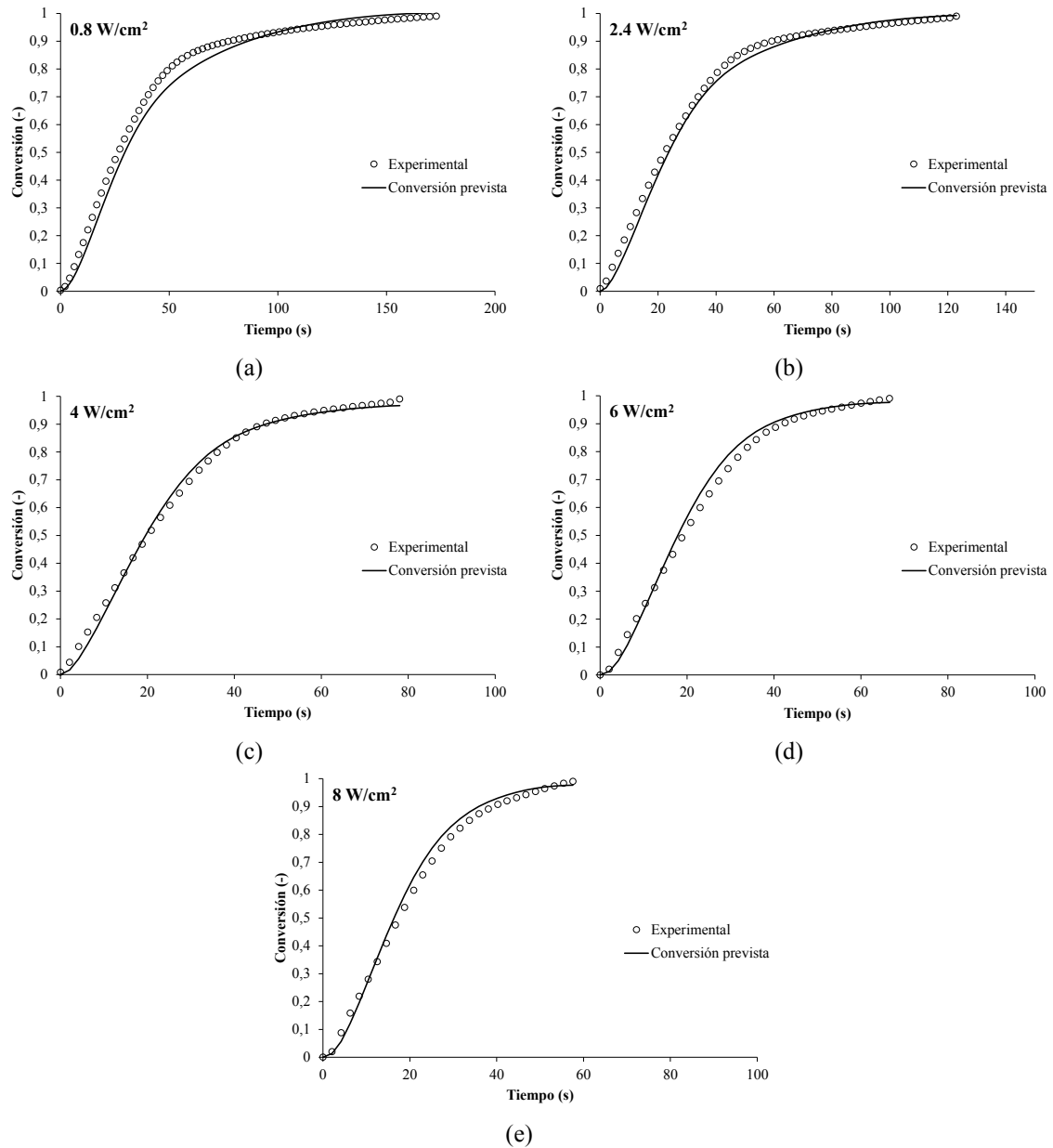
**Figura 91.** Comparación de las curvas teóricas y experimentales de las curvas de velocidad de conversión vs. conversión para las intensidades de  $0,8 \text{ W/cm}^2$  (a),  $4 \text{ W/cm}^2$  (b) y  $8 \text{ W/cm}^2$  (c).

La siguiente figura presenta los parámetros experimentales resultantes del modelo autocatalítico. Se observa que el exponente de autoaceleración  $m^*$  presenta un valor muy cercano a 0,5; mientras que el orden de la reacción  $n^*$  adquiere un valor cercano a 1,5 con una pequeña tendencia a disminuir a medida que la intensidad de emisión decrece. La misma figura presenta los valores correspondientes a la constante de velocidad  $k^*$  para las diferentes intensidades, demostrando la relación con la intensidad presentada en la ecuación 6.8. El exponente  $\beta$  está relacionado con el mecanismo de terminación de la reacción [94]. Como el valor de  $\beta < 0,5$  se puede determinar que el mecanismo de terminación de la reacción predominante es la terminación radical [94].



**Figura 92.** Recopilación de los parámetros del modelo cinético.

Como se muestra en la Figura 93, se puede determinar la evolución del grado de curado en función del tiempo para diferentes intensidades. Esta figura muestra la comparación entre los datos experimentales y la predicción del modelo autocatalítico. Se puede concluir que el modelo predice con exactitud los datos experimentales obtenidos del monitorizado de la resistencia eléctrica. Se observa que aunque todas las probetas llegan a un grado de curado final muy similar, cuanto mayor es la intensidad de emisión, mayor es la velocidad de curado y menor el tiempo de curado necesario. Consecuentemente, el modelo que se ha desarrollado predice con exactitud la evolución del grado de curado bajo las condiciones de curado analizadas.

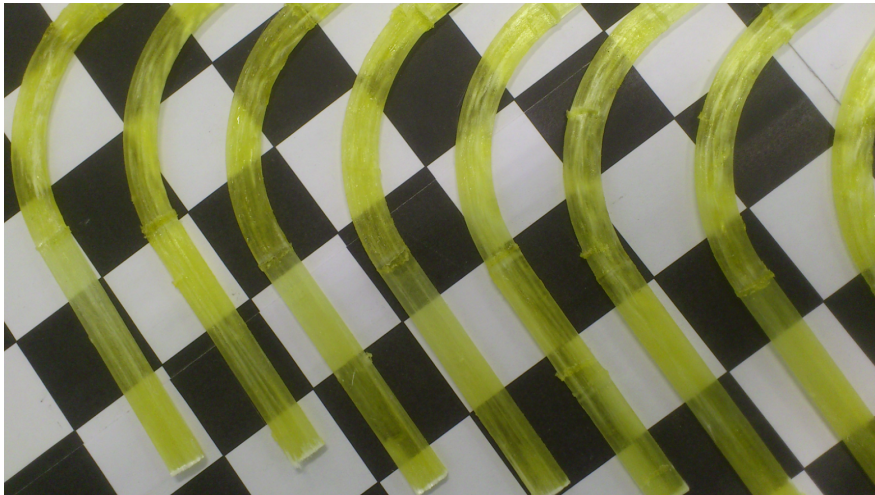


**Figura 93.** Evolución del grado de curado (diferentes intensidades) – comparación teórico experimental.

Finalmente, las diferentes velocidades de tiro empleadas se pueden traducir en diferentes tiempos de exposición. Empleando el modelo autocatalítico desarrollado, se puede determinar el grado de curado resultante para esos tiempos de exposición.

### 6.3.2 Procesado de perfiles no rectilíneos

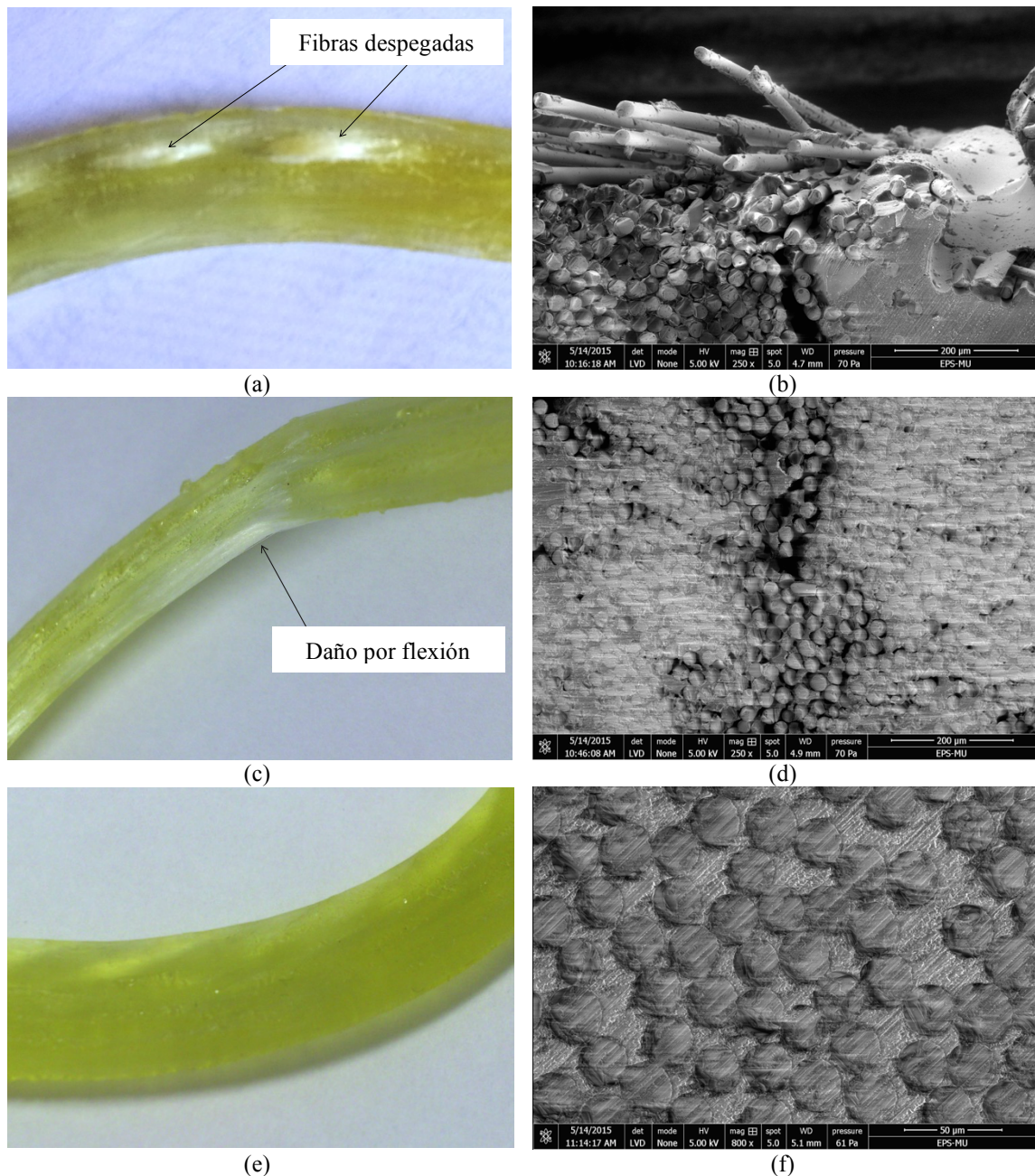
Se han fabricado perfiles no-rectilíneos con todas las combinaciones de velocidades de tiro e intensidades de emisión arriba descritas. La Figura 95 muestra un ejemplo de los perfiles fabricados durante el análisis.



**Figura 94.** Perfiles curvos fabricados.

Mediante la inspección con microscopía electrónica se ha evaluado la calidad final de los diferentes perfiles con el objetivo de determinar la ventana de proceso de curado óptima. Esta ventana de proceso se puede definir identificando los perfiles correctamente fabricados y definiendo los perfiles defectuosos (identificación de defectos de procesado). Si se analizan todos los perfiles fabricados, se pueden desglosar en la siguiente lista de situaciones:

- Defectos de curado insuficiente. Principalmente se detecta en fibras despegadas de la superficie en la zona curvada de los perfiles (Figura 95a y Figura 95b). Esta tipología de defecto se produce debido a un curado insuficiente durante el proceso de curvado del perfil, dando como resultado el despegue de fibras en la superficie, ya que no se puede mantener la cohesión de la sección del perfil.
- Defectos de curado excesivo o sobrecurado. Esta tipología de defecto se traduce en un daño por flexión en el perfil, traduciéndose en grietas en la sección del material (Figura 95c y Figura 95d). Si el grado de curado a la salida del molde es excesivo, la rigidez del perfil es, en consecuencia elevada; con lo que pueden producirse daños en el perfil durante el proceso.
- Finalmente, las figuras Figura 95e y Figura 95f muestran un ejemplo de un perfil curvo fabricado satisfactoriamente. Se observa que si las condiciones de procesado se eligen correctamente (velocidad de tiro e intensidad de emisión), el proceso de curado no produce ningún tipo de defecto en el perfil.



**Figura 95.** Análisis SEM de los perfiles no-rectilíneos fabricados – Defectos de curado insuficiente: vista general de las fibras despegadas de la superficie (a) e imagen SEM (b); defectos de curado excesivo: vista general del daño por flexión (c) e imagen SEM (d); vista general de un ejemplo de un perfil curvo fabricado satisfactoriamente (e) e imagen SEM (f).

Otro de los aspectos que revela el análisis de microscopía electrónica de barrido es el hecho de que no existe amontonamiento de las fibras en la zona interior de la curvatura debido a que el proceso de curado es rápido. Así, se mantiene una distribución de las fibras similar a la obtenida en la pultrusión rectilínea.



### 6.3.3 Ventana de proceso óptima

La combinación adecuada entre condiciones de curado UV y las condiciones de tiro es crítica a la hora de obtener perfiles fabricados satisfactoriamente. La variación de la intensidad de emisión UV y la velocidad de curado influye directamente en el grado de curado en la salida del molde. Consecuentemente, tienen influencia directa en la calidad final de los perfiles fabricados.

La Figura 96 muestra esta relación entre la intensidad de emisión y velocidad de tiro, cuya combinación da como resultado un grado de curado a la salida del molde (obtenido mediante el modelo cinético y mostrado en tanto por ciento). Combinando las velocidades de tiro y las intensidades de emisión estudiadas, el modelo de curado puede predecir el grado de curado a la salida del molde de los perfiles. Además, mediante el análisis de la calidad final de todos los perfiles fabricados en la línea de pultrusión, se puede definir la ventana de proceso experimental óptima.

La ventana de procesado muestra que a medida que la velocidad de tiro aumenta, la intensidad de emisión debe aumentar igualmente para obtener perfiles correctamente fabricados. De la misma manera, si la velocidad de curado se reduce, se deben emplear intensidades de emisión bajas para no producir defectos de sobrecurado en los perfiles. Los resultados experimentales muestran que si la velocidad de curado es 4 °/s o superior, la intensidad de emisión de 8 W/cm<sup>2</sup> no es suficiente para obtener perfiles no-rectilíneos óptimos. Sin embargo, intensidades superiores a ese valor podrían permitir obtener perfiles correctos. En la misma línea, si la velocidad de tiro es inferior a 2 °/s, la intensidad de emisión se debe reducir para no producir defectos de sobrecurado. En cuanto al grado de curado, se observa que la ventana de procesado óptima se limita aproximadamente desde un 5% hasta un 12% en la cara no expuesta. Se ha observado que valores inferiores a un 5% de grado de curado producen defectos debidos a un curado insuficiente; mientras que valores superiores a un 12% se traducen en defectos de sobrecurado.

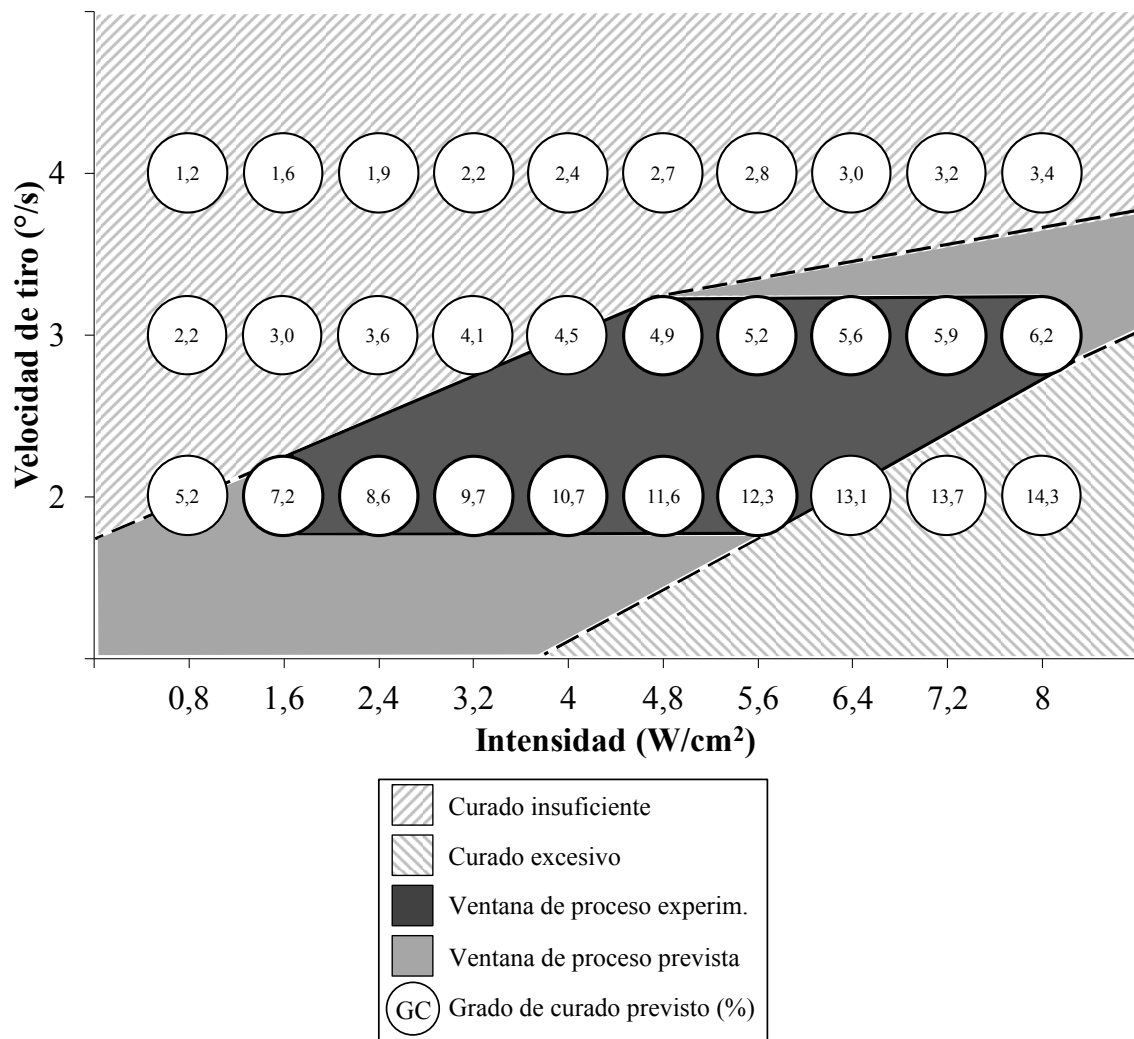


Figura 96. Ventana de procesamiento óptima para la pultrusión no-rectilínea.

#### 6.4 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se obtienen del desarrollo de la pultrusión UV no-rectilínea son las que se enumeran a continuación:

- Se ha fabricado satisfactoriamente un perfil no-rectilíneo, demostrando la viabilidad del proceso.
- Se ha relacionado la variación de la resistencia eléctrica del material con el grado de curado durante el proceso de fotopolimerización. Se ha conseguido desacoplar el efecto de la temperatura de la señal medida durante el proceso de curado, pudiendo analizar el curado bajo diferentes condiciones de procesamiento (como la variación de la intensidad de emisión).
- Se ha desarrollado un modelo autocatalítico que predice con exactitud la evolución del grado de curado bajo las condiciones de curado analizadas.

- La combinación adecuada entre condiciones de curado UV y las condiciones de tiro es crítica a la hora de obtener perfiles satisfactoriamente fabricados. La variación de la intensidad de emisión UV y la velocidad de curado influye directamente en el grado de curado en la salida del molde.
- La ventana de procesado muestra que a medida que la velocidad de tiro aumenta, la intensidad de emisión debe aumentarse para obtener perfiles correctamente fabricados. De la misma manera, si la velocidad de curado se reduce, se deben emplear intensidades de emisión bajas para no producir defectos de sobrecurado en los perfiles.
- Los resultados experimentales muestran que si la velocidad de curado es 4 %/s o superior, la intensidad de emisión de 8 W/cm<sup>2</sup> no es suficiente para obtener perfiles no-rectilíneos óptimos.. En la misma línea, si la velocidad de tiro es inferior a 2 %/s, la intensidad de emisión se debe reducir para no producir defectos de sobrecurado.
- La ventana de procesado óptima se limita aproximadamente desde un 5% hasta un 12% de curado en la cara no expuesta. Se ha observado que valores inferiores a un 5% de grado de curado producen defectos debidos a un curado insuficiente; mientras que valores superiores a un 12% se traducen en defectos de sobrecurado.

Finalmente, se vuelven a mostrar los objetivos del trabajo, remarcando los cumplidos durante el trabajo:

- ✓ Desarrollo y verificación de la pultrusión con lámparas UV tradicionales (vapor de mercurio) y UV LED de alta intensidad.
- ✓ Caracterización del proceso de curado.
- ✓ Fabricación de una pieza tipo lineal (perfil para absorción de energía de impacto) y comparación ambos sistemas de curado.
- ✓ Identificación de los límites de productividad del proceso (lineal).
- ✓ Predicción de la fuerza de tiro resultante en el molde.
- ✓ Obtención de perfiles de pultrusión no-rectilíneos o 3D.

Se debe concluir que se han cumplido los principales objetivos presentados al principio del trabajo.



## Capítulo 7

---

### **Conclusiones generales y líneas futuras**



## 7 Conclusiones y líneas futuras

### 7.1 CONCLUSIONES

La principal conclusión de este trabajo es que se ha conseguido desarrollar un nuevo proceso de pultrusión basado en el curado ultravioleta fuera del molde hilera, tanto para perfiles lineales como para perfiles no-rectilíneos. Se ha conseguido fabricar perfiles lineales para la estructuras de impacto de automoción, manteniendo e incluso mejorando las propiedades mecánicas de absorción de energía de la pultrusión tradicional. Además, se han fabricado satisfactoriamente perfiles no rectilíneos, demostrando la capacidad del proceso para la fabricación de estructuras complejas.

A continuación se desglosan las conclusiones más generales del trabajo basándose en los objetivos planteados al principio del desarrollo.

#### 7.1.1 Desarrollo y verificación de la pultrusión con lámparas UV tradicionales (vapor de mercurio) y UV LED de alta intensidad

- La formulación FPC-7621 NA – 4 (2% Irgacure 2022) es la formulación empleada para todos los composites fabricados con la lámpara de arco.
- La formulación LED 5 (0,4% de Irgacure 819 y 1,2% de Irgacure 379) ha sido la formulación empleada para la fabricación de todos los perfiles con la fuente UV LED.
- Los perfiles rectangulares empleados para la validación fabricados con esta resina superan los valores mínimos requeridos por los estándares más exigentes (E23) de la norma UNE-EN 13706-3.
- En las mismas condiciones de curado, la fuente UV LED tiene mayor capacidad de penetración que la lámpara de arco debido al espectro de emisión.

### 7.1.2 Caracterización del proceso de curado

- La técnica de análisis que mejor describe el proceso de curado para materiales compuestos es el monitorizado eléctrico, puesto que es sensible a parámetros tales como el sistema fotoiniciador, el espesor del composite, contenido en fibra, etc. En cambio, el sistema foto-DSC, permite un análisis correcto en el caso de recubrimientos, barnices, etc., dónde el análisis sólo depende del curado de la resina, y no interfieren otros elementos como el refuerzo.
- Sin embargo, el empleo de la dureza superficial del material compuesto como relación entre la resistencia eléctrica y el grado de curado del material puede no ser suficientemente precisa en grados de curado bajos.
- Como alternativa se ha desarrollado un modelo autocatalítico que predice con exactitud la evolución del grado de curado bajo las condiciones de curado analizadas. Se ha conseguido desacoplar el efecto de la temperatura de la señal medida durante el proceso de curado, pudiendo analizar el curado bajo diferentes condiciones de procesado (como la variación de la intensidad de emisión).

### 7.1.3 Fabricación de una pieza tipo lineal (perfil para absorción de energía de impacto) y comparación de ambos sistemas de curado

- El acabado superficial no es equiparable al obtenido por la pultrusión tradicional.
- A una velocidad de tiro de 0,65 m/min la fuerza máxima captada está en torno a 80 N, siendo la máxima de unos 180 N cuando la velocidad es el cuádruple (2,6 m/min).
- Las propiedades mecánicas a compresión obtenidas de los perfiles pultruidos están al nivel, o incluso mejoran las propiedades mecánicas obtenidas por otros grupos de investigación en perfiles obtenidos por pultrusión térmica.
- La expansión que se puede dar a la salida del molde es crítica. La presencia de los vacíos entre mechas debidos a la expansión a la salida del molde reduce significativamente la resistencia interlaminar del composite y la capacidad de absorción de energía del perfil. Dada la mayor capacidad de penetración de la fuente LED, la expansión del perfil es significativamente menor que en el caso



de la lámpara de arco, con lo que las propiedades mecánicas son más elevadas en el caso de la fuente LED.

#### 7.1.4 Identificación de los límites de productividad del proceso (lineal)

- Se puede definir el valor de 1,95 – 2 m/min como velocidad de tiro máxima para una sola fuente LED.
- El límite para la lámpara de arco se encuentra en 0,65 m/min.
- Se debe comentar que debido a la falta de recursos no se ha podido superar la velocidad de 2 m/min, pero que con el empleo de un mayor número de fuentes UV, esta velocidad puede ser superada sin dificultad.

#### 7.1.5 Predicción de la fuerza de tiro resultante en el molde

- Se ha obtenido una buena correlación entre los datos teóricos y los experimentales, corroborando que aún en fase preliminar, el modelo se ajusta con precisión a las fuerzas medidas experimentalmente.

#### 7.1.6 Obtención de perfiles de pultrusión no-rectilíneos o 3D

- Se ha fabricado satisfactoriamente un perfil no-rectilíneo, demostrando la viabilidad del proceso.
- Los resultados experimentales muestran que si la velocidad de curado es 4 %/s o superior, la intensidad de emisión de 8 W/cm<sup>2</sup> no es suficiente para obtener perfiles no-rectilíneos óptimos. En la misma línea, si la velocidad de tiro es inferior a 2 %/s, la intensidad de emisión se debe reducir para no producir defectos de sobrecurado.

## 7.2 LÍNEAS FUTURAS

Basado en todo el conocimiento adquirido durante este trabajo, las principales vías de desarrollo en las que trabajar en los próximos años son las siguientes:

- Simulación del proceso de curado UV y del comportamiento del perfil a la salida del molde tanto en pultrusión rectilínea como en no-rectilínea.

- Validación del modelo de predicción de la fuerza de tiro dependiendo de la sección del perfil y la contribución de cada etapa del proceso
- Análisis de las tensiones internas producidas (si las hubiere) durante el proceso de curado ultravioleta.
- Mejora de la calidad superficial de los perfiles obtenidos por pultrusión UV.
- Determinación del radio mínimo de curvatura obtenible por pultrusión UV y el efecto de la inercia del perfil.

Por otra parte, al mismo tiempo de finalización de este trabajo, se inició el desarrollo del proyecto WEEVIL enmarcado en el programa Horizon 2020. Este proyecto pretende el desarrollo y la fabricación de un coche eléctrico urbano con tres principales características: ancho de ruedas variable, alta eficiencia energética (*drive-train*, baterías modulares...) y ultraseguro. Con el objetivo de aumentar la seguridad y reducir la masa del conjunto, el chasis del vehículo será fabricado en composite, concretamente con pultrusión ultravioleta. De esta manera, se deberá trabajar en torno a los retos presentes en la fabricación de un chasis real.

### 7.3 DIVULGACIÓN

A continuación se enumeran las publicaciones derivadas del trabajo realizado durante este estudio:

- I. Tena, J. A. Arakama, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, J. Torre. Effect of thickness on the interfacial strength of layer by layer in situ UV curing. 15th European Conference on composite materials ECCM15, Venecia, 2012.
- I. Tena, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, J. Torre. Monitorizado del curado ultravioleta (UV) de un compuesto poliéster reforzado con fibra de vidrio. X Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP 13), Algeciras, 2013.
- I. Tena, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, J. Torre. Selection of LED or conventional UV lamp based on the composite thickness. 16th European Conference on composite materials ECCM16, Sevilla, 2014.
- I. Tena, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, J. Torre. Influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares de un compuesto curado

mediante radiación ultravioleta. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP 15), Madrid, 2015.

- I. Tena, A. Esnaola, M. Sarrionandia, I. Ulacia, J. Torre, J. Aurrekoetxea. Out of die ultraviolet cured pultrusion for automotive crash structures. *Composites Part B: Engineering*, 79, 209-216, 2015.
- I. Tena, M. Sarrionandia, J. Torre, J. Aurrekoetxea. The effect of process parameters on ultraviolet cured out of die bent pultrusion process. *Composites Part B: Engineering*. Accepted with minor changes.



## Capítulo 8

---

### **Referencias bibliográficas**



## 8 Referencias bibliográficas

- [1] M. Bannister. Challenges for composites into the next millennium - a reinforcement perspective. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001; 32 (7).
- [2] A. Jacob. Globalisation of the pultrusion industry. *Reinforced Plastics*, 2006; 50 (5); 38-41.
- [3] T.F. Starr. *Pultrusion for Engineers*. Woodhead Publishing, 2000.
- [4] D.V. Rosato and J. Murphy. *Reinforced Plastics Handbook*. Elsevier Science, 2004.
- [5] EPTA. European Pultrusion Technology Association. [web], 2012 Available from: [http://pultruders.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=15&Itemid=29](http://pultruders.com/index.php?option=com_content&task=view&id=15&Itemid=29).
- [6] Netcomposites. Pultrusion. [web], 2012 Available from: <http://www.netcomposites.com/guide/pultrusion/55>.
- [7] AIMPLAS. Tecnologías de transformación: Pultrusión composites. [IT-02]. AIMPLAS Instituto Tecnológico del Plástico ed. , 2006.
- [8] T.R. Manley. *Handbook of Pultrusion Technology*. Elsevier, 1, 1987 ISBN 0032-3861.
- [9] A. Weaver. Creating new opportunities for pultrusion. *Reinforced Plastics (UK)*, 1996; 40 (5); 30-33.
- [10] UV curing halves styrene emission. *Reinforced Plastics*, 1999; 43 (1).
- [11] E. Lackey, J.G. Vaughan and J.A. Roux. Experimental development and evaluation of a resin injection system for pultrusion. *Journal of Advanced Materials*, 1997; 29 (1); 30-37.
- [12] B. Astrom and R.B. Pipes. Modeling of a thermoplastic pultrusion process. *SAMPE Quarterly*, 1991; 22 (4); 55-64.
- [13] A. Carlsson and B.T. Åström. Experimental investigation of pultrusion of glass fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998; 29 (5); 585-593.
- [14] C.H. Chen and C.C.M. Ma. Pultruded fibre-reinforced PMMA/PU IPN composites: Processability and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1997; 28 (1); 65-72.
- [15] P. Novo, J. Silva, J. Nunes, F. van Hattum and A. Marques. Development of a new pultrusion equipment to manufacture thermoplastic matrix composite profiles. *Proceedings of 15<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials*. Venice (Italy), 2012.
- [16] A. Miller, N. Dodds, J. Hale and A. Gibson. High speed pultrusion of thermoplastic matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998; 29 (7); 773-782.
- [17] J.E. Sumerak. Understanding pultrusion process variables for the first time. *Plastics Technology*, 1985; 31 (3); 83-85.

- [18] S. Moschiar, M. Reboledo, J. Kenny and A. Vazquez. Analysis of pultrusion processing of composites of unsaturated polyester resin with glass fibers. *Polymer Composites*, 1996; 17 (3); 478-485.
- [19] C.M. Ma and C. Chen. The development of a mathematical model for the pultrusion of blocked polyurethane composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993; 50 (5); 759-764.
- [20] K. Liao, C.R. Schultheisz and D.L. Hunston. Effects of environmental aging on the properties of pultruded GFRP. *Composites Part B: Engineering*, 1999; 30 (5); 485-493.
- [21] M. Dube, G. Batch, J. Vogel and C. Macosko. Reaction injection pultrusion of thermoplastic and thermoset composites. *Polymer Composites*, 1995; 16 (5); 378-385.
- [22] M. Sarrionandia. Cinética de curado de una resina uretano-acrilato e influencia de los parámetros de pultrusión en las propiedades mecánicas del perfil - PhD thesis. *EHU-UPV*, 2003.
- [23] H. Engelen. Quality assurance and optimum processing achieved by on-line process control. *Composites*, 1990; 30 (5); 8-14.
- [24] J.E. Sumerak and J.D. Martin. Pultrusion process variables and their effect upon manufacturing capability. *RP/C'84*, 39 th Annual Conference. pp. 1984, 1984.
- [25] D. Sharma, T. McCarty, J. Roux and J. Vaughan. Investigation of dynamic pressure behavior in a pultrusion die. *Journal of Composite Materials*, 1998; 32 (10); 929-950.
- [26] J.E. Sumerak. Pultrusion Apparatus. Creative pultrusions inc ed., B29C70/52 B29K105/08 B29C70/52, 1998.
- [27] K. Raper, J. Roux, T. McCarty and J. Vaughan. Investigation of the pressure behavior in a pultrusion die for graphite/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999; 30 (9); 1123-1132.
- [28] E. Lackey and J.G. Vaughan. An analysis of factors affecting pull force for the pultrusion of graphite/epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1994; 13 (3); 188-198.
- [29] B.R. Suratno, L. Ye and Y.W. Mai. Simulation of temperature and curing profiles in pultruded composite rods. *Composites Science and Technology*, 1998; 58 (2); 191-197.
- [30] J.E. Sumerak and J.D. Martin. It's time we really understood pultrusion process variables. *Plast.Technol*, 1983; 140.
- [31] M. Musselman. 2010 World Pultrusion Conference Report. [web], 2010 Available from: <http://www.compositesworld.com/articles/2010-world-pultrusion-conference-report>.
- [32] M. Ei-Mikawi and A.S. Mosallam. A methodology for evaluation of the use of advanced composites in structural civil engineering applications. *Composites Part B: Engineering*, 1996; 27 (3); 203-215.
- [33] L.H. Gan, L. Ye and Y.W. Mai. Design and evaluation of various section profiles for pultruded deck panels. *Composite Structures*, 1999; 47 (1); 719-725.
- [34] J. Lee, Y. Kim, J. Jung and J. Kosmatka. Experimental characterization of a pultruded GFRP bridge deck for light-weight vehicles. *Composite Structures*, 2007; 80 (1); 141-151.
- [35] Röchling Glastic Composites. Pultruded bridge deck profile. *Reinforced Plastics*, 2011; 55 (5).



- [36] J. Rovira, A. Almerich, J. Molines and P. Martin. Development and applications of glass fiber bars as a reinforced in concrete structures. Proceedings of 18th International Conference on Composite Materials (ICCM 18), 2011.
- [37] M.G. Bader. Selection of composite materials and manufacturing routes for cost-effective performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002; 33 (7); 913-934.
- [38] D. Jungert, S. Wikskamp, G. Nijman and K. Latzsch. Method of Producing a Bent Rod and Rod. A. Porsche, B. Vredestein and K. Latzsch gmbh eds., B32B1/08, B29C35/02, B29C35/08, 2010.
- [39] L. Shaoxhou, L. Jixia and W. Shui. Pultrusion Method and Special Equipment for Producing Bent Section. L. Shaoxhou, L. Jixia and W. Shui eds., B29C70/52 B29C70/54, 2010.
- [40] K. Jansen, D. Weidler and M. Hoffmann. Method and Device for the Production of a Plastic Profile. Thomas GmbH, Co Technik and Innovation KG eds., B29C70/28, B29C47/34, 2009.
- [41] W. Goldsworthy. Apparatus and Process for Producing Composite Articles made from Reinforced Plastic having a Cross-Section which may Not be Constant, by Pultrusion, and Articles obtained Thereby, such as Leaf Springs for an Automobile. Goldsworthy Eng inc ed., B29C70/50, B29C70/52, B29D99/00, B29C67/14, B29C47/02, B29C47/12, B60G11/00, F16F1/36, 1985.
- [42] M. Goupy and P. Roubinet. Verfahren Zum Herstellen Von Verstaerkten Profilen Durch Einen Ziehvorgang (Pultrusion) Und Vorrichtung Zur Ausuebung Des Verfahrens. Renault and Peugeot eds., B29C70/52, B60R19/18, B60R19/04, B29D3/02, B29D23/13, B60R19/02, 1975.
- [43] M. Goupy. Energy Absorbing Curved Sections. Renault ed., B60R19/04, B60R19/18, B60R19/36, B60R19/28, B60R19/30, B60R19/02, 1983.
- [44] P.K. Kumar, N. Raghavendra and B. Sridhara. Optimization of infrared radiation cure process parameters for glass fiber reinforced polymer composites. *Materials & Design*, 2011; 32 (3); 1129-1137.
- [45] D. Papargyris, R. Day, A. Nesbitt and D. Bakavos. Comparison of the mechanical and physical properties of a carbon fibre epoxy composite manufactured by resin transfer moulding using conventional and microwave heating. *Composites Science and Technology*, 2008; 68 (7); 1854-1861.
- [46] M. Alfano and L. Pagnotta. An investigation of the mechanical behaviour of vinyl ester resins cured by microwave irradiation. *Materials & Design*, 2009; 30 (10); 4537-4542.
- [47] U.L. de Vergara, M. Sarrionandia, K. Gondra and J. Aurrekoetxea. Impact behaviour of basalt fibre reinforced furan composites cured under microwave and thermal conditions. *Composites Part B: Engineering*, 2014; 66; 156-161.
- [48] N. Li, Y. Li, X. Hang and J. Gao. Analysis and optimization of temperature distribution in carbon fiber reinforced composite materials during microwave curing process. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014; 214 (3); 544-550.
- [49] N. Li, Y. Li, X. Hao and J. Gao. A comparative experiment for the analysis of microwave and thermal process induced strains of carbon fiber/bismaleimide composite materials. *Composites Science and Technology*, 2015; 106; 15-19.
- [50] E.T. Thostenson and T. Chou. Microwave and conventional curing of thick-section thermoset composite laminates: Experiment and simulation. *Polymer Composites*, 2001; 22 (2); 197-212.
- [51] E. Thostenson and T. Chou. Microwave processing: Fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999; 30 (9); 1055-1071.

- [52] T. Wang and J. Liu. A review of microwave curing of polymeric materials. *Journal of Electronics Manufacturing*, 2000; 10 (03); 181-189.
- [53] C. Yue and H. Looi. Influence of thermal and microwave processing on the mechanical and interfacial properties of a glass/epoxy composite. *Composites*, 1995; 26 (11); 767-773.
- [54] F. Vautard, P. Fioux, L. Vidal, J. Schultz, M. Nardin and B. Defoort. Influence of the carbon fiber surface properties on interfacial adhesion in carbon fiber-acrylate composites cured by electron beam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011; 42 (7); 859-867.
- [55] D. Abliz, Y. Duan, X. Zhao and D. Li. Low-energy electron beam cured tape placement for out-of-autoclave fabrication of advanced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014; 65; 73-82.
- [56] F. Guasti and E. Rosi. Low energy electron beam curing for thick composite production. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1997; 28 (11); 965-969.
- [57] K. Ito, A. Nomura, S. Nomura and K. Watanabe. Effects of low-energy electron beam irradiation on flexural properties of self-curing acrylic resin. *Journal of Prosthodontic Research*, 2014; 58 (1); 55-61.
- [58] J. Raghavan and M.R. Baillie. Electron beam curing of polymer composites. *Polymer Composites*, 2000; 21 (4); 619-629.
- [59] J. Raghavan. Evolution of cure, mechanical properties, and residual stress during electron beam curing of a polymer composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009; 40 (3); 300-308.
- [60] J. Schlimbach and A. Ogale. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2012 *Out-of-Autoclave Curing Process in Polymer Matrix Composites*, pp. 435-481.
- [61] G. Spadaro, S. Alessi, C. Dispenza, M. Sabatino, G. Pitarresi, D. Tumino and G. Przybytniak. Radiation curing of carbon fibre composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014; 94; 14-17.
- [62] K. Zhang, Y. Gu and Z. Zhang. Effect of rapid curing process on the properties of carbon fiber/epoxy composite fabricated using vacuum assisted resin infusion molding. *Materials & Design*, 2014; 54; 624-631.
- [63] A. Endruweit, M.S. Johnson and A.C. Long. Curing of composite components ultraviolet radiation: A review RID B-4506-2009. *Polymer Composites*, 2006; 27 (2).
- [64] G. Carra and V. Carvelli. Ageing of pultruded glass fibre reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents. *Composite Structures*, 2014; 108; 1019-1026.
- [65] H. Gu. Degradation of glass fibre/polyester composites after ultraviolet radiation. *Materials & Design*, 2008; 29 (7); 1476-1479.
- [66] D.E. Mouzakis, H. Zoga and C. Galiotis. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs). *Composites Part B: Engineering*, 2008; 39 (3); 467-475.
- [67] S. Pillay, U.K. Vaidya and G.M. Janowski. Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates. *Composites Science and Technology*, 2009; 69 (6); 839-846.
- [68] U.L. de Vergara, M. Sarrionandia, K. Gondra and J. Aurrekoetxea. Polymerization and curing kinetics of furan resins under conventional and microwave heating. *Thermochimica Acta*, 2014; 581; 92-99.

- [69] J.L. Garnett. Radiation curing - 25 years on. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995; 46 (4-6).
- [70] S. Adanur Arumugham Y. Characteristics of ultraviolet cured glass-epoxy textile composites: Part 1: Experimental procedures and testing. *Journal of Industrial Textiles*, 2002; 32 (2).
- [71] N.S. Allen. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996; 100 (1-3); 101-107.
- [72] K. Maag, W. Lenhard and H. Loffles. New UV curing systems for automotive applications. *Progress in Organic Coatings*, 2000; 40 (1-4).
- [73] D. Abulizi, Y. Duan, D. Li and B. Lu. A new method for glass-fiber reinforced composites manufacturing: Automated fiber placement with in-situ UV curing. *Assembly and Manufacturing (ISAM)*, 2011 IEEE International Symposium on, 2011.
- [74] J.G. Drobny. *Radiation Technology for Polymers*. CRC, 2010.
- [75] R. Stowe. Key factors in the UV curing process—the relationship of exposure conditions and measurement in UV process design and process control: Part 1-introduction, 2002.
- [76] R.W. Stowe. Key factors in the UV curing process—the relationship of exposure conditions and measurement in UV process design and process control—Part II: Lamp systems. *Metal Finishing*, 2002; 100 (6); 92-97.
- [77] R.W. Stowe. Key factors in the UV curing process—the relationship of exposure conditions and measurement in UV process design and process control: Part III—UV measurement and control. *Metal Finishing*, 2002; 100 (8); 8-11.
- [78] W. Rutsch, K. Dietliker, D. Leppard, M. Kohler, L. Misev, U. Kolczak and G. Rist. Recent developments in photoinitiators. *Progress in Organic Coatings*, 1996; 27 (1).
- [79] Ciba Specialty Chemicals. *UV curing: Technical principle and mechanism*, 2004.
- [80] R. Schwalm. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* Elsevier Science Ltd., 2001 Photoinitiators and Photopolymerization, pp. 6946–6951.
- [81] W.A. Green. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. CRC Press, 2010.
- [82] K. Dietliker, s. H<sup>u</sup> R., J. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto and others. Advancements in photoinitiators—Opening up new applications for radiation curing. *Progress in Organic Coatings*, 2007; 58 (2).
- [83] N. Kenning, B. Ficek, C. Hoppe and A. Scranton. Spatial and temporal evolution of the photoinitiation rate for thick polymer systems illuminated polychromatic light: Selection of efficient photoinitiators for LED or mercury lamps. *Polymer International*, 2008; 57 (10).
- [84] J.A. Peck, G.Q. Li, S.S. Pang and M.A. Stubblefield. Light intensity effect on UV cured FRP coupled composite pipe joints. *Composite Structures*, 2004; 64 (3-4).
- [85] S. Adanur Arumugham Y. Characteristics of ultraviolet cured glas-epoxy composites part 2: Results and discussion. *Journal of Industrial Textiles*, 2002; 32 (2).
- [86] L.S. Coons, B. Rangarajan, D. Godshall and A.B. Scranton. Photopolymerizations of vinyl ester: Glass fiber composites. *Photopolymerization: Fundamentals and Applications*, 1997; 673.

- [87] J.A. Arakama, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea and A. López-Arraiza. Características a impacto del compuesto de poliéster reforzado con fibra de vidrio curado mediante curado ultravioleta. IX Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP'11): , 2011.
- [88] A. Endruweit, W. Ruijter, M. Johnson and A. Long. Transmission of ultraviolet light through reinforcement fabrics and its effect on ultraviolet curing of composite laminates. *Polymer Composites*, 2008; 29 (7).
- [89] J. Ramli, A. Hadi, A. Jeefferie and M. Mahat. A preliminary study on the effects of photoinitiator and UV curing exposure time to the mechanical and physical properties of the epoxy and vinyl ester fiber glass laminated composites, 2010.
- [90] E. Lackey, J. Vaughan and R. Patki. Enhanced pultrusion using photocure to supplement standard thermal cure. Proceedings of the Convention and Trade Show Composites Fabricators Association. California USA, 2003.
- [91] V. Narayanan, K.K. Baikerikar and A.B. Scranton. A study of initiating systems for photopolymerization of composites. , 1998.
- [92] J.L. Martin. Kinetic analysis of an asymmetrical DSC peak in the curing of an unsaturated polyester resin catalysed with MEKP and cobalt octoate. *Polymer*, 1999; 40 (12).
- [93] A. Palanisamy and B. Rao. Photo-DSC and dynamic mechanical studies on UV curable compositions containing diacrylate of ricinoleic acid amide derived from castor oil. *Progress in Organic Coatings*, 2007; 60 (3).
- [94] S. Dalle Vacche, V. Geiser, Y. Leterrier and J.E. Månson. Time-intensity superposition for photoinitiated polymerization of fluorinated and hyperbranched acrylate nanocomposites. *Polymer*, 2010; 51 (2); 334-341.
- [95] E. Andrzejewska. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*, 2001; 26 (4); 605-665.
- [96] J. Chen, M. Oceau, M. Hojjati and A. Yousefpour. Cure cycle optimisation for composite panels fabricated by RTM using dielectric sensors. 17th International Conference on Composite Materials, ICCM-17, 2009.
- [97] J. Chen and M. Hojjati. Microdielectric analysis and curing kinetics of an epoxy resin system. *Polymer Engineering & Science*, 2007; 47 (2); 150-158.
- [98] H.G. Kim. Dielectric cure monitoring for glass/polyester prepreg composites. *Composite Structures*, 2002; 57 (1); 91-99.
- [99] A. Maffezzoli, A. Trivisano, M. Opalicki, J. Mijovic and J.M. Kenny. Correlation between dielectric and chemorheological properties during cure of epoxy-based composites. *Journal of Materials Science*, 1994; 29 (3); 800-808.
- [100] R. Meier, S. Zaremba, F. Springl, K. Drechsler, F. Gaille and C. Weimer. Online process monitoring systems - benchmark and test study. Auckland, New Zealand, vol. Proceedings of 11th International Conference on Flow Processes in Composite Materials (FPCM11), 2012.
- [101] N. Pantelalis, G. Nedelec, Y. Amosse, M. Toitgans, A. Beigbeder, I. Harismendy, R. Mezzacasa, J. Zhang and E. Bistekos. Industrial cure monitoring and control of the RTM production of a CFRP automotive component. Proceedings of European Conference on Composite Materials (ECCM15). Venice, Italy, 2012.

- [102] N.G. Pantelelis and E. Bistekos. Process monitoring and control for the production of CFRP components. at SAMPE Conference, Seattle, 2010.
- [103] J. Zhang and N.G. Pantelelis. Modelling and control of reactive polymer composite moulding using bootstrap aggregated neural network models. *Chemical Product and Process Modeling*, 2011; 6 (2).
- [104] G. Li, N. Pourmohamadian, A. Cygan, J. Peck, J.E. Helms and S. Pang. Fast repair of laminated beams using UV curing composites. *Composite Structures*, 2003; 60 (1).
- [105] W. Shi and B. Ranby. UV curing of composites based on modified unsaturated polyester. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994; 51 (6); 1129-1139.
- [106] A. Cvetanovska and P. Compston. Degree of cure and tensile properties of vinylester resin cured with ultraviolet light. *Journal of Materials Science*, 2004; 39 (5).
- [107] S. Pang, G. Li, H.D. Jerro, J.A. Peck and M.A. Stubblefield. Fast joining of composite pipes using UV curing FRP composites. *Polymer Composites*, 2004; 25 (3); 298-306.
- [108] P. Compston, J. Schiemer and A. Cvetanovska. Mechanical properties and styrene emission levels of a UV-cured glass-fibre/vinylester composite. *Composite Structures*, 2008; 86 (1); 22-26.
- [109] J. Park, J. Kong, D. Kim and J. Lee. Non-destructive damage sensing and cure monitoring of carbon fiber/epoxyacrylate composites with UV and thermal curing using electro-micromechanical techniques. *Composites Science and Technology*, 2004; 64 (16).
- [110] A. Nwabuzor and O. Okoli. Preliminary assessment of the ultra violet curing of composites manufactured resin infusion between double flexible tooling process. *Polymer Composites*, 2006; 27 (4).
- [111] T. Jung, M. Koehler and D. Wostratzky. Photocuring of glass-reinforced polyester composites. *Sampe Journal*, 1998; 34 (4).
- [112] J.V. Crivello, R. Narayan and S.S. Sternstein. Fabrication and mechanical characterization of glass fiber reinforced UV-cured composites from epoxidized vegetable oils. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997; 64 (11).
- [113] Y. Duan, Y. Wang, Y. Tang, D. Li and B. Lu. Fabrication and mechanical properties of UV-curable glass fiber-reinforced polymer—matrix composite. *Journal of Composite Materials*, 2011; 45 (5).
- [114] Y.G. Duan, J. Li, W.H. Zhong, R.G. Maguire, G.Q. Zhao, H. Xie, D.C. Li and B.H. Lu. Effects of compaction and UV exposure on performance of acrylate/glass-fiber composites cured layer layer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012; 123 (6).
- [115] A. Di Pietro and P. Compston. Resin hardness and interlaminar shear strength of a glass-fibre/vinylester composite cured with high intensity ultraviolet (UV) light. *Journal of Materials Science*, 2009; 44 (15).
- [116] A. Di Pietro and P. Compston. Shear properties of a glass-fibre/vinylester composite cured with high intensity ultraviolet light for use in automated manufacturing processes. *Advanced Composites Letters*, 2011; 20 (2).
- [117] D. Britnell, N. Tucker, G. Smith and S. Wong. Bent pultrusion—a method for the manufacture of pultrudate with controlled variation in curvature. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003; 138 (1); 311-315.
- [118] G.Q. Li and A. Ghebreyesus. Fast repair of damaged RC beams using UV curing FRP composites. *Composite Structures*, 2006; 72 (1).

- [119] A.O. Nwabuzor. Development of the ridft process: Incorporation of ultraviolet light curing process, 2004.
- [120] T. Slavinsky. Solving the ‘mystery’ of UV curing: Technology advances lead to better, faster, cheaper application of industrial coatings. *Metal Finishing*, 2006; 104 (4); 50-56.
- [121] Sunrez Corp. Sunrez Corporation. [web], 2006 Available from: <http://www.sunrez.com/techno.html>.
- [122] K.C. Kennedy and R.P. Kusy. Uv-cured pultrusion processing of glass-reinforced polymer composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 1995; 1 (3).
- [123] T. Kanzaki. Pultrusion with Cure by Ultraviolet Radiation. Toyo Cloth Co ed., B29C70/06; B29C35/10; B29C67/00; B29C70/52; C08J5/04; B29C35/08; B29K105/08; B29L31/06; B29C35/10; B29C67/14, 1988.
- [124] R.P. Kusy and K.C. Kennedy. Pultruded Fiber Reinforced Plastic and Related Apparatus and Method. B29C 70/52, 1997.
- [125] Fusion UV. [web] Available from: <http://www.fusionuv.com/applicationsolutions.aspx?id=238>.
- [126] H. Adam. Carbon fibre in automotive applications. *Materials & Design*, 1997; 18 (4); 349-355.
- [127] D. Hull. A unified approach to progressive crushing of fibre-reinforced composite tubes. *Composites Science and Technology*, 1991; 40 (4); 377-421.
- [128] A. Esnaola, I. Ulacia, L. Aretxabaleta, J. Aurrekoetxea and I. Gallego. Quasi-static crush energy absorption capability of E-glass/polyester and hybrid E-glass-basalt/polyester composite structures. *Materials & Design*, 2015; 76; 18-25.
- [129] D. Kakogiannis, S. Chung Kim Yuen, S. Palanivelu, D. Van Hemelrijck, W. Van Paepegem, J. Wastiels, J. Vantomme and G. Nurick. Response of pultruded composite tubes subjected to dynamic and impulsive axial loading. *Composites Part B: Engineering*, 2013; 55; 537-547.
- [130] A.K. Toksoy and M. Güden. Optimization of the axial crushing behavior of closed-cell aluminum foam filled welded 1050 al square-cross section crash boxes. *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, 2009.
- [131] A. Mamalis, D. Manolakos, M. Ioannidis and D. Papapostolou. On the response of thin-walled CFRP composite tubular components subjected to static and dynamic axial compressive loading: Experimental. *Composite Structures*, 2005; 69 (4); 407-420.
- [132] S. Palanivelu, W. Van Paepegem, J. Degrieck, J. Van Ackeren, D. Kakogiannis, D. Van Hemelrijck, J. Wastiels and J. Vantomme. Experimental study on the axial crushing behaviour of pultruded composite tubes. *Polymer Testing*, 2010; 29 (2); 224-234.
- [133] S. Palanivelu, W. Van Paepegem, J. Degrieck, D. Kakogiannis, J. Van Ackeren, D. Van Hemelrijck, J. Wastiels and J. Vantomme. Comparative study of the quasi-static energy absorption of small-scale composite tubes with different geometrical shapes for use in sacrificial cladding structures. *Polymer Testing*, 2010; 29 (3); 381-396.
- [134] S. Palanivelu, W.V. Paepegem, J. Degrieck, J. Vantomme, D. Kakogiannis, J.V. Ackeren, D.V. Hemelrijck and J. Wastiels. Comparison of the crushing performance of hollow and foam-filled small-scale composite tubes with different geometrical shapes for use in sacrificial cladding structures. *Composites Part B: Engineering*, 2010; 41 (6); 434-445.

- [135] S. Palanivelu, W. Van Paepegem, J. Degrieck, J. Van Ackeren, D. Kakogiannis, D. Van Hemelrijck, J. Wastiels and J. Vantomme. Experimental study on the axial crushing behaviour of pultruded composite tubes. *Polymer Testing*, 2010; 29 (2); 224-234.
- [136] S. Palanivelu, W.V. Paepegem, J. Degrieck, J. Vantomme, D. Kakogiannis, J.V. Ackeren, D.V. Hemelrijck and J. Wastiels. Crushing and energy absorption performance of different geometrical shapes of small-scale glass/polyester composite tubes under quasi-static loading conditions. *Composite Structures*, 2011; 93 (2); 992-1007.
- [137] P. Davies, B.R.K. Blackman and A.J. Brunner. *European Structural Integrity Society/Elsevier, 2001 Mode II Delamination*, pp. 307-333 ISBN 1566-1369.
- [138] R. Martin and B. Davidson. Mode II fracture toughness evaluation using four point bend, end notched flexure test. *Plastics, Rubber and Composites*, 1999; 28 (8); 401-406.
- [139] R.H. Martin. Protocol for the determination of the mode II delamination resistance of unidirectional fiber reinforced polymer matrix composites using the four point bend end notched flexure (4ENF) specimen. *MERL*: , 1998.
- [140] A. Russell and K. Street. Factors affecting the interlaminar fracture energy of graphite/epoxy laminates. *Progress in Science and Engineering of Composites*, 1982; 279-286.
- [141] W.X. Wang, M. Nakata, Y. Takao and T. Matsubara. Experimental investigation on test methods for mode II interlaminar fracture testing of carbon fiber reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009; 40 (9); 1447-1455.
- [142] C. Schuecker and B.D. Davidson. Evaluation of the accuracy of the four-point bend end-notched flexure test for mode II delamination toughness determination. *Composites Science and Technology*, 2000; 60 (11); 2137-2146.
- [143] P. Carlone and G. Palazzo. Viscous pull force evaluation in the pultrusion process by a finite element thermo-chemical rheological model. *International Journal of Material Forming*, 2008; 1 (1); 831-834.
- [144] P. Carlone and G.S. Palazzo. Computational modeling of the pulling force in a conventional pultrusion process. *Advanced Materials Research*, vol. 772. pp. 399-406, 2013.
- [145] S. Li, L. Xu, Z. Ding, L.J. Lee and H. Engelen. Experimental and theoretical analysis of pulling force in pultrusion and resin injection pultrusion (RIP)–part I: Experimental. *Journal of Composite Materials*, 2003; 37 (2); 163-189.
- [146] S. Li, L. Xu, Z. Ding, L.J. Lee and H. Engelen. Experimental and theoretical analysis of pulling force in pultrusion and resin injection pultrusion (RIP)–Part II: Modeling and simulation. *Journal of Composite Materials*, 2003; 37 (3); 195-216.
- [147] S. Moschiar, M. Reboredo, J. Kenny and A. Vazquez. Analysis of pultrusion processing of composites of unsaturated polyester resin with glass fibers. *Polymer Composites*, 1996; 17 (3); 478-485.
- [148] D. Srinivasagupta, J.L. Kardos and B. Joseph. Analysis of pull-force in injected pultrusion. *Journal of Advanced Materials*, 2006; 38 (1); 39.
- [149] M.S. Yun and W.I. Lee. Analysis of pulling force during pultrusion process of phenolic foam composites. *Composites Science and Technology*, 2008; 68 (1); 140-146.
- [150] B. Gebart. Permeability of unidirectional reinforcements for RTM. *Journal of Composite Materials*, 1992; 26 (8); 1100-1133.

[151] J.M. Håkanson, S. Toll and T.S. Lundström. Liquid permeability of an anisotropic fiber web. *Textile Research Journal*, 2005; 75 (4); 304-311.

[152] N. Ngo and K. Tamma. Microscale permeability predictions of porous fibrous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001; 44 (16); 3135-3145.

[153] I. Tena, A. Esnaola, M. Sarrionandia, I. Ulacia, J. Torre and J. Aurrekoetxea. Out of die ultraviolet cured pultrusion for automotive crash structures. *Composites Part B: Engineering*, 2015; 79 (0); 209-216.