

PULTRUSIÓN BASADA EN EL CURADO UV FUERA DEL
MOLDE: DESARROLLO DE COMPONENTES DIRIGIDOS A
LA INDUSTRIA DE LA AUTOMOCIÓN

IVÁN SÁENZ DOMÍNGUEZ

Directores de Tesis:

Dr. Jon Aurrekoetxea Narbarte

Dr. Iosu Tena Merino



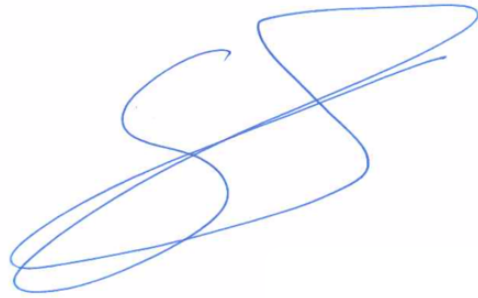
Tesis dirigida a la obtención del título de **DOCTOR**
por MONDRAGON UNIBERTSITATEA

Departamento de Mecánica y Producción Industrial
Mondragon Unibertsitatea

Marzo 2019

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 de Plásticos y Compuestos del Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and curves, positioned above the name of the author.

Iván Sáenz Domínguez

(Marzo 2019)

Propiedad intelectual y autorización de reproducción:

La propiedad intelectual de esta tesis es de Iván Sáenz Domínguez, 2019.

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.

Para mis padres

*porque soy quien soy gracias
a vosotros,*

*porque siempre estáis cuando
os necesito,*

porque os lo debo todo.

Y para Nerea

*porque eres la estrella que
más me alumbra,*

porque me complementas,

porque te quiero.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo representa a muchas personas e instituciones que me han acompañado en este camino y con los que estaré eternamente agradecido. Muchísimas gracias de corazón.

En primer lugar, y como no podría ser de otra manera, quiero agradecer a mi familia todo su apoyo. A mi aita Julio Cesar Sáenz y a mi ama Maite Domínguez. Vuestro esfuerzo y sacrificio son los que me han traído hasta aquí, esta tesis os pertenece tanto como a mi. A mi prometida Nerea Fernández de Landa, ya que, sino fuera por aquella noche en Bilbao que tan bien nos lo pasamos, hoy no estaría escribiendo estas palabras. Gracias por tu apoyo y comprensión, por estar a mi lado y hacer que sea mejor persona.

A mis directores, a los que admiro. Habéis sido como una familia para mi y no hay palabras que puedan expresar todo lo agradecido que me siento. A mi director Jon Aurrekoetxea, por tu cercanía y naturalidad. A mi directora en la sombra M^a Asun Sarrionandia, por tu compromiso y dedicación. Y a mi codirector Iosu Tena, del que me gustaría hacer una mención especial. Has sido mi mayor apoyo durante este largo camino, siempre has estado para ayudarme, tanto técnicamente como anímicamente. No puedo sentirme más afortunado de haberte tenido como codirector y me llevo un amigo para toda la vida. También me gustaría agradecer a Juan Ignacio Igartua y Jaione Ganzarain, gracias por vuestra disposición para ayudarme y enseñarme todo lo que sabéis.

A mis compañeros de la Línea de Investigación de Plásticos y Compuestos de Mondragon Unibertsitatea y especialmente a Aritz Esnaola. Del mismo modo, me gustaría agradecer a mis compañeros de isla con los que me he desahogado día sí y día también.

No quiero olvidarme del apoyo que Irurena ha brindado a esta tesis y a la tecnología. Muchas gracias Gerardo Olea, Javier Torre y Paco Santos por vuestra implicación y confianza.

Finalmente, agradezco al Departamento de Educación del Gobierno Vasco la concesión de la beca predoctoral (PRE_2018_2_0208). Así como a Mondragon Unibertsitatea por el Programa Bekabide, ya que sin esta ayuda hubiera sido económicamente imposible la realización de mis estudios de Ingeniería Industrial y Doctorado.

LABURPENA

Automozioaren industriak ezarritako segurtasun eta efizientzia energetikoaren inguruko eskakizunek, fabrikatzaile guztien estrategia agendetan konpositeak egotea bideratu dute. Hala eta guztiz ere, fabrikazio-prozesuen produktibitate baxuen eta lehengaien kostu altuen ondorioz, konpositeen erabilera balio handiko aplikazioetara murriztuta dago. Horregatik, azken urteetan zehar, aurrerapen nabarmenak egin dira konpositeak fabrikatzeko prozesu errentagarri berrien bilaketan. Aurrerapen hauen adibideetako bat, moldetik kanpo ultramore (UV) ontze bidezko pultrusioa da. Prozesu honen bitartez, UV argia erabiliz, perfilaren ontze prozesua moldetik kanpo ematen da; eta hortaz, tiratze indarrak murriztea, moldeak erraztea eta tiratze robotiko baten bitartez perfil kurboak fabrikatzea ahalbidetzen da. Prozesu honen inguruan garatutako ikerketa lanek teknologiaren funtsezko ezagutza garatu dute bere bideragarritasuna frogatuz eta euskal industria-sarean integratzeko potentziala erakutsiz. Horrela, automozioaren industrian konpositeei eskatzen diren errekerimenduei aurre egitea posible izango litzateke. Dena den, helburu hau lortzeko, prozesuaren eta teknologia beraren mugak ulertu eta identifikatu behar dira. Ondorioz, ikerketa lan honen helburua pultrusio-prozesu berri honen inguruan oinarritzko ezagutza garatzea da, hiru atal desberdinetan banatuta dagoelarik:

- Lehenengo atalak fotopolimerizazio prozesuan oinarriturik formulazio berrien garapena aztertzen du. Hain zuzen ere, atal honen helburu nagusia, orain arte fabrikatutako perfilen propietate mekanikoak handitzen duten formulazioak garatzea da. Horretarako, aurretik landutako formulazioa, lan honetan garatutako bi formulazio berriekin (poliester eta binilester erretxinetan oinarritutakoak) konparatzen da. Binilester formulazioarekin fabrikatutako konpositeen propietate mekanikoek nabarmenki handitu dira. Honetaz gain, atal honetan alumina trihidratatuaren erabilera aztertzen da, pultrusio bidez fabrikatutako perfilen suaren aurkako propietateak hobetzeko asmoz.
- Bigarren atalak konpositearen UV ontze prozesuaren modelo zinetikoaren garapena eta balioztatzea ditu helburutzat. Konpositearen ontze maila lodieraren arabera aurreikusteko modelo optiko eta autokatalitikoak bateratzen dira,

intentsitatea uhin luzera desberdinen balore diskretuetan banatuz. Horrela, UV ontze bidezko pultrusioaren simulazioa ahalbidetuko da, prozesua martxan jartzeko denbora nabarmenki murriztuz. Ikuspuntu honen bitartez, UV ontze prozesuan eragina duten faktore guztiak hartzen dira kontuan: UV argi iturria, foto-hastarazle sistema, konpositearen materiala eta lodiera.

- Hirugarren atala, talka-energiaren xurgapenerako konpositez fabrikatutako egitura zelularren diseinura bideratzen da. Bloke honen helburu nagusia, egitura hauen portaera aurreikusteko unitate zelularren karakterizaziotik abiatzearen bideragarritasuna aztertzea da. Emaitzek estrategia honen bideragarritasuna erakusten dute, betiere entsegu baldintza dinamikoetan lortutako emaitzetan oinarriturik.

Azkenik, negozio-eredu bat garatu da, bezero potentziala automoziorako industriara orientatuta izango duena. Analisi honen bitartez, enpresaren ikuspegitik industria honi aurre egiteko teknologiaren bideragarritasuna aztertzen da. Azterketa honek, tesi doktoralesan zehar lortutako emaitzekin batera, UV ontze bidezko pultrusio prozesuan oinarritutako *Startup* baten sorkutnzarako mekanismoak martxan jarri ditu.

ABSTRACT

The requirements of the automotive industry for safety and energy efficiency have placed composites on the strategic agendas of all manufacturers. However, the low productivity of manufacturing processes in addition to their high cost has limited their use to high value-added applications. Thus, over the last few years, numerous advances have been made in the search for new processes that allow the manufacture of composites in a profitable manner. An example of this is pultrusion based on ultraviolet (UV) curing outside the die. This new approach consists of curing the profile at the exit of the die with UV radiation, which makes it possible to reduce pulling forces, simplify the dies and manufacture curved profiles with a robotic pulling system. The studies related to this process demonstrated its viability and laid the foundations of the technology, envisioning its potential to be incorporated into the Basque industrial fabric and meet the requirements of the automotive industry. However, this fact requires a greater understanding of the limits of the process and of the technology itself. Therefore, this work has focused on the generation of knowledge in three fundamental blocks:

- The first block is aimed at developing new photo-curable formulations. The main objective is to develop formulations that provide an increase in mechanical properties with respect to current profiles. For this purpose, a comparison is made between the formulation used in the studies prior to this work and two new formulations, one of unsaturated polyester and one of vinyl ester. The vinyl ester formulation represents a significant increase in the mechanical properties of the profiles. In addition, in this block is demonstrated the feasibility of curing by UV radiation composites with tri-hydrated alumina, being a step prior to its incorporation into profiles manufactured by UV pultrusion.*
- The second block focuses on the development and validation of a kinetic model capable of predicting the evolution of the degree of cure through the thickness of the composite during the UV curing process. The main objective of this block is to have an analytical model for the simulation of the UV pultrusion process, which would reduce the set-up times of the machine. To achieve this goal, an optical model, which divides the intensity into discrete values of wavelength, is combined*

with the autocatalytic model. This approach considers all factors affecting UV curing, such as the UV light source, composite material and thickness, as well as the photoinitiator system.

- The third block is oriented to the design of cellular composite structures for energy absorption in impact cases. The main objective of this block is to analyse the feasibility of predicting the behaviour of the component by characterizing the unit cells that compose it. The results demonstrate the viability of this strategy, as long as the design is made based on the results of the dynamic tests.*

Finally, a business model has been developed in which the automotive industry has been established as a potential customer. This analysis has studied, from a business point of view, the viability of the technology to deal with this industry. The conclusion obtained in this analysis and the results obtained in this PhD thesis have set in motion the necessary mechanisms for the creation of a Startup based on the UV pultrusion process.

RESUMEN

Los requerimientos de seguridad y eficiencia energética de la industria de la automoción han situado a los composites en las agendas estratégicas de todos los fabricantes. Sin embargo, la baja productividad de los procesos de fabricación unido a su elevado coste ha limitado su empleo a aplicaciones de alto valor añadido. Es por ello, que a lo largo de los últimos años se han realizado numerosos avances en la búsqueda de nuevos procesos que permitan la fabricación de composites de una manera rentable. Un ejemplo de ello es la pultrusión basada en el curado ultravioleta (UV) fuera del molde. Este nuevo enfoque consiste en curar el perfil a la salida del molde mediante radiación UV, lo que permite reducir las fuerzas de tiro, simplificar los moldes y fabricar perfiles curvos con un sistema de tiro robótico. Los estudios relativos a este proceso demostraron su viabilidad y sentaron las bases de la tecnología, vislumbrando su potencial para ser incorporada al tejido industrial vasco y hacer frente a los requerimientos de la industria de la automoción. No obstante, este hecho precisa de una mayor comprensión de los límites del proceso y de la tecnología en sí misma. Por lo tanto, el presente trabajo se ha centrado en la generación de conocimiento en tres bloques fundamentales:

- El primer bloque se dirige al desarrollo de nuevas formulaciones fotocurables. El objetivo principal se basa en desarrollar formulaciones que aporten un incremento de las propiedades mecánicas con respecto a los perfiles actuales. Para ello se realiza una comparación entre la formulación utilizada en los estudios previos a este trabajo y dos nuevas formulaciones, una poliéster insaturada y una viniléster. La formulación de viniléster supone un aumento significativo de las propiedades mecánicas de los perfiles. Además, en este bloque se demuestra la viabilidad de curar mediante radiación UV composites cargados con alúmina tri-hidratada, siendo un paso previo a su incorporación en perfiles fabricados mediante pultrusión UV.
- El segundo bloque se centra en el desarrollo y validación de un modelo cinético capaz de predecir la evolución del grado de curado a través del espesor del composite durante el proceso de curado UV. El objetivo principal consiste en disponer de un modelo analítico para la simulación del proceso de pultrusión UV,

lo que reduciría los tiempos de puesta en marcha de la máquina. Para ello, se combina un modelo óptico, que divide la intensidad en valores discretos de longitud de onda, con el modelo autocatalítico. Mediante este enfoque, se consideran todos los factores que afectan la curado UV, como la fuente de luz UV, el material y espesor del composite, así como el sistema fotoiniciador.

- El tercer bloque está orientado al diseño de estructuras celulares de composite de absorción de energía en caso de impacto. El objetivo principal consiste en analizar la viabilidad de predecir el comportamiento del componente mediante la caracterización de las celdas unitarias que lo componen. Los resultados demuestran la viabilidad de esta estrategia, siempre y cuando se realice el diseño en base a los resultados de los ensayos dinámicos.

Finalmente, se ha desarrollado un modelo de negocio en el que se ha establecido como cliente potencial la industria de la automoción. Mediante este análisis se ha estudiado, desde un punto de vista de negocio, la viabilidad de la tecnología para hacer frente a esta industria. La conclusión obtenida, unida a los resultados alcanzados en la presente tesis doctoral han puesto en marcha los mecanismos necesarios para la creación de una *Startup* basada en el proceso de pultrusión UV.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	VII
GLOSARIO	IX
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOTIVACIÓN	1
1.2. OBJETIVOS.....	5
1.3. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA DE LA TESIS	5
2. ENMARQUE CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO.....	7
2.1. CURADO UV DE COMPOSITES	7
2.1.1. Factores principales del curado UV de composites	10
2.1.2. Modelos de la cinética de curado UV.....	17
2.2. PULTRUSIÓN UV	24
2.2.1. Pultrusión UV de perfiles rectos	27
2.2.2. Pultrusión UV de perfiles curvos	28
2.3. ESTRUCTURAS DE ABSORCIÓN DE ENERGÍA DE COMPOSITES EN CASO DE IMPACTO PARA AUTOMOCIÓN.....	30
3. ESTUDIO CRÍTICO SOBRE EL ESTADO DEL ARTE.....	37
4. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	41
4.1. MATERIALES EMPLEADOS.....	41
4.1.1. Resinas.....	41
4.1.2. Fotoiniciadores.....	42
4.1.3. Cargas ignífugas.....	43
4.1.4. Refuerzo.....	43

4.1.5. Adhesivo	44
4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS	45
4.2.1. Caracterización reológica de la resina	45
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE CURADO	45
4.3.1. Fotocalorimetría diferencial de barrido (Foto-DSC).....	45
4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido modulada (M-DSC)	46
4.3.3. Dispositivo para el análisis del curado mediante la resistencia eléctrica del material (ACRE).....	46
4.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PROCESO DE CURADO	48
4.5. FABRICACIÓN DE LOS PERFILES ANALIZADOS	49
4.5.1. Máquina de pultrusión UV	49
4.5.2. Descripción de los perfiles fabricados.....	54
4.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS PERFILES	55
4.6.1. Cálculo del porcentaje de fibra, vacíos y resina.....	55
4.7. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS PERFILES.....	56
4.7.1. Resistencia a la cizalla interlaminar	56
4.7.2. Propiedades a flexión	56
4.7.3. Propiedades de absorción de energía.....	57
4.8. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	59
5. DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES FOTOCURABLES	61
5.1. SELECCIÓN DE LA NUEVA FORMULACIÓN FOTOCURABLE	61
5.1.1. Procedimiento experimental	61
5.1.2. Caracterización del proceso de curado	62
5.1.3. Caracterización física de los perfiles fabricados.....	63
5.1.4. Caracterización mecánica de los perfiles fabricados.....	65
5.2. OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN SELECCIONADA	68

5.2.1. Procedimiento experimental	69
5.2.2. Selección de la formulación optimizada.....	69
5.2.3. Efecto del sistema fotoiniciador sobre la cinética de curado.....	70
5.2.4. Efecto de la cinética de curado sobre las propiedades físicas.....	76
5.2.5. Efecto de la cinética de curado sobre las propiedades mecánicas	77
5.3. ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD DEL EMPLEO DE ALÚMINA TRI-HIDRATA EN COMPOSITES DE VINILÉSTER CURADOS MEDIANTE RADIACIÓN UV.....	80
5.3.1. Procedimiento experimental	80
5.3.2. Caracterización reológica	80
5.3.3. Caracterización óptica	81
5.3.4. Caracterización de la cinética de curado	82
5.3.5. Caracterización de la resistencia a la cizalla interlaminar.....	84
5.4. CONCLUSIONES.....	85
5.4.1. Conclusiones de la selección de la formulación fotocurable.....	85
5.4.2. Conclusiones de la optimización de la formulación fotocurable	86
5.4.3. Conclusiones del análisis de la viabilidad del empleo de alúmina tri-hidratada en composites de viniléster curados mediante radiación UV.....	87
6. MODELO ANALÍTICO DEL PROCESO DE FOTOPOLIMERIZACIÓN: TRANSMISIÓN DE LA LUZ UV Y CINÉTICA DE CURADO	89
6.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	89
6.2. HIPÓTESIS GENERALES	91
6.3. MODELO ÓPTICO	92
6.3.1. Valores experimentales del modelo óptico.....	94
6.3.2. Validación del modelo óptico	98
6.3.3. Intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador (I_p)	100
6.4. MODELO CINÉTICO.....	101
6.4.1. Valores experimentales del modelo cinético	102

6.4.2. Validación del modelo cinético.....	106
6.5. CONCLUSIONES.....	107
7. DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS CELULARES DE ABSORCIÓN DE ENERGÍA EN CASO DE IMPACTO.....	109
7.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	110
7.2. CELDA UNITARIA.....	111
7.2.1. Ensayo de compresión cuasi-estática – Celda unitaria.....	111
7.2.2. Ensayo de compresión dinámica – Celda unitaria.....	113
7.3. PROTOTIPO CELULAR.....	116
7.3.1. Diseño del prototipo celular.....	116
7.3.2. Ensayo de compresión cuasi-estática – Prototipo celular.....	117
7.3.3. Ensayo de compresión dinámica – Prototipo celular.....	119
7.4. CONCLUSIONES.....	122
8. EXPLOTACIÓN DE RESULTADOS.....	125
8.1. METODOLOGÍA <i>LEAN STARTUP</i>	125
8.2. <i>BUSINESS CASE</i>	127
8.3. <i>VALUE PROPOSITION CANVAS</i>	130
8.3.1. Necesidades del cliente.....	131
8.3.2. Propuesta de valor.....	133
8.4. <i>BUSINESS MODEL CANVAS</i>	134
8.4.1. Segmentos de cliente.....	135
8.4.2. Propuesta de valor.....	136
8.4.3. Canales.....	136
8.4.4. Relación con clientes.....	136
8.4.5. Actividades clave.....	137
8.4.6. Recursos clave.....	138

8.4.7. Socios clave	138
8.4.8. Estructura de costos.....	139
8.4.9. Fuentes de ingresos	140
8.5. ANÁLISIS DE RIESGOS.....	140
8.5.1. Ajuste del producto al mercado.....	140
8.5.2. Calidad del producto.....	140
8.5.3. Equipo de trabajo	141
8.5.4. Reclutamiento de personal.....	141
8.5.5. Experiencia en ventas	141
8.5.6. Tamaño del mercado	141
8.5.7. Financiación.....	142
8.5.8. Competidores a corto plazo	142
8.5.9. Competidores a largo plazo	142
8.6. CONSTITUCIÓN DE LA <i>STARTUP</i>	143
8.7. CONCLUSIONES.....	143
9. CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS.....	145
9.1. CONCLUSIONES.....	145
9.1.1. Desarrollar y validar nuevas formulaciones fotocurables para el proceso de pultrusión UV	146
9.1.2. Desarrollar y validar un modelo analítico de la cinética de curado UV a través del espesor del composite.....	147
9.1.3. Diseñar componentes celulares de absorción de energía para automoción, basados en la caracterización de las celdas unitarias	147
9.2. LÍNEAS FUTURAS.....	148
9.3. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	149
9.3.1. Artículos indexados	149
9.3.2. Participación en congresos.....	150

9.3.3. Proyectos de I+D.....	151
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparación del coste de mano de obra entre procesos de fabricación de composites; figura adaptada de [5].	2
Figura 2. Esquema de la máquina de pultrusión tradicional; figura adaptada de [6].	2
Figura 3. Esquema del proceso de fotopolimerización.	8
Figura 4. (a) Onda electromagnética [34]; (b) espectro electromagnético [35].	9
Figura 5. Factores principales del curado UV.	10
Figura 6. Espectros de emisión de la lámpara de arco y la fuente UV LED [7].	11
Figura 7. Ejemplo del espectro de absorción de un sistema fotoiniciador [31].	14
Figura 8. Efecto del fotoiniciador BEE en el módulo de elasticidad a flexión; figura adaptada de [49].	15
Figura 9. Esquema de la refracción y la reflexión.	19
Figura 10. (a) Difracción por obstáculo; (b) difracción por abertura.	20
Figura 11. Efecto del espesor sobre las propiedades ópticas; figura adaptada de [73].	22
Figura 12. Transmisión de la luz UV durante el proceso de curado UV; figura adaptada de [69].	23
Figura 13. Pultrusión UV de Britnell <i>et al.</i> [15]: (a) perfiles fabricados; (b) tiro curvo con robot.	25
Figura 14. Esquema de la máquina de pultrusión UV [7].	26
Figura 15. Ventana de procesado óptima para la pultrusión curva [17].	28
Figura 16. Análisis SEM de los perfiles curvos: (a) defectos de curado insuficiente; (b) imagen SEM de defectos de curado insuficiente; (c) defectos de curado excesivo; (d) imagen SEM de defectos de curado excesivo; (e) perfil curvo fabricado satisfactoriamente; (f) imagen SEM de perfil curvo fabricado satisfactoriamente; (g) perfil curvo [17].	29

Figura 17. Comparación del potencial de ahorro energético basado en la reducción del peso de los diferentes tipos de transporte [79].	30
Figura 18. Estructuras de absorción de energía en el Hyundai Creta; figura adaptada de [81].	31
Figura 19. Detalle de los triggers más estudiados: (a) chaflán; (b) tulipán [80].	32
Figura 20. Estructuras de absorción de energía tipo nido de abeja [97].	33
Figura 21. (a) Estructuras de impacto; (b) vehículo prototipo [97].	34
Figura 22. Espectro de emisión de la fuente de luz UV del foto-DSC.	45
Figura 23. Esquema del utillaje del análisis de la Resistencia Eléctrica del material (ACRE).	47
Figura 24. Esquema del utillaje de caracterización óptica.	48
Figura 25. Máquina de pultrusion UV.	49
Figura 26. Almacén de fibra.	50
Figura 27. Sistema de impregnación.	51
Figura 28. Zona de curado.	51
Figura 29. Espectro de emisión de la fuente de luz UV LED Phoseon FireFlex.	52
Figura 30. Sistema de tiro robótico Kuka KR 180 R2500.	53
Figura 31. Sistemas de extracción: (a) sistema de extracción bañera; (b) sistema de extracción zona curado.	54
Figura 32. (a) Sección transversal del perfil semi-hexagonal; (b) sección transversal del componente de absorción de energía.	54
Figura 33. Ensayo de impacto contra barrera rígida en las instalaciones de PIMOT.	59
Figura 34. Resultados obtenidos mediante foto-DSC de las muestras UPB, UP y VEB: (a) flujo de calor frente al tiempo; (b) velocidad de conversión frente a conversión.	63
Figura 35. Resultados del análisis de propiedades físicas de UPB, UP y VEB.	64
Figura 36. Micrografías obtenidas mediante SEM: (a) composite UP; (b) composite VEB.	65

Figura 37. (a) Resultados del ensayo ILSS de las formulaciones UPB, UP y VEB; (b) ejemplo de rotura interlaminar.	65
Figura 38. Resultados del ensayo a flexión de las formulaciones UPB, UP y VEB: (a) resistencia a flexión; (b) módulo a flexión.....	66
Figura 39. Curvas fuerza desplazamiento de los ensayos de compresión cuasi-estática: (a) UPB; (b) UP; (c) VEB.....	67
Figura 40. Comparación de la velocidad de conversión frente a conversión de las diferentes combinaciones analizadas.	70
Figura 41. (a) Ejemplo de las mediciones obtenidas mediante el análisis de resistencia eléctrica; (b) comparación entre la evolución de la resistencia eléctrica durante el proceso de enfriado y la predicción mediante el modelo de Arrhenius para una intensidad de 4 W/cm ² de la formulación VEB.....	71
Figura 42. Ejemplo de las mediciones obtenidas mediante el análisis M-DSC.....	72
Figura 43. Resultados de los parámetros del modelo autocatalítico: (a) exponente autocatalítico m y orden de reacción n ; (b) constante de velocidad k	73
Figura 44. Resultados del análisis óptico: (a) intensidad transmitida con respecto al tiempo; (b) detalle del color de VE; (c) detalle del color de VEB.	74
Figura 45. Curvas experimentales y predichas de conversión frente a tiempo: (a) VEB 1 W/cm ² ; (b) VE 1 W/cm ² ; (c) VEB 2 W/cm ² ; (d) VE 2 W/cm ² ; (e) VEB 3 W/cm ² ; (f) VE 3 W/cm ² ; (g) VEB 4 W/cm ² ; (h) VE 4 W/cm ²	75
Figura 46. Resultados obtenidos del análisis de propiedades físicas.	76
Figura 47. Micrografías obtenidas mediante SEM: (a) composite VEB; (b) composite VE.....	77
Figura 48. (a) Resultados obtenidos del ensayo ILSS; (b) micrografía del modo de fallo interlaminar.	78
Figura 49. Resultados del ensayo de flexión tres puntos: (a) resistencia a flexión; (b) módulo a flexión.	78
Figura 50. Comparación curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión cuasi-estática.	79
Figura 51. Evolución de la viscosidad en función del contenido de ATH.	81

Figura 52. (a) Evolución de la intensidad transmitida para diferentes phr de ATH durante el proceso de curado UV; espectro de la intensidad transmitida en todas las muestras a (b) 10 s; (c) 30 s; (d) 150 s de exposición a la luz UV comparadas con la intensidad incidente..... 82

Figura 53. Cinética de curado en función del contenido en ATH: (a) conversión frente a tiempo; (b) velocidad de conversión frente a tiempo. 83

Figura 54. Evolución de la temperatura en la superficie y en la mitad del espesor durante el proceso de curado UV: (a) 0 phr de ATH; (b) 10 phr de ATH; (c) 20 phr de ATH; (d) 40 phr de ATH. 84

Figura 55. (a) Resultados del ensayo ILSS para diferentes concentraciones de ATH; (b) ejemplo de rotura interlaminar y detalle de la distribución de ATH..... 85

Figura 56. Intensidades incidentes y rango de absorbancia de los fotoiniciadores..... 90

Figura 57. (a) Evolución del espectro de I_T durante el proceso de curado UV; (b) evolución de $I_{T_{395}}$ y A_{395} durante el proceso de curado UV..... 93

Figura 58. Explicación gráfica de la ecuación 6.4..... 94

Figura 59. Curvas teóricas y experimentales de I_{B_λ} para todas las I_0 analizadas: (a) 390 nm; (b) 395 nm; (c) 400 nm; (d) valores k_λ obtenidos experimentalmente..... 95

Figura 60. Ajuste entre las curvas teóricas y los valores experimentales de A_{0_λ} en función del espesor para: (a) 390 nm; (b) 395 nm; (c) 400 nm. (d) Valores de ε_{c_λ} obtenidos experimentalmente..... 97

Figura 61. (a) Valores de θ para las diferentes intensidades incidentes y espesores; (b) evolución de ω con I_0 98

Figura 62. Curvas de absorbancia experimentales y teóricas: (a) 530 W/m²; (b) 1182 W/m²; (c) 530 W/m²; (d) curvas de 390 nm, 395 nm y 400 nm de 2 mm a 1758 W/m². 99

Figura 63. Curvas experimentales y teóricas del modelo óptico: (a) evolución de I_T en el tiempo para 1758 W/m²; (b) evolución de I_T en el tiempo para 1182 W/m²; (c) evolución de I_T en el tiempo para 530 W/m²; (d) evolución del espectro de I_T para diferentes tiempos de exposición a la luz UV de un composite de 1 mm de espesor y 1758 W/m². 100

Figura 64. Enfoque esquemático para estimar I_p	101
Figura 65. Exponente autocatalítico m y orden de reacción n	102
Figura 66. Curvas de velocidad de conversión frente a conversión a diferentes temperaturas obtenidas mediante foto-DSC.....	103
Figura 67. (a) Evolución de la temperatura en la superficie expuesta, la mitad del espesor y la superficie no expuesta de los espesores 0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm; 2 mm irradiados con 5750 W/m ² ; (b) medidas de temperatura en la mitad del espesor de los diferentes espesores analizados irradiados con 5750 W/m ²	104
Figura 68. Evolución de k_0 con respecto al espesor total del composite.	105
Figura 69. Evolución de k en el tiempo y el espesor durante el proceso de curado UV a una profundidad de 0,5 mm y 2910 W/m ²	105
Figura 70. Valores experimentales y teóricos de la evolución del grado de curado: (a) 5750 W/m ² ; (b) 4250 W/m ² ; (c) 2910 W/m ²	106
Figura 71. Evolución del grado de curado teórico a través del espesor de un composite de espesor 2 mm irradiado con 2910 W/m ²	107
Figura 72. (a) Sección transversal de la celda unitaria; (b) prototipos celulares.	110
Figura 73. Nodo de unión entre el prototipo celular y el carro de impacto.	111
Figura 74. (a) Curva fuerza-desplazamiento del ensayo de compresión cuasi-estática de las celdas unitarias; (b) celda unitaria de 2 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior); (c) celda unitaria de 1,5 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior).	112
Figura 75. (a) Curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión dinámica de las celdas unitarias; (b) celda unitaria de 2 mm de espesor tras el ensayo de compresión dinámica (vistas superior e inferior); (c) celda unitaria de 1,5 mm de espesor tras el ensayo de compresión dinámica (vistas superior e inferior).....	113
Figura 76. Comparación del BFP de las diferentes muestras ensayadas en condiciones cuasi-estáticas y dinámicas.	114
Figura 77. (a) Detalle de las fibras rotas en el ensayo de compresión cuasi-estática; (b) detalle de las fibras rotas en el ensayo de compresión dinámica.	115

Figura 78. Estimación de la longitud mínima del prototipo celular basada en la caracterización de la celda unitaria: (a) 1,5 mm; (b) 2 mm. 117

Figura 79. (a) Curvas fuerza-desplazamiento del ensayo de compresión cuasi-estática de los prototipos celulares; (b) prototipo celular de 2 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior); (c) prototipo celular de 1,5 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior). 118

Figura 80. Prototipo celular de 1,5 mm de espesor: (a) secuencia del ensayo dinámico; (b) curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión dinámica; (c) detalle del estado del prototipo tras el ensayo dinámico. 119

Figura 81. Prototipo celular de 2 mm de espesor: (a) secuencia del ensayo dinámico; (b) curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión dinámica; (c) detalle del estado del prototipo tras el ensayo dinámico. 120

Figura 82. Resultados de los ensayos de compresión dinámica y cuasi-estática de todas las muestras. 121

Figura 83. Análisis DAFO enfocado a la industria de la automoción. 127

Figura 84. Value proposition canvas. 131

Figura 85. Reducción del peso de los vehículos [136]: (a) porcentaje de reducción del peso total del vehículo por componente; (b) estrategias para la reducción del peso.... 132

Figura 86. Business Model Canvas. 135

Figura 87. Resumen del análisis de riesgos. 142

Figura 88. Perfil híbrido vidrio/carbono fabricado mediante pultrusión UV. 148

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características principales de las resinas empleadas.....	41
Tabla 2. Características principales del fotoiniciador Irgacure 819.	42
Tabla 3. Características principales del fotoiniciador Irgacure 379.	43
Tabla 4. Características principales de la banda de fibra de vidrio TVU 300.....	44
Tabla 5. Características principales LOCTITE EA 9466.....	44
Tabla 6. Resultados de los ensayos de compresión cuasi-estática de las formulaciones UPB, UP y VEB.	67
Tabla 7. Resumen de las diferentes combinaciones de concentración de fotoiniciadores en las muestras analizadas.....	70
Tabla 8. Resultados del análisis foto-DSC y el análisis M-DSC.	72
Tabla 9. Resultados del ensayo de compresión cuasi-estática.	79
Tabla 10. Nomenclatura del modelo cinético.....	91
Tabla 11. Resultados de los ensayos de compresión cuasi-estática de las celdas unitarias.....	113
Tabla 12. Resultados de los ensayos de compresión de la celda unitaria.....	115
Tabla 13. Resultados de los ensayos de compresión del prototipo celular.	121

GLOSARIO

LISTA DE ABREVIATURAS

3PB	<i>Three-point bending</i>
ACRE	Dispositivo para el análisis del curado y la resistencia eléctrica del material
ADP	<i>Advanced pultrusion</i>
AFP	<i>Automated fibre placement</i>
APQP	<i>Advanced product quality planning</i>
ATH	Alúmina tri-hidratada
BAPO	<i>Bisacyl phosphine oxide</i>
BEE	<i>Benzoin ethyl ether</i>
BFP	<i>Broken fibre percentage</i>
BMC	<i>Business model canvas</i>
CEO	<i>Chief executive officer</i>
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CRTP	<i>Curved reactive thermoplastic pultrusion</i>
DAFO	Debilidades, amenazas, fortalezas y oportunidades
DC	<i>Direct current</i>
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
Foto-DSC	DSC con dispositivo para el curado con radiación ultravioleta
FT-IR	<i>Fourier transform infrared analysis</i>

ILSS	<i>Interlaminar shear strength</i>
LED	<i>Light emitting diode</i>
MAPO	<i>Mono acyl phosphine oxide</i>
M-DSC	<i>Modulated differential scanning calorimetry</i>
OEM	<i>Original equipment manufacturer</i>
PMV	Producto mínimo viable
RTM	<i>Resin transfer moulding</i>
SEA	<i>Specific energy absorption</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SL	Sociedad limitada
UE	Unión Europea
UV	Ultravioleta
VPC	<i>Value proposition canvas</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos romanos

a	Parámetro experimental de la ecuación de Arrhenius del efecto de la temperatura
A	Absorbancia
$A_{0\lambda}$	Absorbancia inicial del Sistema fotoiniciador en una longitud de onda específica
$A_{B\lambda}$	Absorbancia debida a la resina y el refuerzo en una longitud de onda específica
A_e	Energía absorbida por la muestra
A_λ	Absorbancia en una longitud de onda específica

b	Espesor de la muestra (ILSS)
c	Concentración del sistema fotoiniciador
d	Ancho de la muestra
E_f	Módulo a flexión
E_K	Energía cinética
F_{\max}	Fuerza máxima a rotura
F^{sbs}	Resistencia interlaminar en viga corta
ΔH_A	Valor de entalpía de la resina totalmente curada
ΔH_B	Valor de entalpía restante para alcanzar la conversión completa
I	Intensidad
I_0	Intensidad incidente
$I_{0\lambda}$	Intensidad incidente en una longitud de onda específica
$I_{B\lambda}$	Intensidad transmitida a través del composite curado en una longitud de onda específica
I_T	Intensidad transmitida
$I_{T\lambda}$	Intensidad transmitida en una longitud de onda específica
I_p	Intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador
k	Constante de velocidad
k_0	Constante cinética dependiente de la temperatura
k_{IC}	Tenacidad a la fractura
k_λ	Coefficiente de atenuación en una longitud de onda específica
L	Longitud de la muestra (flexión)
l_{\max}	Longitud total colapsada
l_p	Longitud del prototipo celular

l_t	Longitud total de la muestra (impacto)
m	Exponente autocatalítico
m_c	Masa del carro de impacto
M_f	Masa de las cenizas
M_i	Masa inicial de la probeta
M_s	Masa de la muestra sumergida
m_t	Masa colapsada
N_{CU}	Número de celdas unitarias en el prototipo celular
N_p	Número de prototipos celulares en el vehículo
n	Orden de reacción
P_m	Carga máxima (<i>ILSS</i>)
P_{max}	Fuerza pico (compresión cuasi-estática)
P_{mean}	Fuerza media (compresión cuasi-estática)
phr	<i>Parts per hundred resin</i>
R	Resistencia eléctrica
r	Índice de refracción
r_C	Índice de refracción a 589,2 nm
r_D	Índice de refracción a 486,1 nm
r_F	Índice de refracción a 656,3 nm
$R_{decoupled}$	Señal de resistencia desacoplada del efecto de la temperatura
$(R_{decoupled})_{max}$	Valor máximo de la resistencia desacoplada
$(R_{decoupled})_{min}$	Valor mínimo de la resistencia desacoplada
s	Pendiente de la curva fuerza-deformación (flexión)

SEA_{CU}	Valor de SEA obtenido de los ensayos de compresión cuasi-estática o dinámica de las celdas unitarias
T	Temperatura
T_r	Transmitancia
t	Tiempo
T_{peak}	Temperatura pico del análisis M-DSC
u	Parámetro experimental de la ecuación de Arrhenius del efecto de la temperatura
v	Velocidad del carro en el momento del impacto
V_m	Contenido en volumen de matriz
V_r	Contenido en volumen de refuerzo
V_v	Contenido en volumen de vacíos
v_m	Velocidad de la luz en el medio
v_v	Velocidad de la luz en el vacío
w	Masa de las fibras que no se rompieron durante el ensayo de compresión
z	Profundidad desde la superficie expuesta
z_{max}	Espesor total del composite

Símbolos griegos

α	Grado de curado
α_{final}	Grado de curado final
β	Constante exponencial de k
γ_1	Ángulo de incidencia
γ_1'	Ángulo de reflexión

γ_r	Ángulo de refracción
γ_c	Ángulo crítico
σ_f	Resistencia a flexión
$\varepsilon_{c\lambda}$	Coefficiente molar de extinción del sistema fotoiniciador en una longitud de onda y concentración de fotoiniciador específica
ε_λ	Coefficiente molar de extinción del sistema fotoiniciador en una longitud de onda específica
ζ	Constante de k_0
η_c	Eficiencia de colapso
θ	Variable del consumo de fotoiniciador
λ	Longitud de onda
μ	Constante de k_0
ρ_c	Densidad del composite
ρ_f	Densidad del fluido
ρ_L	Densidad lineal del refuerzo
ρ_{LCU}	Densidad lineal de las celdas unitarias
ρ_m	Densidad de la matriz
ρ_r	Densidad del refuerzo
ψ	Constante de θ
ω	Variable de θ
ω_0	Constante de ω

Capítulo 1

Introducción

CAPÍTULO 1

Introducción

En este primer capítulo, se expone la motivación y los objetivos para el desarrollo de la tesis doctoral, “Pultrusión con curado UV fuera del molde: desarrollo de componentes dirigidos a la industria de la automoción”. Esta tesis se ha realizado dentro del programa de doctorado Comportamiento Mecánico y Materiales, en el grupo de Investigación de Tecnología de Plásticos y Compuestos del Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea. Además, el trabajo se ha realizado en colaboración con la empresa Iruena Group y ha sido financiada mediante una beca predoctoral del Gobierno Vasco (PRE_2018_2_0208).

1.1. MOTIVACIÓN

Con el objetivo de garantizar la competitividad y el crecimiento en un mercado globalizado, el sector industrial europeo se enfrenta a numerosos retos tecnológicos. Muchos de estos retos están dirigidos al desarrollo de nuevos materiales de alto valor añadido [1]. Dentro de este grupo se encuentran los composites de matriz polimérica, hecho motivado en gran medida por sus numerosas ventajas [2]: reducción del peso, elevadas propiedades de absorción de energía y buen comportamiento a fatiga, entre otras. De hecho, el mercado global de los composites fue estimado en 81,7 billones de dólares en 2016 y se espera que alcance los 109,4 billones en 2022 [3]. Pese a estas cifras, el mercado actual de los composites todavía está restringido a aplicaciones de bajo volumen de producción y alto valor añadido. Este hecho, se debe al elevado coste operacional y baja productividad de los procesos de fabricación actuales. Un ejemplo de ello son los resultados del análisis llevado a cabo por la revista *Composites World* en marzo de 2018 [4], donde el 62 % de los encuestados, no esperan un aumento en el uso de los composites en el sector de la automoción en los próximos dos años. Por lo tanto, resulta lógico que, dentro de los retos tecnológicos mencionados anteriormente, también se encuentren los

procesos de fabricación que permitan la irrupción de estos materiales en el mercado de la automoción [1]. En este sentido, Bader [5] realizó una comparación del coste de mano de obra para la fabricación de una misma pieza de composite con diferentes procesos de fabricación (Figura 1). En este estudio, se concluyó que el proceso con menor coste de mano de obra es la pultrusión.

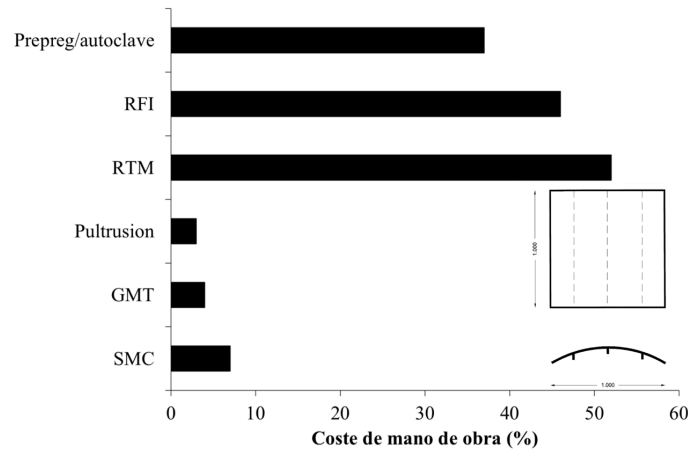


Figura 1. Comparación del coste de mano de obra entre procesos de fabricación de composites; figura adaptada de [5].

La pultrusión es un proceso continuo y altamente automatizado para la fabricación de perfiles de composite con sección transversal constante y altas propiedades mecánicas en la dirección longitudinal [6,7]. Como se puede observar en la Figura 2, consta de un almacén de fibra, una bañera, un molde calefactado (de al menos 1 m de longitud), un sistema de tiro y una zona de corte. Las fibras se introducen en la bañera, donde se encuentra la resina. Una vez impregnadas, una serie de preformas guían a las fibras hacia la entrada del molde, donde el perfil es curado térmicamente.

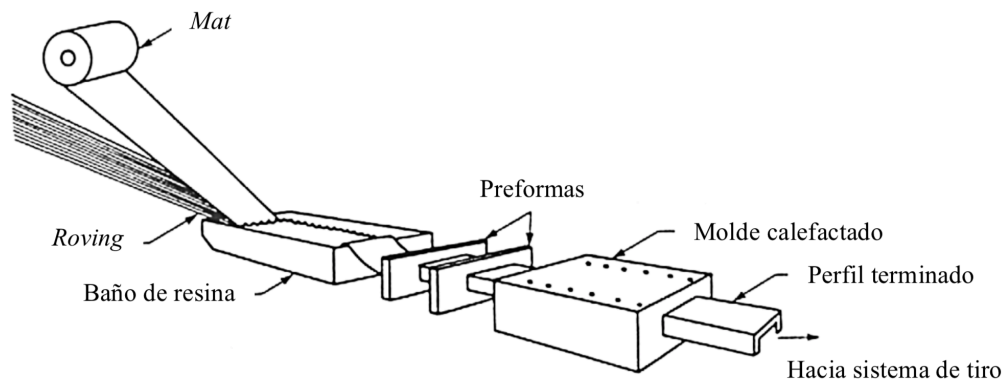


Figura 2. Esquema de la máquina de pultrusión tradicional; figura adaptada de [6].

Mediante la pultrusión se pueden obtener perfiles continuos (la longitud depende de los límites del transporte), con un ancho máximo de 1350 mm y un espesor de entre 1,5 mm y 60 mm, aunque el espesor típico se encuentra entre 3 mm y 3,5 mm [2]. No obstante, el hecho de que el curado del perfil se realice dentro del molde presenta muchas limitaciones [2,8,9]:

- Elevada inversión inicial en equipamiento, debido a las altas fuerzas de tiro, que se encuentran entre 5 kN y 20 kN.
- Moldes largos calefactados y con recubrimientos, lo que se traduce en un elevado coste de los mismos.
- Elevadas incidencias de proceso, por la posibilidad de que se creen pegotes en el interior del molde.
- La productividad es insuficiente para algunas aplicaciones, ya que las velocidades de tiro se encuentran entre 0,3 m/min y 4,5 m/min.
- Está limitada a perfiles rectos de sección constante.

Con respecto a esta última, existen algunas variantes del proceso de pultrusión tradicional para la fabricación de perfiles curvos:

- El proceso *Advanced Pultrusion* (ADP) patentado por JAMCO, el cual utiliza preimpregnados para la fabricación de perfiles de fibra de carbono [10]. Este proceso presenta elevados costes y baja productividad.
- El proceso *Curved Reactive Thermoplastic Pultrusion* (CRTP), que ha fabricado algunos perfiles curvos, pero está limitado a perfiles con radio constante [11].
- El proyecto europeo PUL-AERO (605613, FP7-TRANSPORT, AAT.2013.4-3), en el cual se está desarrollando una nueva pultrusión basada en el estado del material para la fabricación de largueros curvos. La curvatura del perfil se obtiene gracias a que éste es parcialmente curado en el interior del molde y finalmente es co-curado durante la integración con el resto del fuselaje mediante autoclave.
- La aplicación “*Radius Pultrusion*”, donde el molde se mueve relativamente a un perfil estacionario en dirección contraria a la dirección de producción, dicho proceso demostró su viabilidad en 2015 [2,12,13]. Recientemente, Jansen *et al.* [14] han demostrado la posibilidad de fabricar perfiles curvos con radios variables utilizando el mismo concepto, pero con un molde elástico. Mediante este método se ha conseguido fabricar un perfil circular de 12 mm de diámetro a una velocidad de proceso de entre 0,1 m/min y 0,15 m/min con diferentes radios de

curvatura, con una estabilidad de proceso de entre 2 y 3 horas. No obstante, este proceso no es capaz de fabricar cualquier radio y presenta poca flexibilidad y una productividad baja.

Resumiendo lo anteriormente expuesto, estos procesos están restringidos a radios constantes o a una flexibilidad muy reducida, ratios de productividad bajos y altas fuerzas de tiro. Todas estas limitaciones se producen debido a que el curado del perfil continúa realizándose en el interior del molde. Por lo tanto, si el perfil es curado fuera del molde, estas limitaciones pueden ser superadas [7,15–17]. No obstante, el curado del perfil fuera del molde no puede realizarse con el curado térmico tradicional, por lo que resulta necesario la búsqueda de un curado alternativo. Algunas de las nuevas técnicas de curado alternativas más extendidas son los infrarrojos [18], los microondas [19,20], el haz de electrones [21,22] y la radiación UV [23]. Entre todas ellas, la radiación UV ha demostrado ser una técnica de curado rápida, flexible y de menor coste que el resto de las técnicas de curado [7]. Todo ello, unido a la sencillez de su instalación, hacen de la radiación UV una técnica potencialmente aplicable a la pultrusión. De hecho, esta técnica ya se ha combinado con la pultrusión con curado fuera del molde (pultrusión UV), donde se registraron fuerzas de tiro de hasta tres órdenes de magnitud inferiores que con la pultrusión tradicional [7,15,16]. Mediante este proceso, el molde pierde el protagonismo que presenta en el térmico, ya que únicamente es utilizado para dar forma al perfil, lo que se traduce en una reducción de los costes del mismo. El incremento de la productividad, el aumento de la flexibilidad y la reducción de costes que supone este nuevo concepto, puede atraer el interés de la industria de la automoción. Además, al realizarse el curado a la salida del molde, se pueden fabricar perfiles curvos con diferentes radios mediante un brazo robótico, lo que da lugar a nuevos conceptos de diseño. No obstante, la falta de madurez de la tecnología limita todavía su acogida en esta industria.

Por lo tanto, este trabajo continúa con el desarrollo del proceso de pultrusión UV. Centrándose en primer lugar, en el desarrollo de nuevas formulaciones y modelos analíticos de la cinética de curado UV; y, en segundo lugar, en el diseño y fabricación de componentes para la industria de la automoción.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis doctoral consiste en el desarrollo de componentes dirigidos a la industria de la automoción, basados en perfiles fabricados mediante pultrusión UV. Para alcanzar dicho objetivo, el trabajo se centra en tres bloques fundamentales: el incremento de las propiedades mecánicas de los perfiles fabricados mediante pultrusión UV, la reducción de los tiempos de puesta en marcha de la máquina mediante un modelo analítico del proceso de curado UV, que servirá para su empleo en la simulación del proceso de pultrusión UV; y, en el desarrollo de nuevas pautas de diseño de componentes de absorción de energía en caso de impacto para automoción. Por lo tanto, el objetivo principal se puede desglosar en los siguientes objetivos operacionales:

- Desarrollar y validar nuevas formulaciones fotocurables para el proceso de pultrusión UV.
- Desarrollar y validar un modelo analítico de la cinética de curado UV a través del espesor del composite.
- Diseñar componentes celulares de absorción de energía para automoción basados en la caracterización de las celdas unitarias.

1.3. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA DE LA TESIS

El trabajo desarrollado para alcanzar los objetivos anteriormente expuestos se describe en los siguientes ocho capítulos que se presentan a continuación. En el segundo capítulo se muestra el enmarque científico tecnológico enfocado principalmente al curado UV de composites, la pultrusión UV y las estructuras de absorción de energía en caso de impacto. El tercer capítulo presenta el estudio crítico del estado del arte, donde se analizan las lagunas de conocimiento observadas en el capítulo anterior. En el cuarto capítulo, se muestran las materias primas y técnicas experimentales empleadas para el desarrollo del trabajo. En los siguientes capítulos, 5,6 y 7, se muestran los resultados obtenidos en la consecución de los objetivos, objetivo 1, objetivo 2 y objetivo 3, respectivamente. En el octavo capítulo, se presenta un análisis de la explotación de los resultados, donde se ha desarrollado un modelo de negocio para la creación de una *Startup* basada en el proceso de pultrusión UV. Finalmente, en el capítulo 9 se muestran las conclusiones generales del trabajo, las líneas futuras y la divulgación científica de los resultados.

Capítulo 2

Enmarque científico-tecnológico

CAPÍTULO 2

Enmarque científico-tecnológico

En este capítulo se presenta el estudio bibliográfico dirigido a la consecución de los objetivos operacionales mostrados en el capítulo anterior.

2.1. CURADO UV DE COMPOSITES

El proceso de curado UV ha demostrado ser un método prometedor para el curado de composites [16,23,24]. De hecho, esta técnica de curado ofrece muchas ventajas con respecto al curado térmico tradicional [23]:

- Reducción del tiempo de curado.
- Desaparición del estado gel.
- Reducción de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs).
- Aumento del tiempo de almacenaje.
- Menor consumo energético.
- Fácil confinamiento, lo que implica mayor seguridad laboral.
- Equipamiento sencillo y barato.

Todas estas ventajas, han hecho del curado UV uno de los métodos de curado rápido alternativos al curado térmico tradicional más competitivos. De hecho, algunos procesos de fabricación de composites ya se combinan con esta tecnología, como son el *braiding* [25], la infusión [26], la deposición automática de fibra (AFP) [27], la pultrusión [15–17] o la fabricación aditiva [28,29]. No obstante, como cualquier otro método de curado alternativo, presenta algunas limitaciones:

- Limitación del espesor máximo de curado, entre 8 mm – 13 mm.
- Los materiales empleados deben ser transparentes a la radiación UV, por lo que refuerzos como el carbono, el basalto o similares no pueden ser empleados.
- Una sobrexposición puede degradar el composite.

El curado UV de composites se basa en la fotopolimerización de la matriz. Existen tres tipos de fotopolimerización: la fotopolimerización mediante radicales libres, la fotopolimerización catiónica y la combinación de ambas [23]. La más utilizada en el curado de composites es la primera, representando más del 90 % de los fotoiniciadores comerciales [30], por lo que ha sido la empleada en este trabajo. La fotopolimerización mediante radicales libres puede dividirse en tres etapas (Figura 3): iniciación, propagación y finalización [23,31–33].

- En la etapa de iniciación, el fotoiniciador es el encargado de comenzar la reacción mediante la transformación de la energía proveniente de la luz UV, en energía química para producir radicales libres.
- En la etapa de propagación, estos radicales libres se combinan con los monómeros creando la cadena polimérica, al igual que en el curado térmico.
- En la etapa de finalización, el polímero queda reticulado por una reacción bimolecular entre radicales libres (acoplamiento), o por transferencia de un átomo de una cadena a otra (desproporción).

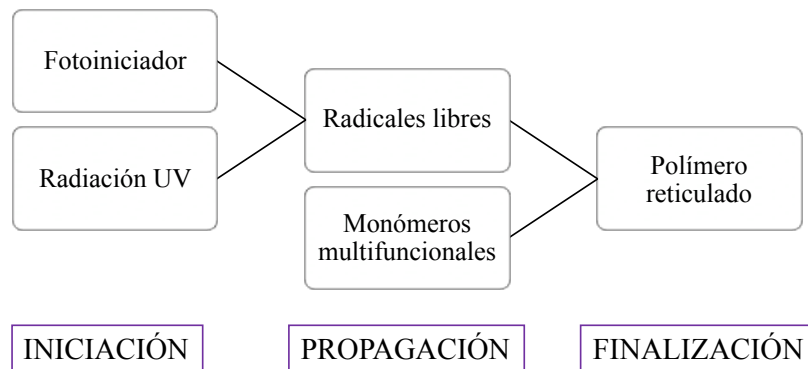
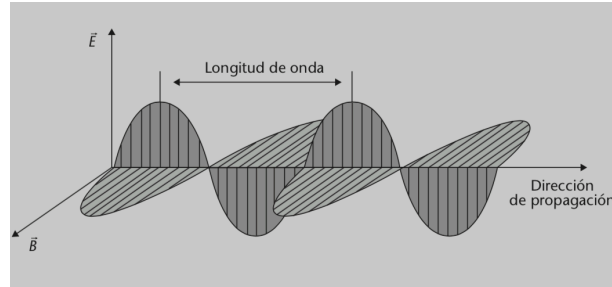


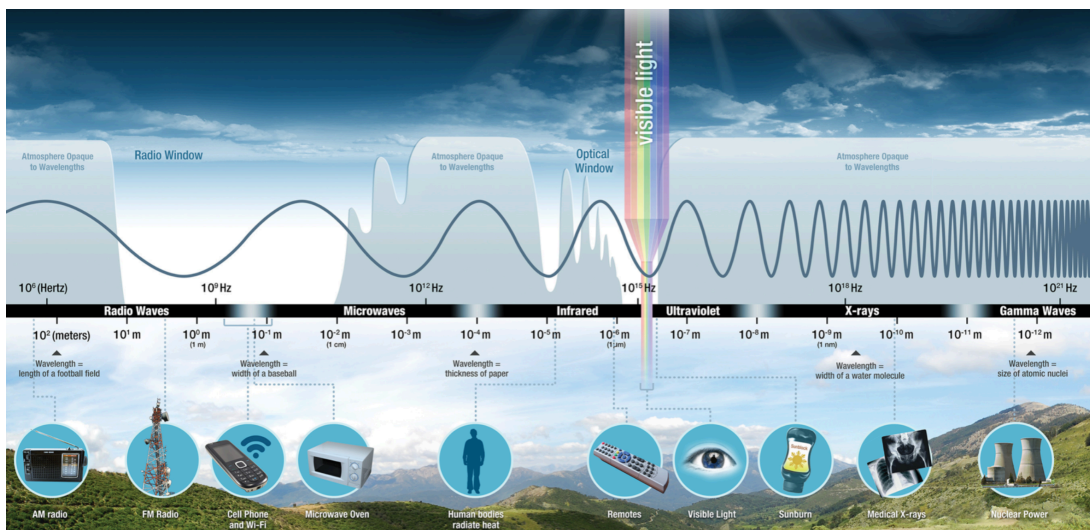
Figura 3. Esquema del proceso de fotopolimerización.

Por lo tanto, la única diferencia con respecto al curado térmico se encuentra en el proceso de iniciación, donde los fotoiniciadores son excitados por la radiación UV. Para comprender dicha radiación, se deben entender las ecuaciones de Maxwell, las cuales postulan que un campo magnético cambiante genera un campo eléctrico cambiante y viceversa. Estos campos son perpendicular entre sí (Figura 4a) y pueden propagarse por el espacio en forma de ondas [34,35]. La energía que se propaga se denomina generalmente intensidad, y representa la potencia media por unidad del área perpendicular a la dirección de propagación. Además, las ondas electromagnéticas también contienen cantidad de movimiento, que suele denominarse presión de radiación y se define como la

cantidad de movimiento por unidad de tiempo y área. Por otro lado, la distancia entre el pico de cada onda se denomina longitud de onda y sitúa cada tipo de energía en el espectro electromagnético (Figura 4b).



(a)



(b)

Figura 4. (a) Onda electromagnética [34]; (b) espectro electromagnético [35].

La radiación UV se sitúa entre los 100 nm y los 400 nm, justo por debajo del espectro visible (400 nm – 700 nm). Además, la radiación UV también queda dividida en diferentes categorías en función de las longitudes de onda que presente [31]:

- UV-A: 320 nm – 400 nm.
- UV-B: 280 nm – 320 nm.
- UV-C: 200 nm – 280 nm.
- UV profundo: 100 nm – 200 nm.

A medida que la longitud de onda se reduce, la energía de la radiación aumenta, siendo más perjudicial para el ser humano. Además, en el caso de la radiación UV, la capacidad de penetración aumenta a medida que la longitud de onda aumenta [23]. Por todo ello, la franja UV-A es la más adecuada para su empleo en el curado UV de composites [31].

2.1.1. Factores principales del curado UV de composites

La eficacia del curado UV en un componente de composite está marcada por tres factores principales (Figura 5): los requerimientos funcionales, la fuente de luz UV y la formulación de la matriz fotocurable [23]. Todos ellos se encuentran interconectados, las características que presenta uno de ellos afectan al otro y viceversa.

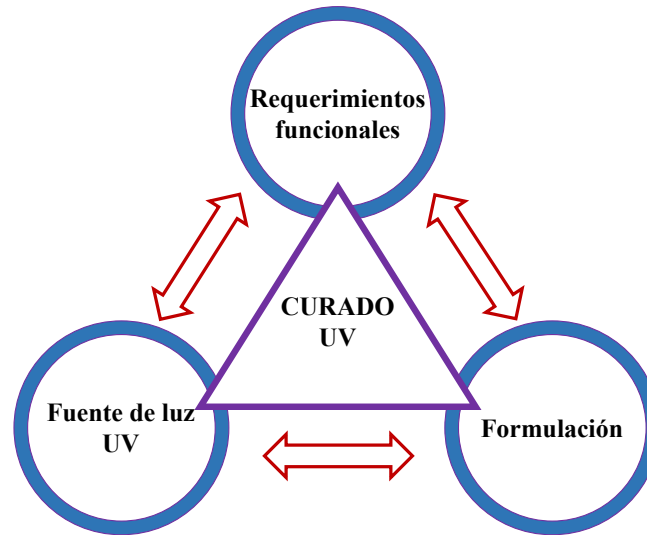


Figura 5. Factores principales del curado UV.

2.1.1.1. *Requerimientos funcionales del composite*

Cualquier producto o componente está sujeto a unos requerimientos funcionales que estarán condicionados por la aplicación. Este factor es clave, ya que determina el material que se ha de curar. Cada aplicación define las siguientes características:

- Diseño.
- Comportamiento ante sollicitaciones mecánicas.
- Comportamiento contra agentes externos.
- Productividad.
- Coste.

2.1.1.2. *Fuentes de luz UV*

El tipo de fuente de luz UV empleada va a determinar el espectro de emisión y la intensidad de la radiación UV. Las fuentes de luz UV más utilizadas en la industria son las LED y las lámparas convencionales de arco (estándares y de generación por microondas). Las lámparas convencionales presentan un amplio espectro de longitudes

de onda, con varios picos y presencia en el infrarrojo. Por el contrario, las fuentes LED presentan picos más definidos y estrechos, lo que se traduce en una intensidad pico mayor (Figura 6).

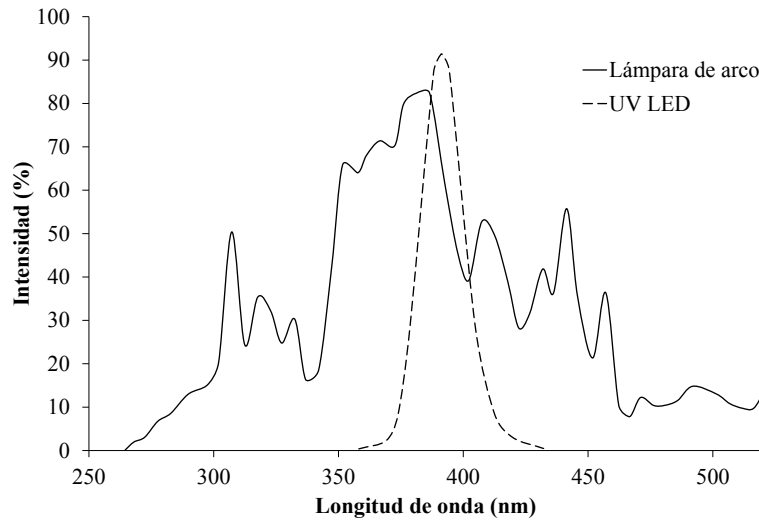


Figura 6. Espectros de emisión de la lámpara de arco y la fuente UV LED [7].

La tecnología LED ha demostrado ser más eficiente en el curado de composites que las lámparas convencionales de arco, debido a la mayor capacidad de penetración [16], así como por la posibilidad de emplear intensidades más altas, lo que se traduce en cinéticas de curado más rápidas [17,36]. Además, la tecnología LED ofrece un gran número de ventajas con respecto a las lámparas convencionales de arco [7]:

- Vida útil más larga y menores costes de mantenimiento.
- Baja inercia de encendido y apagado.
- Menor generación de calor, ya que no emite en el infrarrojo.
- Sistemas más pequeños y robustos.
- Toda la radiación se encuentra en la franja UV-A.
- Son energéticamente más eficientes y respetuosas con el medioambiente (no contienen metales pesados).

2.1.1.3. Formulación de la matriz fotocurable

En el desarrollo de la formulación de la matriz fotocurable, se debe seleccionar la combinación de resina, sistema fotoiniciador y cargas, que permitan alcanzar las propiedades definidas en los requerimientos funcionales. A continuación, se realiza un breve análisis de cada una de ellas.

Resina

En el curado UV se emplean resinas termoestables, cuyo mecanismo de curado es el de poliadicción. Estas resinas presentan altas resistencias mecánicas y buen comportamiento ante agentes externos. Sin embargo, este tipo de estructuras les proporciona una baja elasticidad. A diferencia de las termoplásticas, las resinas termoestables se encuentran en estado líquido, y una vez son reticuladas no pueden volver a su estado inicial, lo que dificulta su reciclabilidad. Por otro lado, como ya se ha comentado, la polimerización radicalaria es la más empleada en el curado UV de composites, siendo las epoxi acrilato, las poliéster insaturadas y las viniléster, las resinas más comunes [37].

Las resinas epoxi presentan mejor adhesión con las fibras de vidrio que las poliéster insaturadas o las viniléster [38], por lo que su empleo en composites está muy extendido. La incorporación del ácido acrílico a las resinas epoxi es uno de los mejores métodos para su curado mediante radiación UV [39]. Sin embargo, en los trabajos analizados en torno al curado UV de composites con epoxi acrilato se registraron propiedades mecánicas inferiores a los curados térmicamente:

- Sabanit Adanur *et al.* [40] observaron que a partir de tres capas de fibra de vidrio, las propiedades mecánicas se veían reducidas por debajo de los composites curados térmicamente.
- Joung-Man Park *et al.* [37] observaron unas propiedades de resistencia y módulo a tracción ligeramente inferiores a los composites curados térmicamente, para una exposición a la radiación UV de 5 minutos.
- Yugang Duan *et al.* [41] observaron que los composites curados con radiación UV presentaban menores propiedades de cizalladura que los curados térmicamente.

Las resinas poliéster insaturadas son las más empleadas debido en gran medida a su bajo coste y buena procesabilidad [42]. Se suelen suministrar disueltas en estireno para mejorar la impregnación, participando al mismo tiempo como monómero entrecruzador. Al contrario que en el caso anterior, los resultados obtenidos en los trabajos llevados a cabo en relación a composites con resinas poliéster insaturadas son más prometedores:

- Jung *et al.* [43] demostraron que en unas condiciones de curado óptimas, los composites de poliéster insaturado pueden obtener propiedades mecánicas elevadas, lo que permite su empleo en un gran número de aplicaciones.

- Shi y Ranby [44] llegaron a la conclusión de que los composites de poliéster insaturado curados con radiación UV tienen un gran potencial para su empleo en aplicaciones técnicas y uso comercial, debido a las propiedades mecánicas obtenidas y una atmósfera de trabajo más limpia, sana y segura.
- Tena *et al.* [7,16] demostraron que los composites de poliéster insaturado curados mediante radiación UV presentan propiedades mecánicas muy competitivas, especialmente en aplicaciones de absorción de energía.

En cuanto a las resinas viniléster, éstas ofrecen las mismas características de procesabilidad que las resinas poliéster insaturadas, pero al mismo tiempo, sus enlaces dobles carbono-carbono en los extremos les confiere una mayor reactividad [45]. Además, las viniléster son más estables ante agentes químicos y algunas propiedades mecánicas son más elevadas. Un ejemplo de ello es el trabajo llevado a cabo por Warrior *et al.* [46], donde demostraron que los composites de viniléster presentan valores de absorción de energía superiores que los composites con poliéster, hasta un 20 % mayores. Por lo que, pese a su elevado precio, su empleo se ha extendido a un gran número de aplicaciones. Al igual que en el caso de las resinas poliéster insaturadas, los composites curados mediante radiación UV presentaron propiedades similares o incluso superiores que los curados térmicamente:

- Compston *et al.* [24] demostraron que los composites de viniléster fabricados mediante contacto a mano y curados con un tiempo de exposición de diez minutos presentaban propiedades comparables a los curados térmicamente, que necesitaron cuatro horas para alcanzar el curado.
- Las mismas conclusiones se obtienen en el trabajo llevado a cabo por Nwabuzor *et al.* [47], para composites de viniléster fabricados mediante el proceso *Resin Infusion between Double Flexible Tooling* (RIDFT).
- Di Pietro *et al.* [48] demostraron que mediante el curado UV, se pueden obtener composites con propiedades interlaminares similares a los obtenidos por curado térmico.

Sistema fotoiniciador

Los fotoiniciadores juegan el papel más importante en el curado UV, ya que son los encargados de iniciar la reacción de curado. Para ello, los fotoiniciadores absorben la luz UV para la creación de radicales libres. Este proceso se basa en una serie de procesos

energéticos [31], en los cuales el fotoiniciador tiene que ser capaz de absorber la radiación UV a la mayor velocidad posible con el fin de producir un estado excitado. La absorción debe ocurrir en todo el espesor del composite para alcanzar un curado completo. Cada fotoiniciador absorbe la radiación UV en unos rangos de longitud de onda concretos, esto se identifica mediante el espectro de absorción del sistema fotoiniciador, el cual se representa mediante una gráfica en la que se contraponen su absorbancia en una concentración específica y las longitudes de onda (Figura 7).

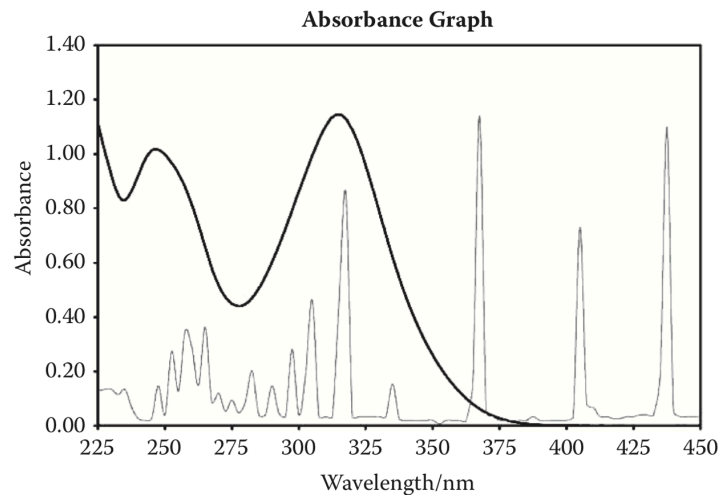


Figura 7. Ejemplo del espectro de absorción de un sistema fotoiniciador [31].

Por lo tanto, existen dos aspectos imprescindibles a tener en cuenta cuando se está seleccionando el sistema fotoiniciador de la formulación fotocurable:

- El espectro de absorción del sistema fotoiniciador debe coincidir con el espectro de emisión de la fuente de luz UV.
- El sistema fotoiniciador debe ser capaz de absorber la luz UV en todo el espesor de la muestra.

Como se ha mostrado anteriormente, las fuentes de luz UV LED son las más apropiadas para el curado de composites, los cuales llevan de manera intrínseca la necesidad de curar grandes espesores. En este sentido, los fotoiniciadores de óxido de fosfina como los MAPO (*Mono acyl phosphine oxide*), o BAPO (*Bis acyl phosphine oxide*), se ajustan correctamente al espectro de emisión de las fuentes UV LED, ya que absorben a 395 nm. Además, debido al efecto *photobleaching* proporcionan un buen curado en profundidad [31]. Este efecto consiste en que a medida que el sistema fotoiniciador se va consumiendo, éste se vuelve transparente a la luz UV, lo que le permite alcanzar mayor profundidad. Sin embargo, este tipo de fotoiniciadores se inhiben con el oxígeno, por lo que no son

capaces de curar la superficie. Esta problemática se puede solventar curando el composite en una atmosfera de nitrógeno controlada, o combinándolos con fotoiniciadores de curado en superficie. De hecho, se ha demostrado que la combinación de fotoiniciadores de curado en profundidad y en superficie, es un enfoque exitoso para el curado de composites [16,17,23,31]. No obstante, existen pocos fotoiniciadores de curado en superficie en el rango de emisión de las fuentes LED, los que más se aproximan son los α -aminocetona, que absorben en 320 nm, pero presentan algo de absorción hasta los 400 nm [31].

Una vez se ha seleccionado la combinación de fotoiniciadores, el siguiente paso consiste en seleccionar la concentración óptima para realizar el curado. En este sentido hay que tener en cuenta que una baja concentración reduce la velocidad de curado. Por el contrario, una elevada concentración de fotoiniciador puede reducir la capacidad de penetración de la luz UV, limitando el espesor máximo alcanzable [31]. Además, Coons *et al.* [49] observaron que a medida que se aumentaba la concentración del fotoiniciador *Benzoin ethyl ether* (BEE) el módulo de elasticidad a flexión de las muestras aumentaba hasta llegar a un máximo, a partir del cual se veía reducido (Figura 8). El empleo de dos tipos de fotoiniciador dificulta más si cabe esta tarea, aún así, no se han encontrado estudios que analicen el efecto de la concentración de fotoiniciadores en profundidad y en superficie sobre las propiedades cinéticas y mecánicas de los composites. No obstante, Tena *et al.* [16,17] demostraron la viabilidad de curar composites de poliéster insaturado con elevadas propiedades mecánicas, con la combinación de fotoiniciadores α -aminocetona y BAPO en concentraciones de 1,2 % y 0,4 %, respectivamente.

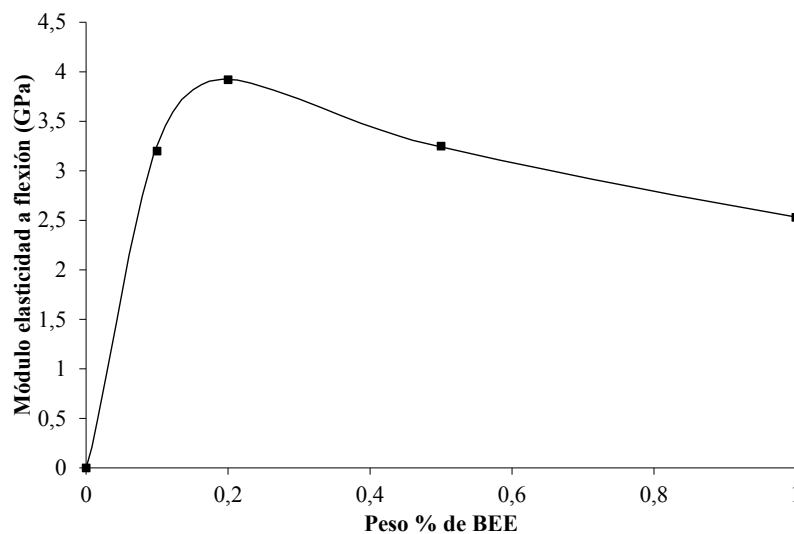


Figura 8. Efecto del fotoiniciador BEE en el módulo de elasticidad a flexión; figura adaptada de [49].

Cargas

Las cargas son componentes inorgánicos no reactivos que se añaden al polímero durante la última etapa de procesado para mejorar su resistencia al fuego o incrementar su capacidad conductora (calor o electricidad) [50,51]. El mal comportamiento de los composites frente al fuego, unido a los estrictos requisitos en cuanto a la propagación de llamas, humo y toxicidad [52] de sectores como la construcción, han incrementado la incorporación de cargas ignífugas [52,53]. Además, pese a que en la industria automovilística actualmente no existe ninguna regulación frente al fuego de sus componentes, el aumento del uso de los composites en este sector conllevará a una regulación más específica. Del mismo modo, desde un punto de vista de costes, la adición de cargas también supone una reducción del coste final del componente. Aunque una excesiva utilización podría comprometer sus propiedades mecánicas, además de dificultar el curado UV.

Existen dos clases de cargas ignífugas [50]:

- Inertes: el mecanismo principal de este tipo de cargas consiste en reducir el porcentaje de resina, que al fin y al cabo es el material combustible del composite. Por lo que para conseguir resultados efectivos se tiene que añadir un porcentaje elevado, de entre 50-60 %. Los más comunes son el talco o la sílice.
- Activos: este tipo de cargas son más efectivas que las inertes, ya que además de reducir el porcentaje de resina, se descomponen a temperaturas elevadas en una reacción endotérmica que absorbe calor y por tanto enfría el composite. Además, producen gases inertes como vapor de agua que se difunden en la llama y diluyen la concentración de compuestos volátiles inflamables reduciendo la temperatura de la llama y la velocidad de descomposición del composite. La carga activa más empleada es la alúmina tri-hidratada (ATH).

Por lo tanto, la estrategia más adecuada en la mejora del comportamiento contra el fuego mediante cargas es el empleo de cargas ignífugas activas, siendo la más utilizada la ATH. Este hecho se debe en gran medida a su bajo coste, sus buenas propiedades de retardo de llama y porque no genera humo tóxico. El tamaño que suele emplearse en los composites es de aproximadamente 1 micra y debe ser dispersada por toda la matriz para asegurar su buen comportamiento en todo el composite. Para un funcionamiento correcto, se debe añadir al menos un 50 % en peso. No obstante, debido a la pérdida de propiedades

mecánicas y durabilidad del composite, se suele utilizar en concentraciones menores en combinación con otros ignífugantes. La reacción endotérmica del ATH se da entre 220 °C y 400 °C, por lo que procesos que alcancen estas temperaturas están limitados en su empleo. Existen varios trabajos relacionados con el empleo de ATH en composites [50,52–55], pero no se ha encontrado ninguno donde el proceso de curado sea mediante radiación UV.

2.1.2. Modelos de la cinética de curado UV

La modelización del proceso de curado UV es un reto que ha sido abordado por un gran número de autores [17,36,56–63], tanto de resinas como de composites. Todos ellos, están basados en el modelo autocatalítico desarrollado por Kamal *et al.* [64,65] para el curado térmico de resinas termoestables:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (2.1)$$

donde, α es el grado de curado en cualquier instante de tiempo, t (s); m es el exponente autocatalítico; n es el orden de la reacción; y k es la constante de velocidad de la reacción (s^{-1}).

Como se ha comentado, este modelo fue desarrollado para el curado térmico, donde el efecto de la temperatura queda representado en la constante de velocidad k mediante la ecuación de Arrhenius [66]. En el caso del curado UV, el efecto de la radiación UV también se ha representado en la constante k mediante la siguiente ecuación [17,36,63]:

$$k = k_0 \cdot I^\beta \quad (2.2)$$

donde, k_0 es la constante cinética dependiente de la temperatura [63]; β es la constante exponencial asociada al mecanismo de terminación predominante; e I es la intensidad de la radiación UV (W/cm^2).

Por lo tanto, la modelización del curado UV de composites tiene una relación directa con la intensidad UV, por lo que resulta imprescindible comprender cómo se comporta la radiación UV al interactuar con el composite.

2.1.2.1. Interacción de la radiación UV con los composites

El comportamiento de la radiación UV al entrar en contacto con un composite se puede estudiar por medio del campo de la óptica, ya que el concepto de luz se extiende desde la zona visible hasta el infrarrojo. Por lo tanto, a la radiación UV se le pueden aplicar los mismos conceptos de interacción con la materia que a la luz del espectro visible [34]:

- Refracción, reflexión y dispersión.
- Difracción.
- Absorción y transmisión.

A continuación, se describe cada uno de estos procesos de interacción de la luz con la materia.

Refracción, reflexión y dispersión

La refracción es el cambio de dirección que sufre el rayo de luz al entrar en contacto con otro medio con diferente índice de refracción, debido a un cambio de velocidad del rayo [34]. El índice de refracción (r) relaciona este cambio de velocidad mediante la siguiente ecuación:

$$r = \frac{v_v}{v_m} \quad (2.3)$$

donde, v_v es la velocidad de la luz en el vacío; y v_m la velocidad de la luz en el medio analizado.

La refracción se rige por dos leyes fundamentales:

- El rayo incidente, la normal y el rayo refractado se encuentran en el mismo plano.
- La ley de Snell, la cual relaciona el ángulo de incidencia (γ_i) y el ángulo de refracción (γ_r) con los índices de refracción de cada uno de los medios:

$$r_1 \cdot \text{sen}(\gamma_i) = r_2 \cdot \text{sen}(\gamma_r) \quad (2.4)$$

En cuanto a la reflexión, se define como el cambio de dirección que sufren los rayos de luz en el mismo medio al incidir con la superficie de otro medio [34]. En este caso, ni la velocidad ni la longitud de onda de la luz se ven afectadas. Al igual que la refracción, la reflexión se rige por dos principios o leyes fundamentales:

- El rayo incidente, el reflejado y la normal a la superficie en el punto de incidencia están en el mismo plano.
- El ángulo del rayo incidente y el de reflexión son idénticos.

Tanto la refracción como la reflexión se pueden producir conjuntamente, como se muestra en la Figura 9. No obstante, a medida que aumenta el ángulo de incidencia, también lo hace el de refracción. En esta relación, existe un valor concreto llamado ángulo crítico (γ_c), donde el rayo refractado forma 90° con la normal. En ese punto, únicamente se produce un rayo reflejado, y es lo que se llama reflexión total o interna. Este principio es el utilizado en las fibras ópticas.

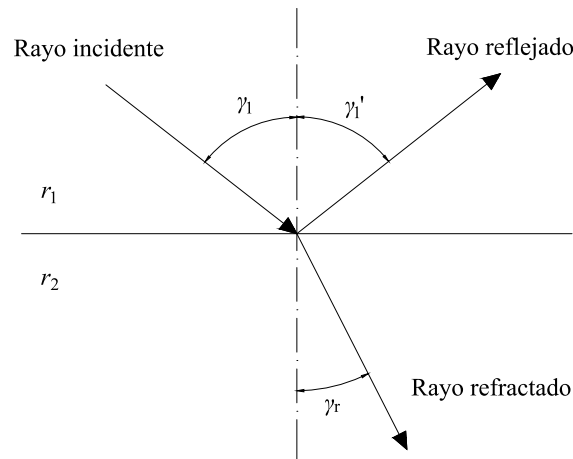


Figura 9. Esquema de la refracción y la reflexión.

El índice de refracción también depende levemente de la longitud de onda, debido a que la velocidad de propagación es dependiente de la estructura molecular de los materiales [34]. Este hecho, es el que provoca la dispersión, que se define como la división de la luz en diferentes longitudes de onda al tomar ángulos de refracción ligeramente distintos. La dispersión de un material se mide con el número de Abbe:

$$V_A = \frac{r_D - 1}{r_F - r_C} \quad (2.5)$$

donde, V_A es el número de Abbe, r_D , r_F y r_C son el índice de refracción a 589,2 nm, 486,1 nm y 656,3 nm, respectivamente. Estas longitudes de onda fueron elegidos por Ernst Abbe en el siglo XIX por su facilidad de ser generadas, pero pueden utilizarse con otras longitudes de onda. La dispersión más conocida es el arco iris, producida por la refracción de la luz en las gotas de agua.

Difracción

La difracción es la propagación de una onda cuando ésta se encuentra un obstáculo (Figura 10a) o atraviesa aberturas (Figura 10b). Como se puede observar, el frente de onda tiende a rodear el obstáculo, mientras que cuando cruza una rendija tiende a abrirse. La difracción fue uno de los argumentos de peso para demostrar el carácter ondulatorio de la luz.

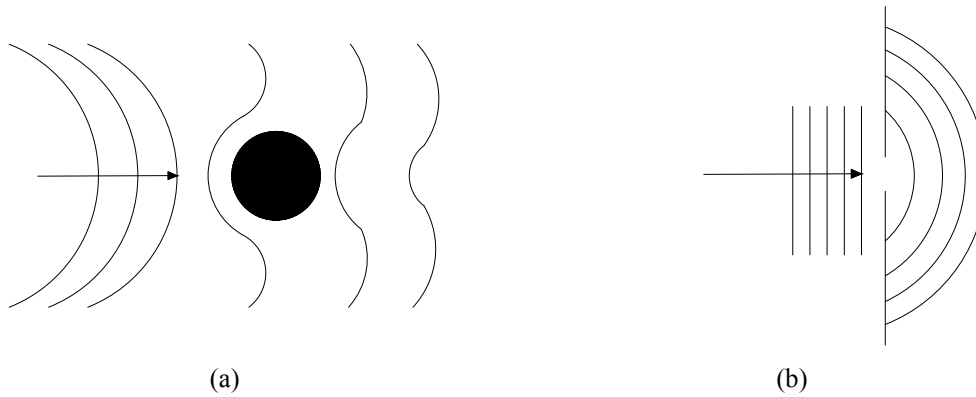


Figura 10. (a) Difracción por obstáculo; (b) difracción por abertura.

Absorción y transmisión

La absorción se produce cuando un electrón de un átomo o molécula asciende a un nivel electrónico superior por efecto de haber absorbido un fotón [34,67]. Este principio es utilizado por los fotoiniciadores, que como ya se ha comentado, absorben la luz para crear radicales libres. Cada material absorbe en un rango de longitudes de onda, aquellas que no son absorbidas, se transmiten a través del material, este proceso se llama transmisión. La capacidad que un material tiene de transmitir la luz se mide mediante su transmitancia (T_r), la cual se obtiene mediante la siguiente ecuación [67]:

$$T_r = \left(\frac{I_T}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (2.6)$$

donde, I_0 es la intensidad incidente e I_T es la intensidad transmitida.

Además, la transmitancia y la absorbancia (A) están relacionadas mediante la ecuación 2.7 [32,67]:

$$A = \log \left(\frac{1}{T_r} \right) = -\log \left(\frac{I_T}{I_0} \right) \quad (2.7)$$

Si todas las longitudes de onda de la luz son absorbidas, al material se le denomina opaco, como sería el caso de la fibra de carbono o el basalto. Si ocurre lo contrario, es decir, ninguna frecuencia es absorbida, se produce la transmisión total, en este caso, al material se le conoce como transparente. Un ejemplo puede ser el cuarzo, siendo el material comúnmente empleado en las ventanas de emisión de las fuentes de luz UV LED, ya que es prácticamente transparente a la radiación UV.

La relación entre la absorción y la transmisión se suele utilizar en espectrometría para medir la concentración de un determinado compuesto en una solución. Para tal fin, se emplea un espectrómetro que mide la luz transmitida a través de la muestra y posteriormente se aplica la ley de Beer-Lambert, la cual se muestra a continuación [33,63,68,69]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.8)$$

donde, ε es el coeficiente molar de extinción, c es la concentración del compuesto; y l es la distancia que recorre la luz.

Todos estos procesos de interacción, que son comunes en todos los materiales, influyen directamente en el proceso de curado UV del composite. Sin embargo, este proceso presenta otro tipo de factores que son específicos y deben ser analizados. En este sentido, todos los trabajos encontrados en la literatura [32,62,69–72] coinciden en que la transmisión de la luz UV se ve afectada considerablemente por el espesor del composite, la presencia del refuerzo y los fotoiniciadores.

En primer lugar, en la Figura 11 se puede observar el efecto del espesor del composite sobre sus propiedades ópticas, donde se muestra cómo a medida que aumenta el espesor, la intensidad transmitida (I_T) a través del composite se reduce exponencialmente [69,73]. Este fenómeno puede ser representado mediante la ley de Beer-Lambert mostrada anteriormente (ecuación 2.8) [69].

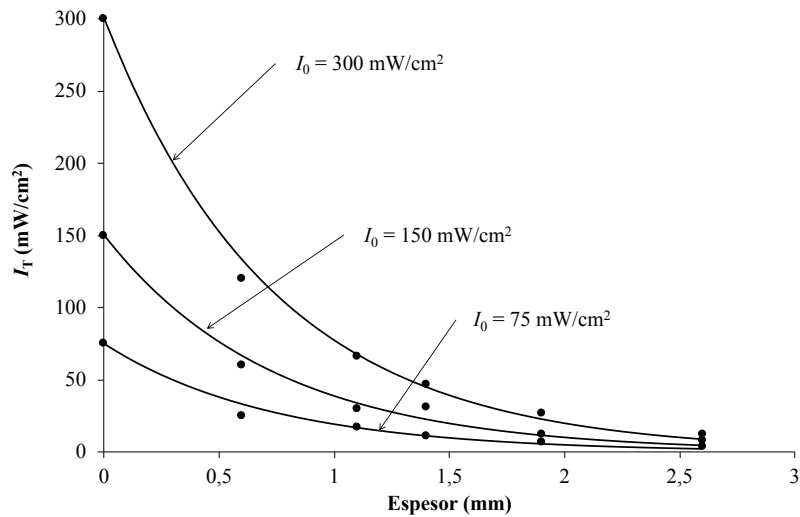


Figura 11. Efecto del espesor sobre las propiedades ópticas; figura adaptada de [73].

Con respecto a la presencia del refuerzo, Endruweit *et al.* [69] concluyeron que la transmisión de luz a través del composite depende de la arquitectura de la fibra y del volumen de fibra. Además, demostraron que la fibra de vidrio impregnada transmite mayor cantidad de luz que la fibra sin impregnar. Este hecho se atribuye a que cuando la fibra está mojada, los índices de refracción de la resina y la fibra se igualan, por lo que basándose en la ley de Snell (ecuación 2.4), no se produce apenas refracción.

En cuanto a los fotoiniciadores, su efecto puede ser identificado a través de los cambios que experimenta la transmisión de luz UV durante el proceso de fotopolimerización (Figura 12) [69]. Se puede observar cómo la transmisión de la luz presenta tres fases diferenciadas. En la primera fase, la intensidad transmitida aumenta por efecto del consumo de fotoiniciador [69,71], hasta llegar a una asíntota. En este punto los cambios en intensidad son reducidos y se puede decir que el composite está curado [69]. Finalmente, en la tercera fase, se observa una reducción de la intensidad transmitida, esto se produce por efecto de la sobreexposición a la luz UV que degrada el material [69,71].

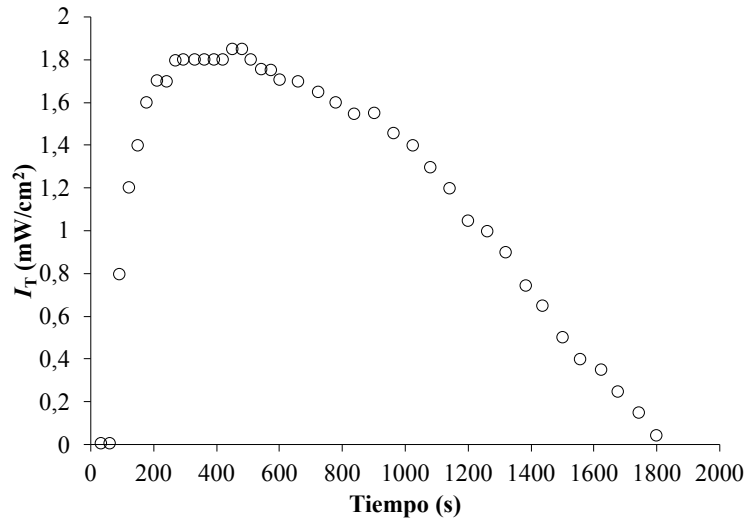


Figura 12. Transmisión de la luz UV durante el proceso de curado UV; figura adaptada de [69].

Consecuentemente, la atenuación debida al espesor del laminado y la presencia del refuerzo puede ser calculada mediante la ley de Beer-Lambert [32,62,69–72]. Sin embargo, la atenuación debida a la presencia del fotoiniciador, depende de la velocidad de su consumo durante el proceso de curado UV [62,71], que a su vez depende de manera proporcional con la intensidad de luz incidente y su concentración. Este hecho implica que la atenuación debida al sistema fotoiniciador debería ser calculada mediante una ecuación que considere el espacio y el tiempo [62,71].

2.1.2.2. Modelos de la cinética de curado UV de composites

Como se ha observado en las líneas anteriores, la interacción con la luz UV durante el curado UV de composites es un factor clave. De hecho, su efecto implica que, durante la fotopolimerización, las tres etapas se produzcan simultáneamente a medida que la luz UV cruza el composite desde la superficie expuesta hasta la no expuesta. Esto significa que cuando algunos fotoiniciadores todavía no se han activado, las etapas de propagación y terminación ya han comenzado en las zonas cercanas a la superficie expuesta. Por lo tanto, durante la fotopolimerización existe un gradiente de curado a través del espesor del composite. Sin embargo, algunos modelos de cinética de curado UV de composites actuales [17,36] están limitados a un espesor específico y únicamente analizan la superficie no expuesta, considerando que el grado de curado es homogéneo a través del espesor.

En el caso del trabajo llevado a cabo por Yebi *et al.* [72], se desarrolló un modelo para el curado UV de composites capa a capa. Dicho modelo se compone de tres submodelos. El primero corresponde a la cinética de curado de la resina, medida mediante foto-DSC. El segundo submodelo, corresponde a la transferencia de calor debido a la exotermia de la reacción. La verificación de este submodelo la realizan mediante termopares colocados en la capa superior, intermedia y final de un composite de 5 mm. El tercer submodelo tiene en cuenta la atenuación de la radiación UV a través de cada capa del composite mediante la ley de Beer-Lambert. Este submodelo lo publican en otro estudio [71], donde calculan el coeficiente de atenuación del composite con y sin fotoiniciadores. Sin embargo, este modelo no combina la cinética de curado con la evolución en el tiempo de la luz UV y, en consecuencia, no consideran la intensidad real para la descomposición de los fotoiniciadores.

Finalmente, se ha de remarcar que todos los modelos del proceso de curado UV, tanto de resinas [56–63] como de composites [17,36,71,72], entienden la intensidad como un valor único y no como un espectro de intensidades. Este hecho, conlleva que factores clave del proceso de curado UV, como el espectro de emisión de la fuente de luz UV o el rango de absorción del sistema fotoiniciador, no se tengan en cuenta.

2.2. PULTRUSIÓN UV

El empleo de la radiación UV en la pultrusión se reportó en bibliografía en el año 1995 [74], donde se abogaba por la sustitución del molde metálico tradicional por uno transparente a la radiación UV. En la misma vía, Kenning *et al.* [75] proponían el empleo de fibras ópticas en el interior del molde metálico para hacer llegar la radiación UV al perfil. Sin embargo, ambos enfoques no resolvían los problemas relativos a las fuerzas y velocidades de tiro de la pultrusión tradicional. Por su parte, Lackey *et al.* [76] demostraron la posibilidad de utilizar el curado UV en combinación con el curado térmico, con el objetivo de aumentar las velocidades de producción. El empleo del binomio curado UV-térmico les permitía no curar por completo el perfil en la línea de pultrusión, ya que podían completar el proceso de curado mediante un postcurado térmico.

La primera patente donde se presenta el concepto del curado mediante radiación UV fuera del molde data de 1999 [77]. El molde se sitúa en posición vertical y el diseño está

enfocado en la fabricación de perfiles de composite circulares de entorno a 0,5 mm de diámetro. Mas adelante, Britnell *et al.* [15] plantean por primera vez el concepto de pultrusión UV. Mediante este concepto, el molde únicamente es necesario para dar la forma deseada al perfil y evacuar el exceso de resina. Por lo tanto, su longitud se reduce considerablemente. Además, la compactación de las fibras y el rozamiento con el molde se produce con la resina en su estado de mínima viscosidad, lo que implica una reducción de las fuerzas de tiro. De hecho, reportaron una fuerza de 10 N para un perfil cuadrado de fibra de vidrio unidireccional y matriz de epoxi acrilato de 12 mm × 12 mm y 2 mm de espesor de pared, fabricado a 0,5 m/s (Figura 13a). La reducción de las fuerzas de tiro en combinación con el curado fuera del molde permite la fabricación de perfiles curvos mediante un brazo robótico (Figura 13b).

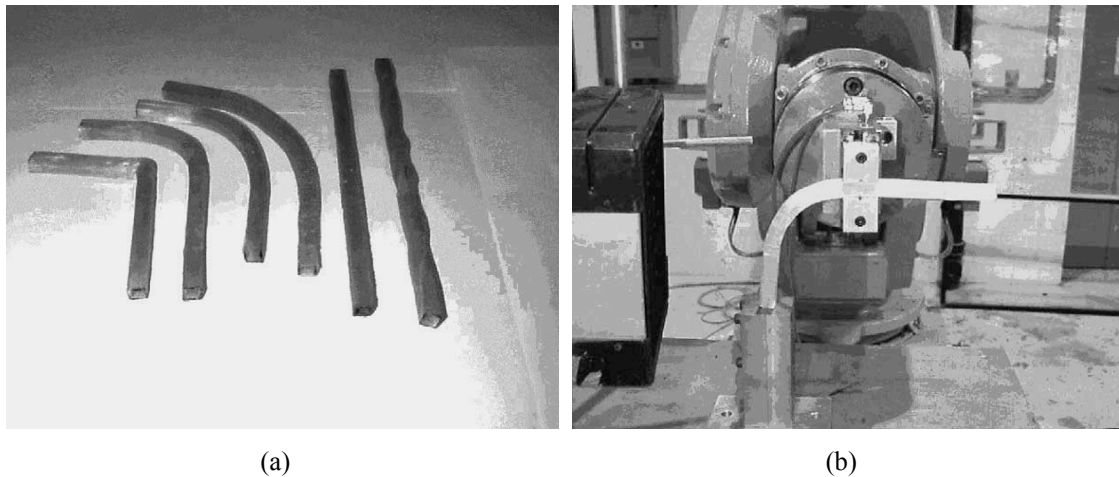


Figura 13. Pultrusión UV de Britnell *et al.* [15]: (a) perfiles fabricados; (b) tiro curvo con robot.

Sin embargo, no se reportaron más avances con respecto a esta tecnología hasta 2015, donde Tena *et al.* [7] desarrollaron la única máquina de pultrusión UV hasta la fecha, cuyo esquema se puede observar en la Figura 14. En este nuevo enfoque, como en el caso de la pultrusión tradicional, las fibras se encuentran en un almacén de donde salen para ser impregnadas en una bañera con la resina. Posteriormente, las fibras impregnadas son guiadas hasta la entrada del molde, donde comienzan las diferencias con respecto a la tradicional. Como el molde únicamente se emplea para dar la forma al perfil y quitar el exceso de resina, no es necesario que tenga una longitud elevada con tratamientos superficiales y que sea calefactado. De hecho, los moldes empleados no superaban los 100 mm de longitud. A su salida se encuentra la fuente de luz UV, que es la encargada de realizar el curado del perfil. Finalmente, un brazo robótico es el encargado de realizar el tiro del perfil, que como ya se ha puntualizado anteriormente, puede ser recto o curvo.

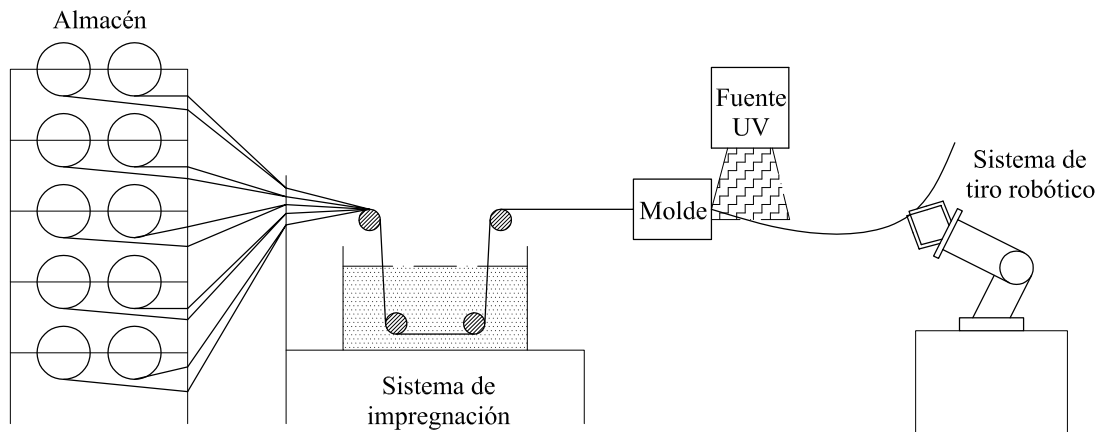


Figura 14. Esquema de la máquina de pultrusión UV [7].

Al igual que la pultrusión tradicional, la pultrusión UV presenta una elevada productividad debido al alto nivel de automatización [5]. Además, el curar el perfil a la salida del molde mediante radiación UV le aporta un gran número de ventajas con respecto a la pultrusión tradicional [7]:

- Reducción de costes en equipamiento y moldes. La reducción de las fuerzas de tiro se traduce en una máquina más pequeña y barata. Además, los moldes más simples y de menor tamaño reducen los costes considerablemente.
- Materias primas más fáciles de manipular y almacenar. Las resinas empleadas en la pultrusión UV únicamente polimerizan cuando son expuestas a la radiación UV, por lo que son más estables que las resinas de curado térmico, tanto durante la fabricación como durante su almacenaje.
- Menor incidencias durante el proceso. Alguna de las incidencias más comunes en la pultrusión tradicional es la creación de pegotes de resina entre el molde y el perfil, atascándolo y parando la producción. Solventar este problema acarrea mucho tiempo y metros de perfil, lo que supone un coste elevado. En el caso de la pultrusión UV, este problema no se produce, ya que el curado se realiza a la salida del molde.
- Reducción de las tensiones internas, alabeos y fisuras en los perfiles. El curado térmico produce muchas tensiones en el perfil debido a que se produce un gradiente térmico entre la superficie y el interior del mismo durante el curado, lo que provoca alabeos y fisuras. Con el curado UV esto no ocurre debido a la velocidad con la que se produce el curado.
- Fabricación de perfiles curvos. Es una de las principales ventajas de la pultrusión UV, ya que abre las puertas a nuevos conceptos de diseño y fabricación.

- Reducción del consumo energético. El curado UV necesita menor cantidad de energía para curar el perfil que el curado térmico, y menos aún con el empleo de las fuentes LED.
- Entorno laboral más seguro y limpio. Como ya se ha comentado anteriormente, el curado UV reduce la emisión de COVs.
- Curado in situ. La reducción de la máquina posibilita su almacenaje y transporte, por lo que puede reducir los problemas relacionados con el envío de perfiles de gran longitud.
- Posibilidad de fabricar series cortas. La simplicidad del molde y, por tanto, la reducción de su coste, permite la fabricación de pequeñas series personalizadas.

Sin embargo, el acabado superficial de los perfiles no llega a los estándares de la pultrusión tradicional, debido a que el perfil no copia el acabado del molde. Además, el empleo de la radiación UV no permite la fabricación de perfiles con refuerzos opacos a la luz UV, como la fibra de carbono. Otro de los problemas inherentes a la pultrusión UV es la expansión del perfil a la salida del molde. En este sentido, Tena *et al.* [7,16] demostraron que evitar la expansión a la salida del molde es uno de los factores clave para obtener perfiles con elevadas propiedades mecánicas y sin defectos dimensionales.

2.2.1. Pultrusión UV de perfiles rectos

En la fabricación de perfiles rectos, las velocidades máximas que se reportaron fueron de aproximadamente 1,95 m/min, para perfiles de 2 mm de espesor y una única fuente LED [7]. A partir de esta velocidad, la expansión en el perfil reducía drásticamente las propiedades mecánicas de los perfiles fabricados. En lo que respecta a las fuerzas de tiro, se reportó una fuerza en el molde de 80 N, durante la fabricación de perfiles rectos a una velocidad de 0,65 m/min [16]. Por lo que quedó patente que mediante este proceso se obtienen fuerzas de tiro de hasta tres ordenes de magnitud menores que con la pultrusión tradicional, como ya postuló Britnell [15]. Además, mediante el estudio llevado a cabo por Tena *et al.* [16], se fabricaron perfiles semi-hexagonales de composite de fibra de vidrio y poliéster insaturado, con valores de *Specific Energy Absorption (SEA)* de 48 kJ/kg, lo que mostraba el potencial de la tecnología para aplicaciones de resistencia al impacto.

2.2.2. Pultrusión UV de perfiles curvos

En lo referente a los perfiles curvos, Tena *et al.* [17] fabricaron un perfil curvo de sección $10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ y 50 mm de radio. El perfil, que estaba compuesto por fibra unidireccional y la formulación de poliéster insaturado utilizada también en los perfiles rectos, demostró la viabilidad de la fabricación de perfiles curvos. Además, en este estudio, desarrollaron una ventana de procesamiento para la fabricación de dichos perfiles, la cual relaciona la intensidad de la luz UV y la velocidad de tiro, con el grado de curado en la cara no expuesta (Figura 15). En ella se puede observar que, para obtener perfiles correctamente fabricados, se debe tener en cuenta la relación entre la velocidad de tiro y la intensidad, donde a mayor intensidad, mayor velocidad de tiro y viceversa.

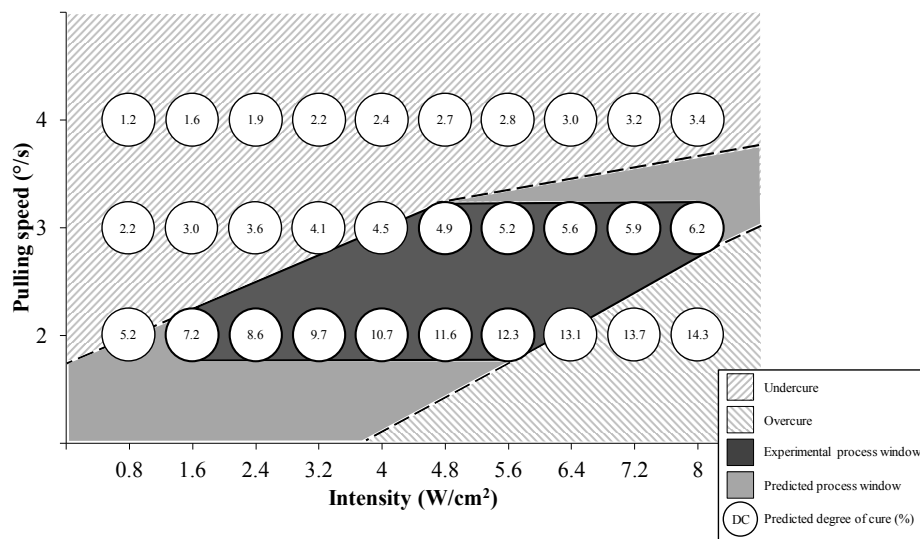


Figura 15. Ventana de procesamiento óptima para la pultrusión curva [17].

En la Figura 16 se muestran los resultados de los diferentes perfiles fabricados en función de los parámetros de procesamiento empleados. Aquellos perfiles que se encuentran en la zona izquierda de la ventana de procesamiento (valores inferiores a 5 % de grado de curado) presentan defectos de curado insuficiente. Como resultado, se produce un despegue de las fibras debido a la incapacidad de mantener la cohesión de la sección del perfil (Figura 16a y Figura 16b). Por el contrario, los fabricados con las condiciones de la parte derecha (valores superiores a 12 % de grado de curado), presentan defectos de sobrecurado. Este tipo de defectos producen daños por flexión en el perfil, y en consecuencia, aparecen grietas en la sección del material (Figura 16c y Figura 16d). Finalmente, si las condiciones se ajustan a la ventana óptima de procesamiento, se pueden obtener perfiles sin ningún tipo de defecto, como se muestra en la Figura 16e, Figura 16f y Figura 16g.

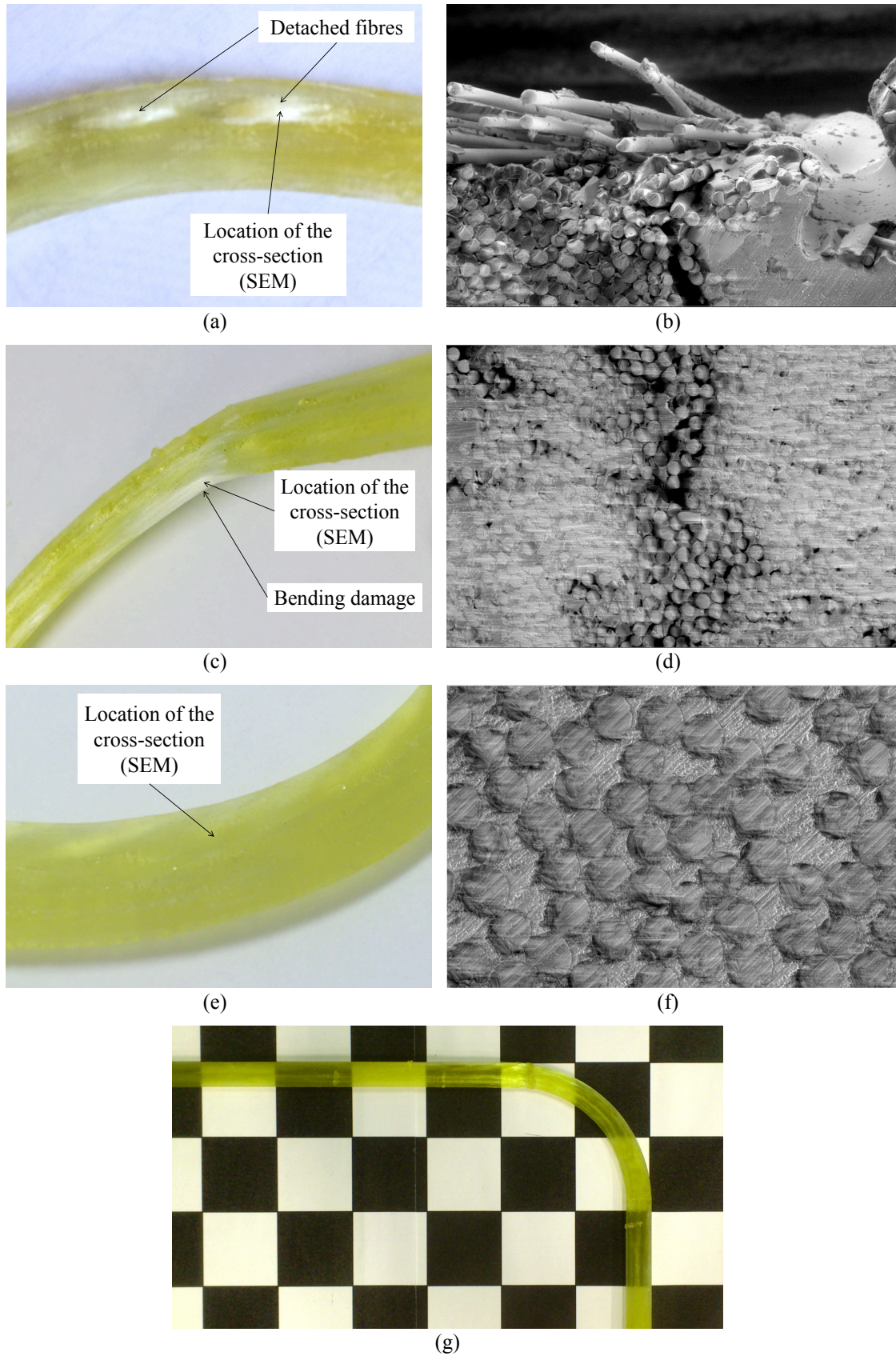


Figura 16. Análisis SEM de los perfiles curvos: (a) defectos de curado insuficiente; (b) imagen SEM de defectos de curado insuficiente; (c) defectos de curado excesivo; (d) imagen SEM de defectos de curado excesivo; (e) perfil curvo fabricado satisfactoriamente; (f) imagen SEM de perfil curvo fabricado satisfactoriamente; (g) perfil curvo [17].

2.3. ESTRUCTURAS DE ABSORCIÓN DE ENERGÍA DE COMPOSITES EN CASO DE IMPACTO PARA AUTOMOCIÓN

La protección del medio ambiente es una demanda creciente en todas las industrias, donde la reducción de las emisiones para mitigar el cambio climático y reducir la contaminación ha suscitado un interés especial. Para la industria del transporte esta demanda es incluso más importante, ya que es la segunda industria que mayor cantidad de contaminación produce en la Unión Europea [78]. En este sentido, como se puede ver en la Figura 17, la reducción del peso de los turismos y los vehículos de transporte de carga podría significar un aumento considerable de la eficiencia energética y en consecuencia, una reducción de las emisiones [79]. No obstante, la reducción del peso no debe estar unida a una reducción de la seguridad, por lo que la estrategia a seguir por la industria de la automoción debe ser el empleo de materiales ligeros con elevadas propiedades mecánicas.

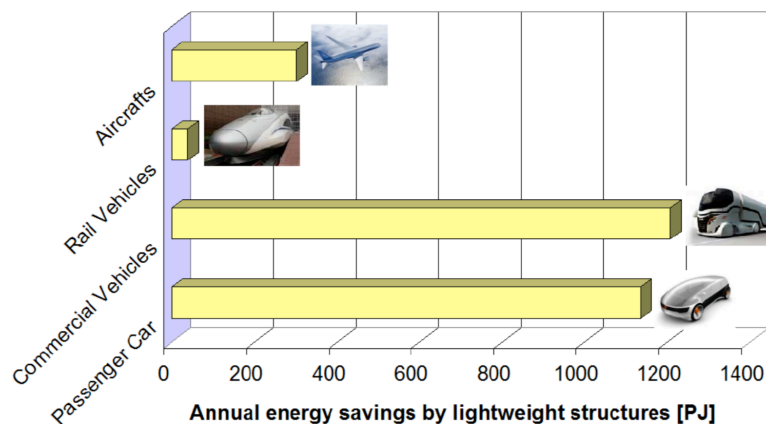


Figura 17. Comparación del potencial de ahorro energético basado en la reducción del peso de los diferentes tipos de transporte [79].

En el caso de los componentes destinados a proteger al pasajero en caso de accidente, los requerimientos de seguridad son todavía más importantes. Entre estos componentes se encuentran las estructuras de absorción de energía en caso de impacto, las cuales se sitúan en la parte frontal del vehículo (Figura 18). Sus principales funciones son: absorber la energía en caso de impacto, garantizar que el habitáculo permanezca intacto, y asegurar que los niveles de deceleración sean aceptables para los ocupantes del vehículo [80].

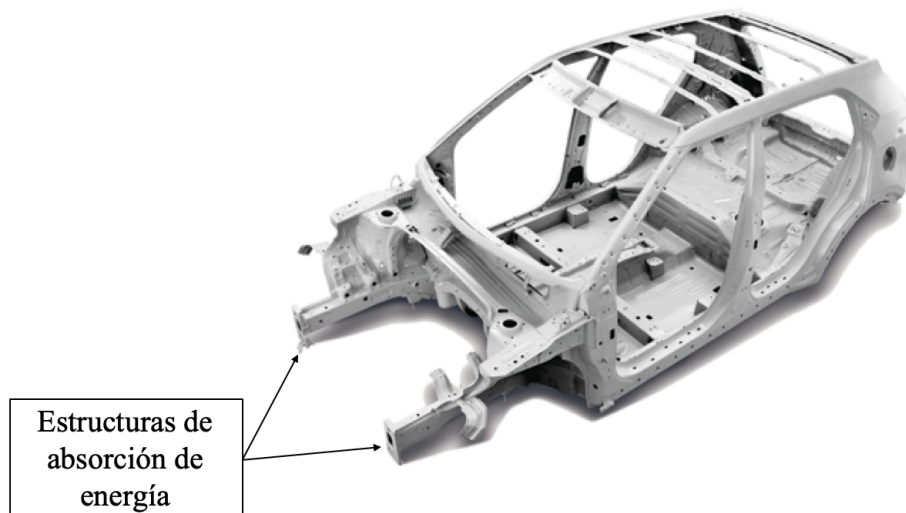


Figura 18. Estructuras de absorción de energía en el Hyundai Creta; figura adaptada de [81].

Los materiales más empleados en la fabricación de estos componentes son el acero y el aluminio. Las estructuras metálicas están diseñadas para absorber la energía por deformación plástica a través de un pandeo progresivo a medida que las paredes se colapsan. Con respecto a sus propiedades de absorción de energía, se ha demostrado [82] que las estructuras de acero presentan un *SEA* de entre 5-10 kJ/kg, mientras que el *SEA* de las de aluminio se encuentra en torno a 15-20 kJ/kg. Además, estas últimas han visto incrementado su empleo por efecto de los requerimientos de seguridad y reducción del peso de los vehículos comentados anteriormente. Esta misma motivación podría abrir el camino a los composites, ya que sus elevadas propiedades de absorción de energía han sido demostradas por un gran número de autores [83–88]. De hecho, varios investigadores han demostrado que los valores de *SEA* de las estructuras de composite se encuentra en torno a 45 kJ/kg, dependiendo de la geometría y del material [83,89,90]. Este hecho, sitúa a los composites muy por encima de las estructuras metálicas, en lo que a *SEA* se refiere. Sin embargo, se debe asegurar un colapso progresivo y estable, ya que los valores de *SEA* se reducen drásticamente si el colapso es catastrófico [91]. Este hecho puede producirse porque, a diferencia de lo que ocurre con las estructuras metálicas, el mecanismo de absorción de las estructuras de composite está basado en el colapso progresivo del material de una manera frágil [92].

Por lo tanto, el colapso progresivo es el primer aspecto clave a tener en cuenta en el diseño de estructuras de absorción de energía de composite. Se ha demostrado por un gran número de autores que la manera más efectiva de asegurar un colapso progresivo y estable es el empleo de un iniciador de colapso o *trigger* [91,93–95]. El *trigger* consiste en

generar una concentración de tensiones en uno de los extremos de la estructura, lo que produce un daño localizado [91]. De esta forma se puede evitar la rotura catastrófica de la estructura, ya que se colapsa progresivamente desde el extremo donde se encuentra el *trigger*. Además, su empleo reduce las fuerzas pico que se producen al inicio del colapso, lo que se traduce en mayores eficiencias de colapso. Se puede establecer como un *trigger* adecuado aquel que es capaz de generar eficiencias de colapso superiores a 75 % [93]. Los más estudiados son el tipo chaflán y el tulipán (Figura 19). Existe cierta controversia en cual de ellos presenta mejor rendimiento, hecho debido posiblemente al empleo de diferentes materiales y geometrías por parte de cada autor [80,84,93,94,96]. Los perfiles fabricados mediante pultrusión UV demostraron presentar elevados valores de *SEA* con un *trigger* tipo chaflán a 45 ° [16,97].

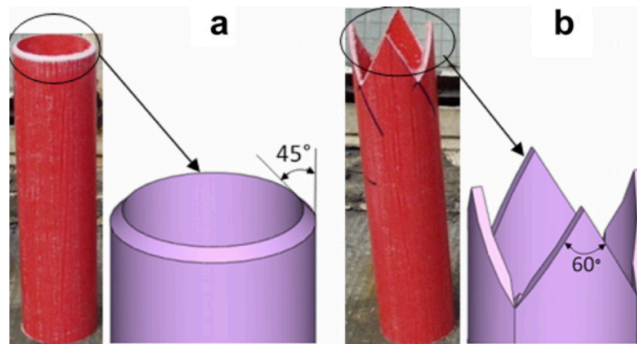


Figura 19. Detalle de los *triggers* más estudiados: (a) chaflán; (b) tulipán [80].

Por otro lado, una gran cantidad de estudios han demostrado la importancia de la geometría en el rendimiento de las estructuras de absorción de energía [88,98,99]. La geometría más común en las aplicaciones reales es la estructura de impacto tubular de sección cuadrada, debido a la viabilidad de integración y montaje. Sin embargo, desde el punto de vista de rendimiento, las estructuras con sección circular son las principales [100]. Como la capacidad de absorción de energía de las estructuras hexagonales se encuentra entre la sección circular y cuadrada [80,100], la estrategia propuesta por Esnaola *et al.* [97] es una solución alternativa cuando se busca un buen compromiso entre integración y rendimiento. Esta estrategia consiste en ensamblar perfiles semi-hexagonales siguiendo un concepto de nido de abeja (Figura 20). Además, el mismo perfil semi-hexagonal puede utilizarse como celda unitaria de una estructura celular de composite [101] para cubrir diferentes requerimientos de absorción de energía.

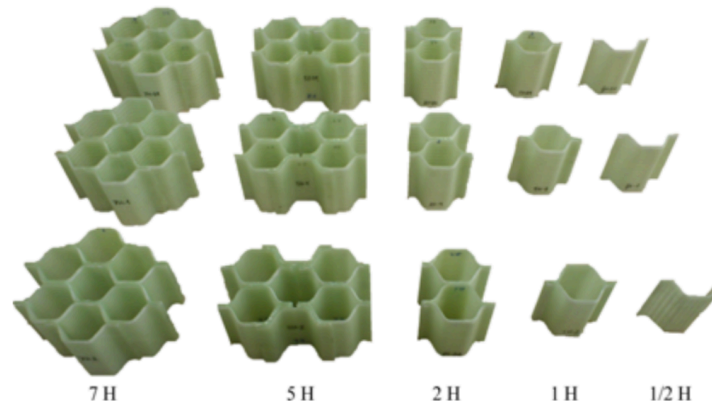


Figura 20. Estructuras de absorción de energía tipo nido de abeja [97].

El segundo aspecto clave en el diseño de estructuras de absorción de energía para automoción es la rentabilidad económica del proceso de fabricación. Los procesos de fabricación de composites más empleados en el estudio de estructuras de absorción de energía son la infusión con bolsa de vacío, la fabricación mediante contacto a mano y la pultrusión tradicional [102–111]:

- La infusión con bolsa de vacío consiste en situar las fibras secas sobre un molde abierto y cubrirlo mediante una bolsa de vacío, para a continuación, impregnar con la resina las fibras mediante la aplicación del vacío. Mediante este método se obtienen piezas de alta calidad y grandes dimensiones [102], por lo que se pueden obtener estructuras de absorción de energía con elevado *SEA*, llegando incluso a 75 kJ/kg [103]. Sin embargo, es un proceso muy manual y con una gran cantidad de materiales fungibles, lo que limita su empleo en grandes volúmenes de producción.
- En la fabricación mediante contacto a mano, las fibras son impregnadas por el operario por lo que la calidad de la pieza final depende en gran medida de su habilidad. En este método también puede emplearse una bolsa de vacío para compactar las fibras. Los valores de *SEA* registrados con esta técnica se encuentran entre 17 kJ/kg y 35,5 kJ/kg [104–108]. La problemática con respecto a los volúmenes de producción es similar al caso anterior, ya que se trata de un proceso muy manual.
- En el caso de la pultrusión tradicional, como ya se ha comentado a lo largo de este trabajo, no existe la problemática de los dos procesos anteriores ya que es un proceso altamente automatizado. No obstante, sigue estando limitado en

productividad y coste. Los valores de *SEA* registrados se encuentran entre 25 kJ/kg y 100 kJ/kg en función de la geometría y los materiales empleados, siendo el valor más bajo correspondiente a un perfil de sección cuadrada vidrio/poliéster y el más alto a un perfil de sección circular carbono/epoxi [89,109–111].

Pese a los elevados valores de *SEA* que presentan estos procesos de fabricación, todos ellos están limitados en productividad y coste, por lo que no pueden dar respuesta a la industria de la automoción. En este sentido, y como ya se ha comentado a lo largo de este capítulo, la pultrusión UV es un proceso que puede hacer frente a esta problemática. Además, Esnaola *et al.* [97], demostraron la validez de la tecnología para la fabricación de estructuras de absorción de energía en escenarios de impacto en automoción. Dichas estructuras están compuestas por perfiles semi-hexagonales pultruidos de 2 mm de espesor, formando una estructura en forma de nido de abeja (Figura 21a). La validación se llevo a cabo mediante un test de impacto frontal contra barrera rígida a 40 km/h. Las estructuras se integraron en un vehículo categoría L7e de 1100 kg (Figura 21b). Las estructuras demostraron la capacidad de frenar el vehículo, reportando unos valores de *SEA* de 38 kJ/kg.

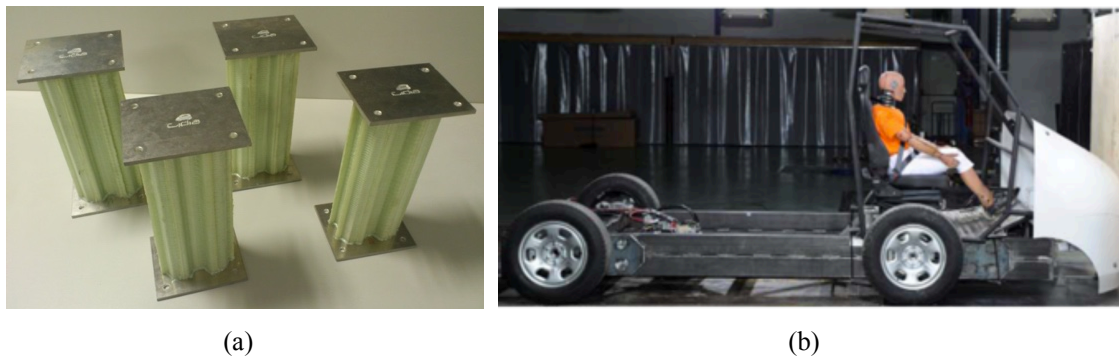


Figura 21. (a) Estructuras de impacto; (b) vehículo prototipo [97].

El tercer aspecto clave es la predicción del rendimiento de la estructura de absorción de energía, debido a la complejidad y el coste de los ensayos de los componentes bajo condiciones reales [112]. En este sentido, muchos autores han investigado ampliamente la respuesta de perfiles pultruidos bajo condiciones de compresión axial [80,89,109–111]. De hecho, analizar el comportamiento del composite sometido a cargas de compresión axial es la forma más extendida de evaluar la idoneidad de un composite en aplicaciones de absorción de energía [113]. Estas pruebas pueden realizarse en condiciones de

compresión cuasi-estáticas y dinámicas, pero pueden mostrar tendencias diferentes debido al efecto que tiene la velocidad en la capacidad de absorción de energía de los composites [87,114,115]. En este sentido, existe cierto debate, mientras que algunos autores reportaron un aumento de los valores de *SEA* en compresiones dinámicas [87,115], otros obtuvieron el resultado opuesto [114].

Capítulo 3

Estudio crítico sobre el estado del arte

CAPÍTULO 3

Estudio crítico sobre el estado del arte

El cambio de paradigma de la pultrusión convencional curando el perfil a la salida del molde mediante radiación UV ha demostrado ser un enfoque correcto para la reducción de las fuerzas de tiro y la fabricación de perfiles curvos. No obstante, existen todavía lagunas de conocimiento que limitan su empleo en componentes dirigidos a la industria de la automoción. Mediante el análisis del estado del arte descrito en el capítulo anterior se ha observado la necesidad de profundizar en cuatro bloques fundamentales, los cuales se describen a continuación.

- En primer lugar, hasta la fecha se han empleado formulaciones de epoxi acrilato y poliéster insaturada. Con lo que respecta a las primeras, en los estudios relativos al curado UV de estas formulaciones se observó que no alcanzaban las propiedades mecánicas de los composites curados térmicamente. En cuanto a la formulación de poliéster, los perfiles fabricados mediante pultrusión UV presentan elevadas propiedades mecánicas, especialmente en propiedades de absorción de energía. Por otro lado, pese a que las formulaciones de viniléster son unas firmes candidatas para su empleo en pultrusión UV, debido a las similitudes con el poliéster insaturado con respecto a su procesabilidad, éstas no han sido todavía utilizadas. El empleo de este tipo de resinas no solo podría aumentar las propiedades mecánicas de los perfiles pultruidos, sino que también abriría la puerta de aplicaciones donde se precisen propiedades de resistencia ante agentes químicos. La viabilidad de curar con radiación UV composites con resinas viniléster ya ha sido demostrada. No obstante, en los procesos de fabricación empleados, las propiedades cinéticas tienen poco efecto sobre la microestructura y consecuentemente, en las propiedades mecánicas del composite. En la pultrusión UV, existe un gran riesgo de que se produzca una expansión en el perfil a la salida del molde si el curado a través del espesor no es lo suficientemente

rápido. Por lo tanto, es especialmente importante que la formulación empleada presente una elevada cinética de curado para asegurar que el perfil alcance las propiedades mecánicas deseadas. En este sentido, se demostró que la combinación de fotoiniciadores de curado en profundidad y curado en superficie es una estrategia adecuada para el curado UV de composites. Siendo la combinación de fotoiniciadores BAPO y α -aminocetona la más idónea en el proceso de pultrusión UV. Sin embargo, existe cierta incertidumbre acerca de la influencia de la concentración de cada tipo de fotoiniciador en las propiedades cinéticas. Además, su efecto sobre las resinas viniléster es desconocido. En la misma línea, la influencia del empleo de cargas ignífugas sobre las propiedades cinéticas en composites curados mediante radiación UV es incierto, ya que no se han encontrado trabajos al respecto. El principal problema de incluir cargas minerales, como la ATH, podría ser la reducción de la transmisión de la luz UV a través del composite. Este hecho, podría afectar negativamente al curado de los perfiles fabricados mediante pultrusión UV, reduciendo el espesor máximo alcanzable o incluso impidiendo su fabricación mediante este proceso. No obstante, su utilización puede suponer la entrada en aplicaciones donde se exigen propiedades de resistencia al fuego.

- En segundo lugar, una de las principales vías de optimización dentro de un proceso de producción consiste en la reducción de los tiempos de puesta en marcha. En la pultrusión es si cabe más importante, dado el alto componente tecnológico que presenta. En este sentido, la importancia radica en establecer los parámetros del procesado en función de la pieza a fabricar, sin necesidad de realizar costosos ensayos de prueba y error. Para ello, resulta imperativo ser capaz de predecir el grado de curado del perfil en función de la intensidad de luz UV y el tiempo de exposición (velocidad de tiro). De hecho, en uno de los trabajos mostrados en el capítulo anterior, se desarrolló una ventana de procesado para la fabricación de perfiles curvos. Sin embargo, esta ventana está limitada para un único espesor y únicamente se analizó la cara no expuesta, por lo que la evolución del grado de curado en el interior del perfil es todavía una incógnita. Analizando lo expuesto en el capítulo anterior, pese a que la intensidad de la luz UV y su transmisión es un factor clave a tener en cuenta en el curado UV de composites, gran parte de los modelos del proceso de curado UV actuales la entienden como constante a lo largo del espesor. Otros modelos cinéticos, tienen en cuenta la

atenuación de la luz UV a través del espesor del composite mediante la ley de Beer-Lambert. Sin embargo, estos modelos no combinan la cinética de curado con la evolución en el tiempo de la luz UV y, en consecuencia, no consideran la intensidad real para la descomposición de los fotoiniciadores. Además, utilizar la intensidad como un valor único y no como un espectro de intensidades es una suposición incorrecta, debido a la naturaleza electromagnética de la radiación UV y a la presencia del sistema fotoiniciador, que absorbe la intensidad en función de su espectro de absorción. Por lo tanto, es necesario un modelo del proceso de curado UV que divida la intensidad en valores discretos de longitud de onda y tenga en cuenta su evolución en el tiempo durante el curado UV del composite.

- En tercer lugar, la pultrusión UV se empleó para el desarrollo y fabricación de estructuras de absorción de energía en caso de impacto en automoción basadas en un concepto de nido de abeja. Estas estructuras fueron ensayadas en un entorno real con resultados positivos. Por lo que se presenta como un producto viable para la industria de la automoción. Sin embargo, la predicción del comportamiento en servicio de este tipo de estructuras ha demostrado no ser evidente, debido a las diferencias observadas con respecto a los ensayos cuasi-estáticos y dinámicos. Además, en el caso del diseño de estructuras de absorción de energía empleando el concepto de nido de abeja, la incertidumbre es incluso mayor. Este hecho, unido a la complejidad y coste de los ensayos del componente final, implican que el reto sea probar si la capacidad de absorción de energía de las celdas unitarias puede caracterizarse individualmente. La consecución de este reto simplificaría la predicción de su comportamiento, lo que se traduciría en una reducción de los costes durante la fase de diseño y validación. Además, podría contribuir al desarrollo de nuevas pautas de diseño y caracterización de estructuras de absorción de energía.
- Finalmente, como se ha observado en el capítulo anterior, los perfiles curvos únicamente fueron fabricados con fibra unidireccional. Además, no se ha determinado el radio mínimo de curvatura obtenible, ni el efecto que tiene la inercia del perfil sobre la calidad geométrica. Por lo tanto, resulta necesario analizar la viabilidad de emplear diferentes tipos de configuración de bandas de fibra de vidrio. Así como, establecer los radios de curvatura mínimos en función de la geometría de la sección transversal y el tipo de refuerzo empleados. Se debe comentar que, durante el desarrollo de este bloque, se realizaron contactos con un

importante *Original Equipment Manufacturer* (OEM) de la industria de la automoción. Como resultado, se estableció una colaboración, a través de la cual se está desarrollando un producto para su incorporación en un vehículo. Este producto se encuentra actualmente en proceso de ser patentado de manera conjunta y, en consecuencia, todo lo referente a su desarrollo no se puede presentar en este trabajo.

Por lo tanto, los diferentes retos presentados en la presente tesis doctoral buscan continuar con el desarrollo de la pultrusión UV en tres bloques fundamentales: el empleo de nuevas formulaciones, el desarrollo de modelos analíticos del proceso de curado UV y el diseño de estructuras celulares de absorción de energía fabricadas mediante pultrusión UV. La consecución de estos objetivos implicaría la generación de conocimiento en tres aspectos clave para acercar la tecnología a la industria de la automoción. Este hecho, significaría la instalación en el tejido industrial vasco de un proceso de fabricación de alto valor añadido, rentable, flexible y único en el mundo.

Capítulo 4

Materiales y técnicas experimentales

CAPÍTULO 4

Materiales y técnicas experimentales

En este capítulo se muestran los materiales utilizados en el desarrollo de la presente tesis doctoral y las diferentes vías utilizadas para la fabricación de las muestras analizadas. Así mismo, se presentan las técnicas de caracterización física, mecánica, óptica y de curado UV empleadas.

4.1. MATERIALES EMPLEADOS

4.1.1. Resinas

Durante el desarrollo de la presente tesis doctoral se han empleado tres tipos de resinas proveídas por Iruena Group: la resina poliéster insaturada utilizada hasta la fecha, una nueva poliéster insaturada y una viniléster con nombre comercial IRUVIOL GFR-9 LED IRUVIOL GFR-10 LED IRUVIOL GFR-17-LED, respectivamente. En la Tabla 1 se pueden ver las características principales de las resinas empleadas.

Tabla 1. Características principales de las resinas empleadas.

Tipo de resina	Denominación	Viscosidad (Pa·s)	Densidad (g/cm ³)	Diluyente	Estabilidad	Propiedades generales
Poliéster insaturado (GFR-9 LED)	UPB					Buen desaireado
Poliéster insaturado (GFR-10 LED)	UP	0,8	1,1	S-114 (0-5%)	6 meses	Gran transparencia Curado sin adición de peróxidos
Viniléster (GFR-17 LED)	VEB					

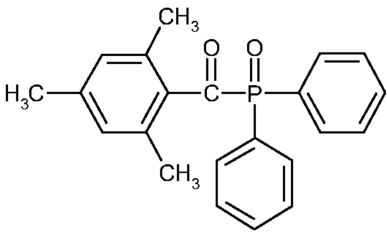
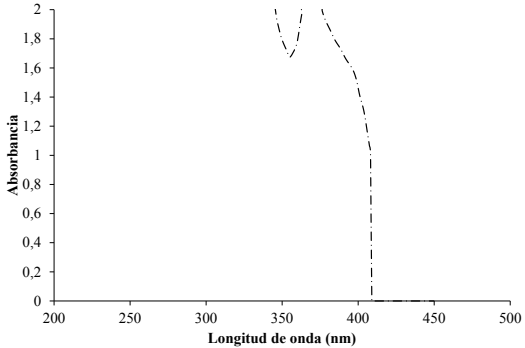
4.1.2. Fotoiniciadores

Para que se inicie la reacción de fotopolimerización, es imprescindible añadir fotoiniciadores a las resinas anteriormente expuestas. El sistema fotoiniciador seleccionado para las resinas ha sido la combinación de un fotoiniciador óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (BAPO), con nombre comercial Irgacure 819; y un fotoiniciador 2-Dimetilamino-2-(4-metil-bencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona (α -aminocetona), con nombre comercial Irgacure 379. Estos fotoiniciadores han demostrado ser adecuados para el curado de composites [16,17]. A continuación, se realiza una breve descripción de ambos fotoiniciadores.

4.1.2.1. Irgacure 819 (BAPO)

Es un sistema fotoiniciador de curado en profundidad de sistemas pigmentados y de composites de fibra de vidrio fabricados con resinas insaturadas. Por lo tanto, es un fotoiniciador altamente recomendado para su uso en sistemas de espesores superiores a 1 mm. Así mismo, permite combinarse con otros sistemas fotoiniciadores. En la Tabla 2 se muestran sus características principales:

Tabla 2. Características principales del fotoiniciador Irgacure 819.

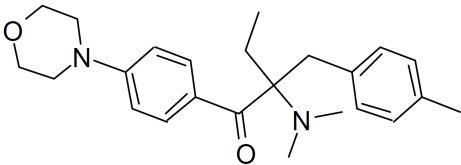
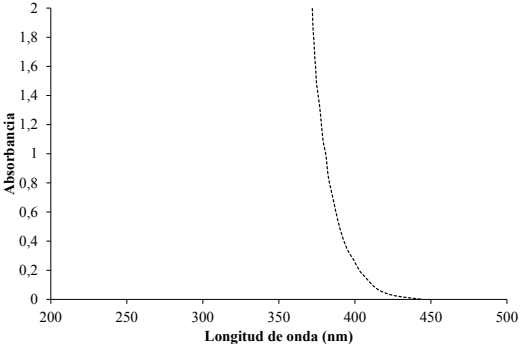
Estructura química	Espectro de absorción	
		
Propiedades físicas	Apariencia	Polvo amarillo
	Punto de fusión	127-133 °C

4.1.2.2. Irgacure 379 (α -aminocetona)

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 se listan en la Tabla 3:

Tabla 3. Características principales del fotoiniciador Irgacure 379.

Estructura química	Espectro de absorción	
		
Propiedades físicas	Apariencia	Polvo ligeramente amarillo
	Punto de fusión	82-87 °C

4.1.3. Cargas ignífugas

La carga ignífuga seleccionada para mejorar las propiedades de resistencia al fuego ha sido una alúmina tri-hidratada (ATH) con nombre comercial MoldX® P12. Según la ficha técnica, este producto está recomendado para pultrusión, *Resin Transfer Moulding* (RTM), fabricación con bolsa de vacío y enrollamiento filamentario, cuando el contenido en fibra es mayor de 65% en peso. Los atributos más importantes de esta carga ignífuga son el reemplazo de halógeno, la supresión de humo y el retardo de llama.

4.1.4. Refuerzo

4.1.4.1. Banda de vidrio cuasi-unidireccional

El refuerzo empleado durante el desarrollo de la presente tesis doctoral, consiste en una banda de fibra de vidrio tipo E de 300 g/m² y 75 mm de ancho, proveída por Mel Composites y con nombre comercial TVU 300. Este refuerzo se describe como cuasi-unidireccional debido a la presencia de una pequeña porción de fibras a 90° (9% en volumen) que mantienen la cohesión de las fibras unidireccionales. Las características principales de este refuerzo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Características principales de la banda de fibra de vidrio TVU 300.

Características TVU 300		Nominal	Tolerancia (%)	Normativa
Gramaje	(g/m ²)	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 300 TEX	<i>Roving</i> de vidrio EC 9 68 TEX	
Distribución	(g/m ²)	285	28	
	(%)	91	9	

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

4.1.5. Adhesivo

Para la fabricación de las estructuras de impacto propuestas en el capítulo 7, se ha empleado el adhesivo LOCTITE® EA 9466™. Se trata de un adhesivo estructural epoxi bicomponente, con una alta resistencia al pelado y a la cortadura. Una vez mezclado los componentes, se puede curar a temperatura ambiente, o entre 80 °C y 100 °C para acelerar el curado. Las características principales se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Características principales LOCTITE EA 9466.

Propiedades (*)		Normativa
Temperatura de transición vítrea (°C)	62	ASTM E 1640
Dureza Shore (durómetro D)	60	ISO 868
Alargamiento (%)	3	ISO 527-3
Resistencia a la tracción (MPa)	32	ASTM D 882
Módulo a tracción (MPa)	1718	ISO 527-3
Resistencia Dieléctrica (kV/mm)	30	IEC 60243-1

(*) Curado durante 7 días a 22 °C, película de 1,2 mm de espesor

4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

4.2.1. Caracterización reológica de la resina

La viscosidad se ha cuantificado utilizando el método propuesto en la norma ISO 2555 (viscosidad aparente obtenida por el método Brookfield). Para la aplicación de dicho método se ha utilizado el Viscosímetro MYR de la serie VR3000.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE CURADO

4.3.1. Fotocalorimetría diferencial de barrido (Foto-DSC)

El análisis de la cinética de curado de las resinas se ha llevado a cabo mediante un equipo de escaneo diferencial de barrido (DSC) Mettler Toledo DSC 1. Este equipo cuenta con un accesorio para el análisis fotocalorimétrico (foto-DSC) que consta de una fuente de luz UV (cuyo espectro se muestra en la Figura 22), un espejo, un obturador, un diafragma, una fuente de alimentación y un sistema de control de encendido. Las muestras, que deben pesar entre 10-13 mg para asegurar las mismas condiciones de iluminación, se introducen en un crisol abierto de aluminio. Una vez confirmada su masa mediante una balanza de precisión OHAUS GALAXY™ 110 (0,0001 g de precisión), los crisoles se sitúan dentro de una célula cerrada con una ventana de cuarzo, que permite que la luz UV incida sobre la muestra. Además, el equipo permite variar la temperatura y la intensidad de luz UV incidente. La integral bajo el pico de la curva obtenida (flujo de calor frente a tiempo) por encima de la línea base, determina el cambio total de entalpía (ΔH_A).

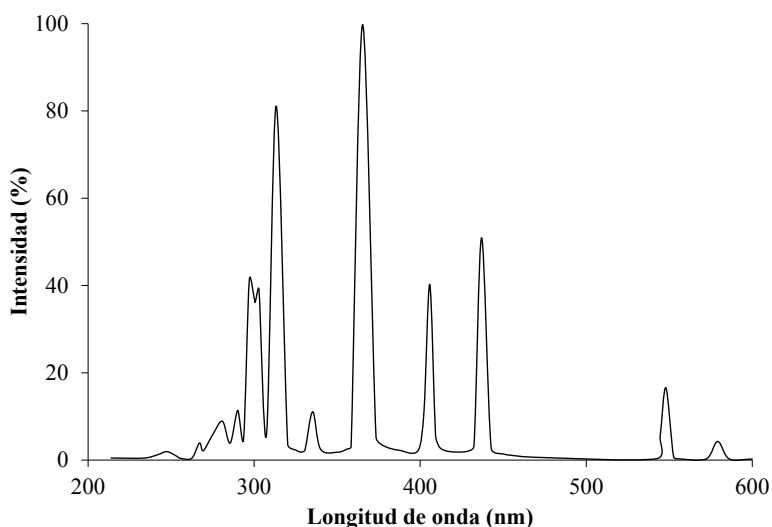


Figura 22. Espectro de emisión de la fuente de luz UV del foto-DSC.

4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido modulada (M-DSC)

Con el objetivo de obtener el grado de curado final de los composites fabricados, se ha realizado un análisis calorimétrico diferencial de barrido modulado (M-DSC). Este análisis consiste en determinar la entalpía residual (ΔH_B) de una muestra obtenida directamente de la pieza de composite. Todas las muestras analizadas mediante M-DSC fueron obtenidas de la parte no expuesta de los composites fabricados, ya que es la última zona en ser curada. La amplitud de la señal sinusoidal modulada de flujo de calor fue de ± 1 °C con un período de 60 s. El calentamiento se llevó a cabo desde temperatura ambiente a 320 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Este análisis se llevó a cabo en Titania, con un equipo M-DSC – TA Instruments DSC Q-2000. Comparando el resultado obtenido mediante este análisis, con el obtenido en el foto-DSC, se puede determinar el grado de curado final (α_{final}) del composite analizado [17]:

$$\alpha_{\text{final}} (\%) = \frac{\Delta H_A - \Delta H_B}{\Delta H_A} \cdot 100 \quad (4.1)$$

4.3.3. Dispositivo para el análisis del curado mediante la resistencia eléctrica del material (ACRE)

El análisis de la cinética de curado de los composites estudiados, se ha llevado a cabo midiendo su resistencia eléctrica durante el proceso de curado UV. Esta técnica está especialmente bien adaptada a la caracterización de composites con diferentes espesores, debido a que se tiene en cuenta el efecto de la fibra y el espesor [17]. La Figura 23 muestra el esquema del utillaje empleado para dicho análisis. La resistencia eléctrica se ha medido mediante un sensor eléctrico (sensor DC), proveído por Synthesites Innovative Technoogies Ltd. Como se puede observar, el sensor se encuentra en contacto con la cara no expuesta que es la última zona en ser curada. Por lo tanto, una vez se ha curado esta superficie, se puede asegurar un curado completo del composite. Las muestras impregnadas mediante contacto a mano se comprimen con un cristal de cuarzo hasta el espesor deseado, que se asegura mediante placas calibradas. El utillaje permite modificar la fuente de luz UV, la distancia entre la fuente y la muestra, así como el espesor de la muestra.

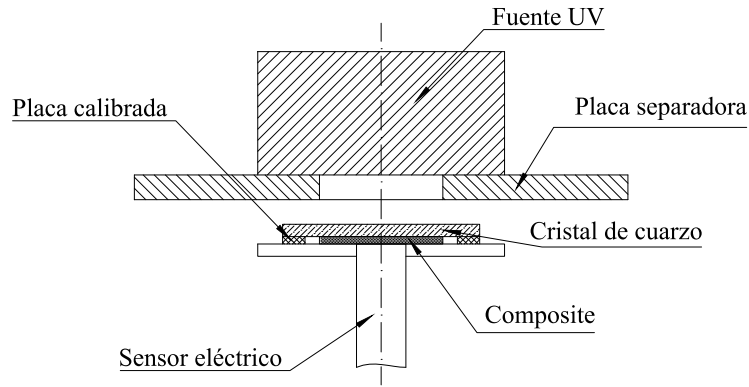


Figura 23. Esquema del utillaje del análisis de la Resistencia Eléctrica del material (ACRE).

Como se ha podido observar en la literatura [17,116,117], la señal del sensor DC es una función del grado de curado y la temperatura. Se puede asumir que la señal de resistencia eléctrica (R) puede expresarse de forma separada como una función del grado de curado $f_1(\alpha)$ y una función de la temperatura $f_2(T)$ [17]:

$$R = f_1(\alpha)f_2(T) \quad (4.2)$$

En el curado UV, el incremento de temperatura se da debido a la energía producida por la fuente de luz UV y la exotermia de la reacción. Por lo tanto, debido a las dificultades de realizar un proceso de curado UV isoterma, es necesario desacoplar el efecto de la temperatura de las medidas registradas con el sensor DC [17]. Como el tiempo de gel en el proceso de curado UV es despreciable, el efecto de la temperatura en el estado líquido de la resina se puede despreciar. En consecuencia, el efecto de la temperatura de polímeros vítreos se puede representar mediante la ecuación de Arrhenius [17]:

$$f_2 = a \cdot \exp\left(\frac{u}{T}\right) \quad (4.3)$$

donde, a y u son constantes obtenidas experimentalmente midiendo la resistividad durante el proceso de enfriado a temperatura ambiente después del proceso de curado UV.

Combinando las ecuaciones 4.2 y 4.3, se puede obtener la señal de temperatura desacoplada ($R_{\text{decoupled}}$), la cual depende exclusivamente del grado de curado [17]:

$$R = f_1(\alpha) \cdot \left(a \cdot \exp\left(\frac{u}{T}\right) \right) \rightarrow f_1(\alpha) = \frac{R}{\left(a \cdot \exp\left(\frac{u}{T}\right) \right)} = R_{\text{decoupled}} \quad (4.4)$$

El grado de curado se puede expresar como el producto entre la conversión y el grado de curado máximo de los composites fabricados (α_{final}) obtenido mediante el análisis foto-DSC y M-DSC (ecuación 4.1). Donde, como se ha demostrado en literatura [17,118,119], la conversión puede ser obtenida basándose en el valor de $R_{\text{decoupled}}$ en cualquier momento en escala logarítmica. Por lo tanto, el grado de curado se puede definir mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{\log(R_{\text{decoupled}}) - \log((R_{\text{decoupled}})_{\text{min}})}{\log((R_{\text{decoupled}})_{\text{max}}) - \log((R_{\text{decoupled}})_{\text{min}})} \cdot \alpha_{\text{final}} \quad (4.5)$$

donde, $(R_{\text{decoupled}})_{\text{min}}$ y $(R_{\text{decoupled}})_{\text{max}}$ son el mínimo y máximo valor de $R_{\text{decoupled}}$ (M Ω), que están referidos al mínimo y máximo grado de curado, respectivamente.

4.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DEL PROCESO DE CURADO

La caracterización óptica del proceso de curado se ha llevado a cabo midiendo el espectro de la intensidad transmitida (I_T) a través del composite durante todo el proceso de curado UV. En la Figura 24 se muestra el esquema del utillaje utilizado. Como se puede observar, las muestras sin curar, fabricadas mediante contacto a mano, se sitúan entre dos cristales de cuarzo, los cuales han sido previamente caracterizados. El control del espesor se asegura mediante una placa calibrada. La muestra se irradia únicamente por la cara superior mediante una intensidad incidente (I_0) medida previamente. El espectro de intensidad transmitida se mide en el centro de la superficie no expuesta mediante un espectrómetro StellarNet Black-Comet con un rango de adquisición de longitudes de onda de 190-850 nm.

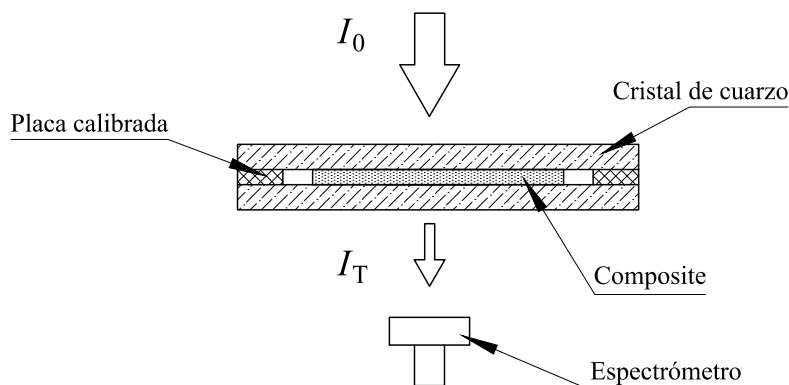


Figura 24. Esquema del utillaje de caracterización óptica.

4.5. FABRICACIÓN DE LOS PERFILES ANALIZADOS

4.5.1. Máquina de pultrusión UV

En el desarrollo de la presente tesis doctoral se ha diseñado y construido un nuevo prototipo de máquina de pultrusión UV (Figura 25). El objetivo principal consiste en dar un salto cualitativo hacia la industrialización del proceso. Por lo tanto, la nueva máquina permite la fabricación de perfiles rectos y curvos de una manera más robusta y flexible en términos de fabricación, montaje y limpieza. Este prototipo se ha instalado sobre una mesa de soldadura modular, cuyas dimensiones son de 2000 mm × 1000 mm × 100 mm. Este tipo de mesas aseguran una alta estabilidad y facilitan la alineación de los diferentes componentes. Por otro lado, los diferentes taladros situados en cuadrículas de 50 mm proporcionan una alta modularidad, por lo que facilitan las diferentes modificaciones que se deseen realizar.

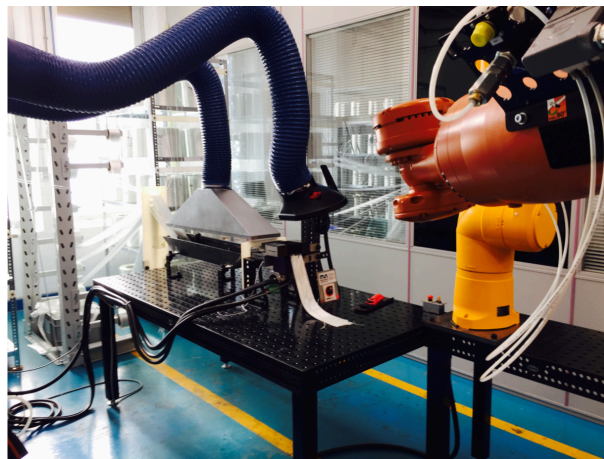


Figura 25. Máquina de pultrusion UV.

A continuación, se presenta un análisis de cada sección del prototipo de la máquina de pultrusión UV desarrollada.

4.5.1.1. Almacén de fibra

El almacén de fibra es uno de los elementos de mayor tamaño que componen la máquina de pultrusión, no solo se encarga de almacenar la fibra, sino que también debe asegurar la correcta alineación del refuerzo con el resto de la máquina. En la Figura 26 se muestra el almacén de fibra del prototipo actual. Como se puede observar, el almacén permite el empleo de dos tipos de refuerzo, banda y *roving* de fibra de vidrio. El diseño es más robusto, con mayor accesibilidad y permite una alineación entre bandas y con el resto de

la máquina de manera más sencilla que en el prototipo anterior. Los *rovings* están situados en estanterías que disponen de unas guías metálicas que facilitan el guiado de cada *roving* hacia las guías exteriores, para posteriormente, llevarlos hacia la zona de impregnación. Por otro lado, las bandas de fibra de vidrio están situadas en otro tipo de estantería, pensada para facilitar el cambio rápido de los rollos de banda y su debobinado. Además, mediante el uso de unas escuadras se asegura que siempre estén alineadas las unas a las otras, permitiendo del mismo modo la alineación con el resto de la máquina.

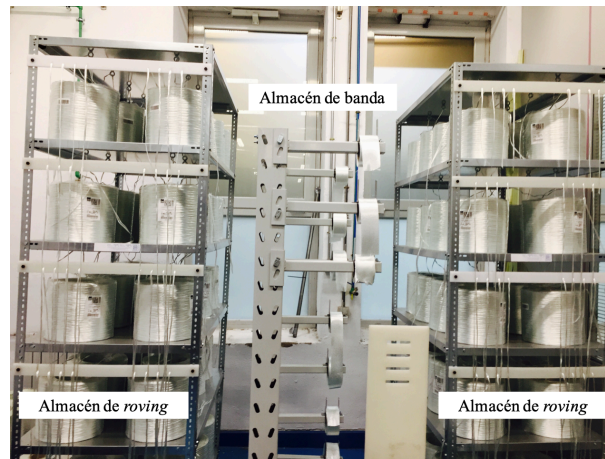


Figura 26. Almacén de fibra.

4.5.1.2. Zona de impregnación y guiado de fibras

La zona de impregnación la componen la bañera, donde se introduce la mezcla de la resina fotoiniciada, y las diferentes guías que conducen el refuerzo al interior de la bañera, a través de toda su longitud y hacia el molde, actuando en este último caso como recuperadores de resina al mismo tiempo. En la Figura 27 se muestra la zona de impregnación del prototipo actual. Las modificaciones más significativas con respecto al prototipo anterior, son el aumento de tamaño de la bañera, que asegura una correcta impregnación de las fibras a altas velocidades, así como una estrategia de anclado que facilita su alineación y extracción para limpieza. Por otro lado, las guías interiores se han fabricado mediante perfiles cilíndricos de acero, disminuyendo el rozamiento que sufren las fibras al pasar a través de ellos, además de facilitar su limpieza.

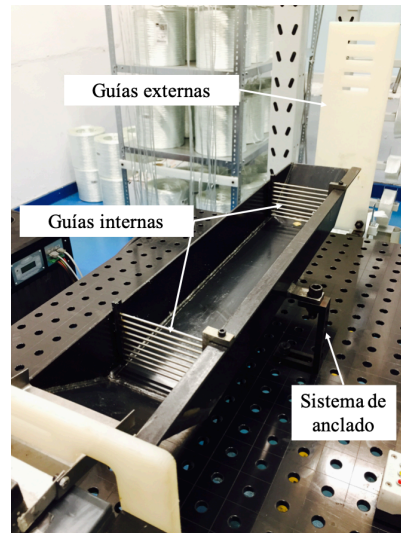


Figura 27. Sistema de impregnación.

4.5.1.3. Zona de curado

La zona de curado (Figura 28) está compuesta por el molde y las fuentes de luz UV. El sistema está montado con elementos comerciales del mismo proveedor que la mesa, dichos elementos permiten la variación en altura y la posición de los elementos, facilitando la instalación y la modularidad de la máquina. A continuación, se realiza una breve descripción de cada uno de los componentes de la zona de curado.

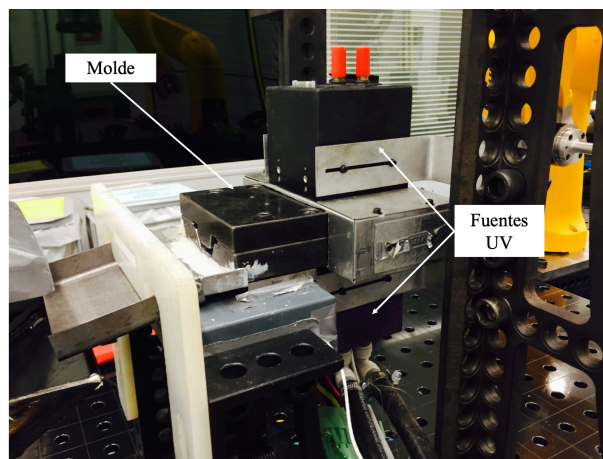


Figura 28. Zona de curado.

Molde

Las únicas funciones del molde en la pultrusión mediante curado UV, a diferencia de lo que ocurre con la pultrusión tradicional, son proporcionar la forma al perfil, así como extraer el exceso de resina. Es por ello, que la longitud del molde es de tan solo 100 mm. Durante el desarrollo de la presente tesis doctoral, se han fabricado perfiles con diferentes

espesores (1,5 mm y 2 mm). Por lo tanto, se han fabricado diferentes tipos de moldes. Para todos ellos, se ha empleado un acero F-1279 templado y revenido, sin tratamiento superficial, dado que el curado se realiza fuera del molde. La entrada de todos los moldes está achaflanada evitando aristas vivas y aumentando la presión a la entrada del molde, lo que asegura una correcta impregnación del refuerzo y disminuye los huecos en el interior del perfil. El chaflán de entrada es de 2 mm con un ángulo de 5°.

Fuentes de luz UV

Se cuenta con dos fuentes UV LED Phoseon FireFlex de 8 W/cm² de intensidad regulable, con una ventana de emisión de 75 mm × 50 mm. En la Figura 29 se muestra el espectro de emisión de las fuentes LED, donde se puede observar como el pico de emisión se sitúa alrededor de 395 nm, con lo que toda la intensidad se encuentra en el rango UVA. Ambas fuentes están situadas justo a la salida del molde-hilera, incidiendo en la parte superior e inferior del perfil, respectivamente.

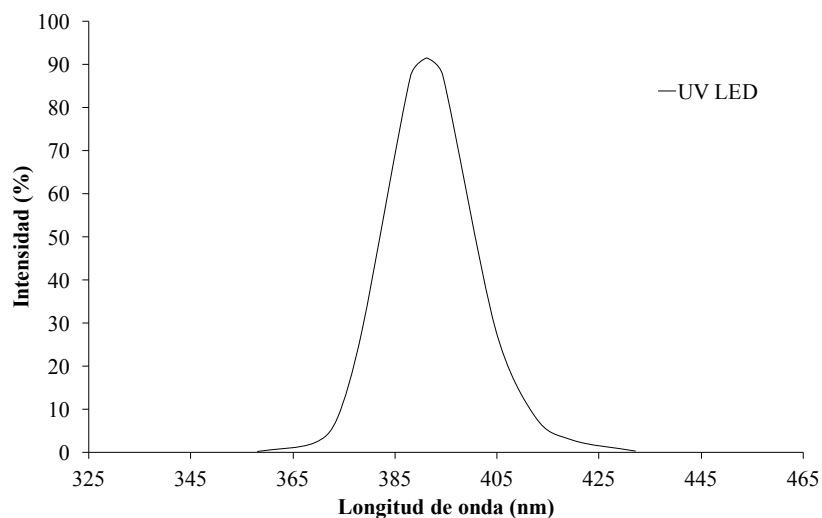


Figura 29. Espectro de emisión de la fuente de luz UV LED Phoseon FireFlex.

4.5.1.4. Zona de tiro

Como se ha comentado en apartados anteriores, el curado fuera del molde permite la fabricación de perfiles curvos mediante tiro con brazo robótico. La disposición ideal de la zona de tiro estaría compuesta por dos brazos robóticos capaces de tirar del perfil, de tal manera que cuando uno de ellos terminara el tiro, el otro comenzara el suyo. Con esta disposición el proceso sería totalmente continuo, evitando las paradas entre tiros. Sin embargo, en el prototipo actual únicamente se dispone de un brazo robótico con estas

características. Dicho brazo robótico es un Kuka KR 180 R2500 extra de 180 kg de capacidad (Figura 30), al que se le ha incorporado una garra SCHUNK PGN-plus 125 con unas pinzas diseñadas específicamente para agarrar el perfil.

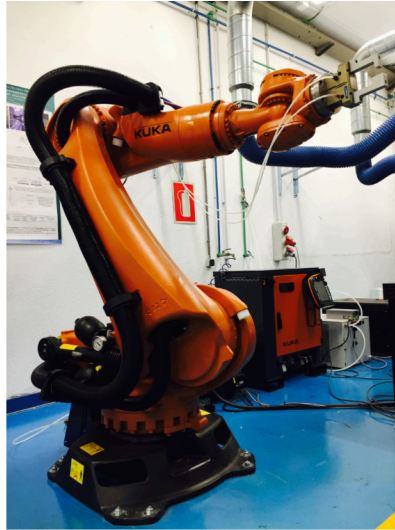


Figura 30. Sistema de tiro robótico Kuka KR 180 R2500.

4.5.1.5. Zona de corte

El corte de los perfiles se realiza manualmente mediante una sierra de diamante convencional.

4.5.1.6. Elementos de seguridad

A continuación, se muestra una breve descripción de los elementos de seguridad incorporados en la máquina.

Sistema de extracción

Con el objetivo de reducir los COVs y mejorar el entorno laboral, se ha decidido realizar una instalación de extracción en dos puntos críticos del prototipo actual. El primer punto corresponde a la bañera, donde se ha instalado una campana de extracción móvil (Figura 31a), permitiendo modificar la posición de la bañera, sin que este cambio afecte al sistema de extracción. El otro punto crítico donde se pueden producir emisiones es en la salida del molde, por lo que se ha instalado un dispositivo de extracción móvil (Figura 31b). Además, dada su posición y capacidad de movilidad, permite utilizarlo cuando se realiza el corte de los perfiles.

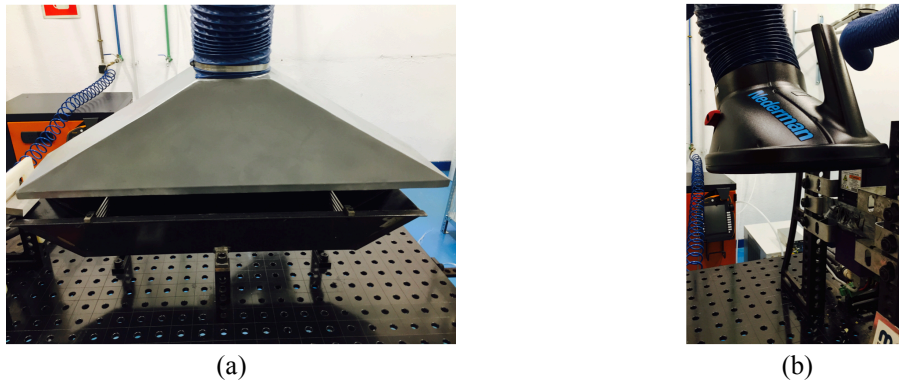


Figura 31. Sistemas de extracción: (a) sistema de extracción bañera; (b) sistema de extracción zona curado.

Vallado y cortinas de soldadura

Otro de los elementos de seguridad que se han incluido en el entorno del prototipo actual es un vallado, que protege la zona de trabajo cuando el robot está en marcha. Por otro lado, se han añadido unas cortinas de soldadura que protegen de la luz UV.

4.5.2. Descripción de los perfiles fabricados

Las muestras para la caracterización de los perfiles fabricados mediante pultrusión UV, se han obtenido de perfiles semi-hexagonales (Figura 32a) compuestos por la banda cuasi-unidireccional y las diferentes formulaciones descritas anteriormente. Para el desarrollo del primer objetivo se han fabricado perfiles de 2 mm, que corresponden a 8 capas de fibra de vidrio. Los componentes de absorción de energía se han ensamblado con la misma sección transversal (Figura 32b), pero en este caso, los perfiles fueron de 2 mm y 1,5 mm de espesor, éstos últimos corresponden a 6 capas de fibra de vidrio. Por último, se ha de remarcar que para el desarrollo del modelo analítico del proceso de curado UV se emplearon muestras fabricadas mediante contacto a mano.

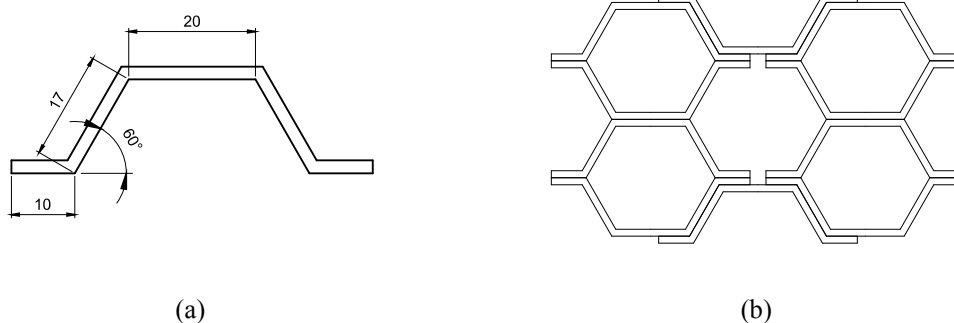


Figura 32. (a) Sección transversal del perfil semi-hexagonal; (b) sección transversal del componente de absorción de energía.

4.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS PERFILES

4.6.1. Cálculo del porcentaje de fibra, vacíos y resina

La caracterización física de los perfiles se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM D3171-09. Una vez preparadas las muestras según los pasos propuestos por la norma, se realiza una calcinación de las mismas en una mufla a 600 ± 30 °C. Tras ser enfriadas hasta temperatura ambiente, se pesan las cenizas con la misma balanza utilizada para el análisis de foto-DSC. Mediante esta caracterización se pueden obtener los siguientes resultados:

El contenido en volumen de refuerzo (V_r), que se puede calcular mediante la ecuación 4.6:

$$V_r(\%) = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) \cdot 100 \cdot \frac{\rho_c}{\rho_r} \quad (4.6)$$

donde, M_i es la masa inicial de la probeta; M_f es la masa de las cenizas; ρ_r es la densidad del refuerzo; y, ρ_c es la densidad del composite obtenida mediante la ecuación 4.7:

$$\rho_c = \frac{\rho_f \cdot M_i}{M_i - M_s} \quad (4.7)$$

siendo, ρ_f la densidad del fluido donde se sumerge la probeta (agua bi-distilada); y M_s , la masa de la muestra sumergida.

El contenido en volumen de la matriz (V_m) se puede calcular mediante la ecuación 4.8:

$$V_m(\%) = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \cdot 100 \cdot \frac{\rho_c}{\rho_m} \quad (4.8)$$

donde, ρ_m es la densidad de la matriz, obtenida mediante el procedimiento descrito en la norma ASTM D792-08.

Finalmente, el contenido en vacíos (V_v) se puede obtener mediante la ecuación 4.9:

$$V_v(\%) = 100 - (V_r + V_m) \quad (4.9)$$

4.7. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS PERFILES

4.7.1. Resistencia a la cizalla interlaminar

Con el objetivo de caracterizar las diferencias entre las matrices utilizadas, se ha seleccionado el ensayo de resistencia interlaminar (ILSS), debido a que el modo de fallo es dependiente de la matriz. El ensayo se ha llevado a cabo de acuerdo a la norma EN ISO 14130, mediante una máquina universal de ensayos Instron 4206. Con el fin de asegurar la repetitividad del ensayo, se han ensayado cinco muestras de cada tipo (en la dirección longitudinal) a temperatura ambiente. Todos los ensayos se han realizado a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min y con una célula de carga de 5 kN. Las dimensiones de las muestras, obtenidas de la parte central de los perfiles semi-hexagonales (Figura 32a) han sido de 2 mm × 10 mm × 20 mm. La resistencia a flexión en viga corta (F^{sbs}) se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$F^{sbs} = 0,75 \frac{P_m}{b \cdot d} \quad (4.10)$$

donde, P_m es la carga máxima (N); b el espesor de la muestra (mm); y d el ancho (mm).

4.7.2. Propiedades a flexión

Las propiedades a flexión se han caracterizado mediante el ensayo de flexión tres puntos (3PB) basado en la norma ASTM D790-01, mediante una máquina universal de ensayos Instron 4206. Todos los ensayos se han realizado a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min empleando una célula de carga de 5 kN. Las muestras se han obtenido de la parte central de los perfiles semi-hexagonales (Figura 32a); con unas dimensiones de 2 mm × 12,7 mm × 45 mm. La resistencia a flexión (σ_f) y el módulo a flexión (E_f) se han calculado mediante las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (4.11)$$

$$E_f = \frac{s \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad (4.12)$$

donde, L es la distancia entre apoyos (mm); F_{max} es la fuerza máxima de rotura (N); y s es la pendiente de la recta que se obtiene de la curva fuerza vs. desplazamiento.

4.7.3. Propiedades de absorción de energía

4.7.3.1. Compresión cuasi-estática

Los ensayos de compresión cuasi-estática se han llevado a cabo a una velocidad de compresión de 10 mm/min a lo largo de 50 mm de distancia de colapso. Las muestras se han obtenido cortando los perfiles semi-hexagonales (Figura 32a) a una longitud de 60 mm. El equipamiento utilizado ha sido una máquina universal de ensayos Instron 4206, equipada con una célula de carga de 100 kN. Con el objetivo de asegurar la repetitividad del ensayo, se ensayaron 3 muestras de cada configuración analizada. De la curva fuerza-desplazamiento, se pueden calcular las siguientes propiedades de absorción de energía: la fuerza pico, P_{\max} (kN), la cual se obtiene de la carga máxima en el primer pico; la fuerza media P_{mean} (kN), que se puede obtener mediante la ecuación 4.13.

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

donde, l_{\max} (m) es la longitud total colapsada.

La energía absorbida por la muestra, A_e (kJ), que es el área bajo la curva de carga-desplazamiento (ecuación 4.14).

$$A_e = \int_0^{l_{\max}} P(l) \cdot dl \quad (4.14)$$

La energía de absorción específica, SEA (kJ/kg), que es la energía absorbida por unidad de masa colapsada, m_t (kg), (ecuación 4.15).

$$SEA = \frac{\int_0^{l_{\max}} P(l) \cdot dl}{m_t} \quad (4.15)$$

Y finalmente, la eficiencia de colapso, η_c (%), que es el porcentaje del ratio entre la fuerza media y la fuerza pico (ecuación 4.16).

$$\eta_c = \frac{P_{\text{mean}}}{P_{\max}} \cdot 100 \quad (4.16)$$

4.7.3.2. *Compresión dinámica*

Se han realizado dos tipos de ensayos de compresión dinámica diferentes en función de la cantidad de energía a disipar. Las propiedades de absorción de energía en condiciones dinámicas de las celdas unitarias se han obtenido mediante un ensayo de caída de dardo, mientras que, en el caso de las estructuras celulares, se han calculado mediante un ensayo de impacto contra barrera rígida. A continuación, se describe cada uno de estos ensayos.

Compresión dinámica con caída de dardo

Los ensayos de compresión dinámica con caída de dardo se realizaron mediante una máquina de ensayo de caída de dardo Fractovis plus. La repetitividad del ensayo se ha asegurado realizando 3 ensayos por cada tipo de configuración. Esta máquina permite la variación de la energía a disipar mediante la incorporación de masas y la modificación de la altura de caída. En este ensayo, se incorporó a la base del impacto un acelerómetro triaxial (PCB 356B21) con el objetivo de adquirir la respuesta de aceleración frente a tiempo. Por lo tanto, utilizando los datos de aceleración frente a tiempo se pueden obtener otros datos del impacto mediante la segunda ley de Newton [97,114], como la fuerza, la velocidad y el desplazamiento.

Ensayo de impacto contra barrera rígida

Los componentes de absorción de energía (prototipo celular) diseñados y fabricados a través de la unión de perfiles semi-hexagonales (Figura 32a), se han caracterizado mediante un ensayo de impacto contra barrera rígida en las instalaciones de Pimot en Polonia (Figura 33). El ensayo se ha llevado a cabo impactando un carro de 350 kg contra una barrera rígida a una velocidad de 37 km/h. Al igual que en los casos anteriores, se realizaron 3 ensayos de cada configuración para asegurar la repetitividad del ensayo. La energía que tiene que absorber el prototipo celular se ha determinado mediante la energía cinética del carro en el momento del impacto (ecuación de energía cinética Newtoniana):

$$E_K = \frac{1}{2} \cdot m_c \cdot v^2 \quad (4.17)$$

donde, E_K es la energía cinética que presenta el carro en el momento del impacto (kJ), que es la energía que tiene que absorber el prototipo celular; m_c es la masa del carro (kg); y v es la velocidad del carro en el momento del impacto (m/s).

Las curvas de fuerza-desplazamiento se han obtenido integrando la información obtenida por los acelerómetros instalados en el carro y la obtenida mediante una cámara de alta velocidad a 10000 fotogramas por segundo.

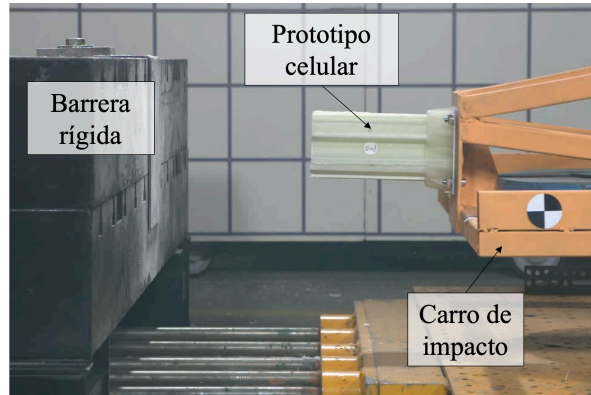


Figura 33. Ensayo de impacto contra barrera rígida en las instalaciones de PIMOT.

4.7.3.3. Porcentaje de fibras rotas durante el proceso de compresión

Con el objetivo de analizar la cantidad de fibras rotas durante los ensayos de compresión, todas las muestras ensayadas fueron quemadas en base al procedimiento descrito en la norma ASTM D3171-09. Una vez quemada la resina, todas las fibras rotas fueron extraídas, dejando únicamente aquellas fibras de cada capa que no se habían roto durante el ensayo, para posteriormente pesarlas. El porcentaje de fibras rotas se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$BFP = 100 \cdot \left(1 - \frac{w - \rho_L (l_T - l_{\max})}{\rho_L \cdot l_{\max}} \right) \quad (4.18)$$

donde, BFP es el porcentaje de fibras rotas (%); w es la masa de las fibras que no se rompieron durante el ensayo de compresión (g); ρ_L es la densidad lineal del refuerzo (g/mm); y, l_T es la longitud total de la muestra (mm).

4.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con el objetivo de analizar la microporosidad, la distribución de las fibras, los micropandeos locales y asegurar que las roturas durante el ensayo ILSS han sido interlaminares, se ha realizado un análisis de microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Para dicho análisis se ha empleado un microscopio electrónico de barrido FEI Nova Nano SEM 450.

Capítulo 5

Desarrollo de nuevas formulaciones fotocurables

CAPÍTULO 5

Desarrollo de nuevas formulaciones fotocurables

En este capítulo se aborda el desarrollo de nuevas formulaciones fotocurables que incrementen las propiedades mecánicas de los perfiles fabricados con la formulación de poliéster insaturada utilizada hasta la fecha. Además, con el objetivo de fabricar perfiles con propiedades ignifugas mediante pultrusión UV, se ha analizado la viabilidad de la incorporación de alúmina tri-hidratada a composites curados mediante radiación UV. Por lo tanto, mediante este capítulo se pretende alcanzar el siguiente objetivo operacional:

- Desarrollar y validar nuevas formulaciones fotocurables para el proceso de pultrusión UV. Para alcanzar dicho objetivo, se han planteado las siguientes tareas:
 - Analizar el empleo de resinas poliéster insaturadas en la pultrusión UV.
 - Analizar el empleo de resinas viniléster fotocurables en la pultrusión UV.
 - Analizar el efecto del contenido de fotoiniciador sobre la cinética de curado UV
 - Analizar el efecto de la cinética de curado UV sobre las propiedades físicas y mecánicas de los perfiles fabricados mediante pultrusión UV.
 - Analizar el empleo de cargas ignifugantes en composites fabricados mediante pultrusión UV.

5.1. SELECCIÓN DE LA NUEVA FORMULACIÓN FOTOCURABLE

5.1.1. Procedimiento experimental

El objetivo de esta sección consiste en seleccionar una formulación fotocurable que sustituya a la formulación de poliéster insaturado empleada hasta la fecha (UPB). Para la consecución de dicho objetivo, se ha realizado un análisis comparativo de una nueva resina poliéster insaturada (UP) y una resina viniléster (VEB), ambas formuladas con el

mismo sistema fotoiniciador utilizado en la UPB. Dicho análisis se ha llevado a cabo estableciendo dos criterios de selección principales:

- Procesabilidad.
- Incremento de las propiedades mecánicas.

El primer criterio de selección está relacionado con la cinética de curado de la resina. Como ya se ha comentado en apartados anteriores, en la pultrusión UV se necesita que la cinética de curado de las formulaciones sea lo suficientemente rápida para evitar la expansión del perfil a la salida del molde. Para el análisis de este primer criterio de selección se han realizado los siguientes análisis:

- Una caracterización de la cinética de curado de las diferentes formulaciones mediante foto-DSC.
- Un análisis del contenido en vacíos de los perfiles fabricados (ensayo de propiedades físicas), así como de la distribución del refuerzo y los vacíos, a través de la observación directa de la sección transversal pulida mediante SEM.

Con el objetivo de analizar el segundo criterio de selección, se han realizado los siguientes ensayos:

- Un ensayo de flexión en viga corta (ILSS) dirigido a comparar la resistencia a la cizalla interlaminar.
- Un ensayo de flexión tres puntos (3PB) para comparar las propiedades a flexión.
- Un ensayo de compresión cuasi-estática enfocado a comparar las propiedades de absorción de energía.

Todas las muestras analizadas se han obtenido de perfiles semi-hexagonales (Figura 32a) fabricados mediante pultrusión UV. La fabricación se llevó a cabo mediante una única fuente de luz UV con una intensidad de 8 W/cm^2 y una velocidad de tiro de $0,3 \text{ m/min}$. Se ha de remarcar que con el objetivo de que todas las muestras ensayadas presenten el mismo grado de curado, se les ha realizado un postcurado térmico a 60 °C durante 4 h .

5.1.2. Caracterización del proceso de curado

La Figura 34a muestra las curvas más representativas de flujo de calor con respecto al tiempo, obtenidas mediante el análisis foto-calorimétrico. Se puede observar que la formulación UP presenta un pico de flujo de calor (12 W/g) mayor en menos tiempo (6 s)

que la formulación UPB (10 W/g en 7 s) y la formulación VEB (8 W/g en 19 s), lo que indica que la formulación UP presenta la cinética de curado más rápida. Para apreciar mejor este hecho, se han obtenido las curvas de velocidad de conversión frente a conversión que se muestran en la Figura 34b. Analizando los resultados, se puede ver cómo las formulaciones de poliéster insaturado presentan velocidades de conversión más altas que la formulación de viniléster. Comparando las formulaciones de poliéster insaturado, se puede ver cómo la velocidad máxima de conversión de la formulación UP ($0,061 \text{ s}^{-1}$) se sitúa en valores del 22 % de conversión, mientras que en el caso de la formulación UPB, ésta ($0,04 \text{ s}^{-1}$) se alcanza en valores de conversión del 18 %. Cabe destacar que, para evitar la expansión a la salida del molde se debe asegurar una velocidad de conversión elevada al inicio del curado [16]. A pesar de que la máxima velocidad de conversión de la formulación UPB se sitúa en un grado de conversión menor, la formulación UP presenta mayor velocidad en todo el rango de conversión. En cuanto a la formulación VEB, se puede ver cómo el pico de velocidad de conversión ($0,035 \text{ s}^{-1}$) es más bajo y, además se presenta en valores de conversión más elevados (42 %).

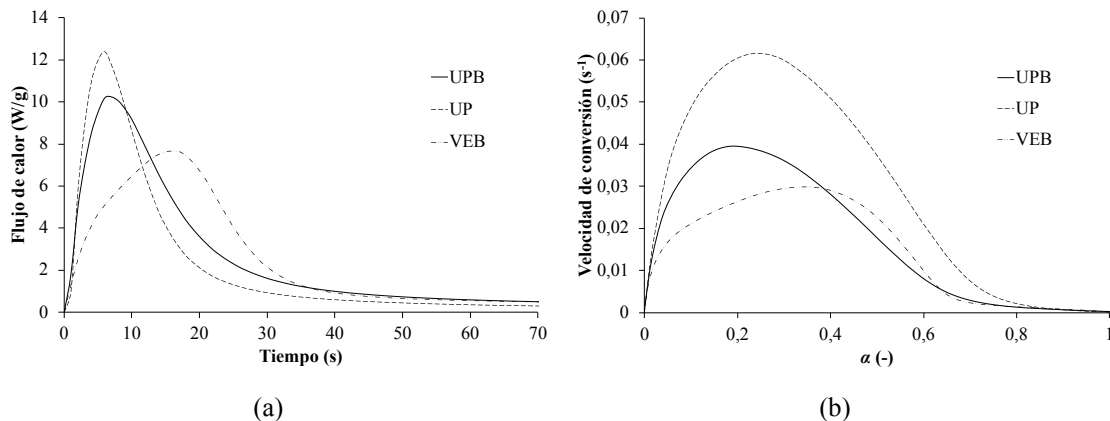


Figura 34. Resultados obtenidos mediante foto-DSC de las muestras UPB, UP y VEB: (a) flujo de calor frente al tiempo; (b) velocidad de conversión frente a conversión.

Por lo tanto, se puede concluir que UP es la formulación con la cinética de curado más rápida.

5.1.3. Caracterización física de los perfiles fabricados

Continuando con el primer criterio de selección, se ha realizado un análisis del volumen de resina, refuerzo y vacíos de los tres tipos de composite (Figura 35). Analizando los valores obtenidos, se puede observar que VEB presenta una gran cantidad de vacíos (7,4 %), mientras que las formulaciones UP y UPB contienen un porcentaje de vacíos de

0,9 % y 1,6 %, respectivamente. Como las condiciones de impregnación y el molde son el mismo para todas las muestras, el hecho de que haya ocurrido una expansión a la salida del molde durante la fabricación, puede explicar estos resultados. De hecho, Tena *et al.* [16] demostraron la importancia de realizar un curado rápido a lo largo del espesor al inicio de la reacción, para evitar la expansión a la salida del molde.

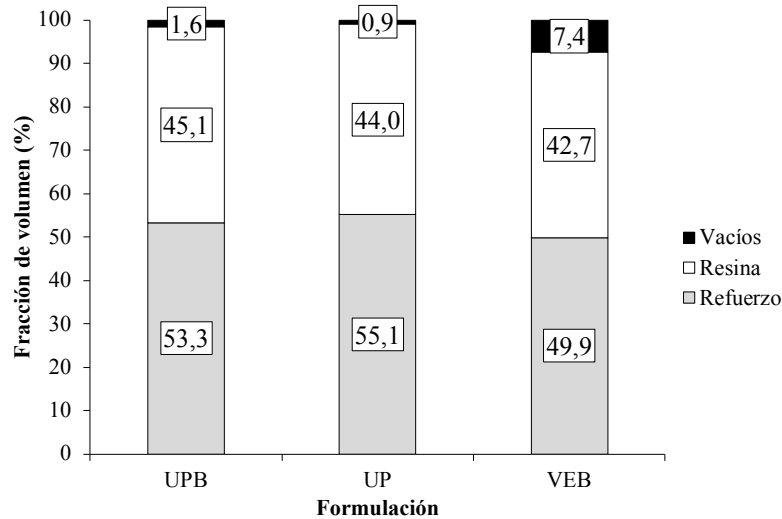


Figura 35. Resultados del análisis de propiedades físicas de UPB, UP y VEB.

Uno de los métodos para comprobar si ha habido una expansión a la salida del molde, consiste en analizar el espesor de los composites fabricados mediante un micrómetro. Se ha observado que los perfiles fabricados mediante la formulación UP presentan una expansión de un 1 % con respecto al espesor esperado (2 mm), mientras que, en el caso del composite UPB la expansión es de un 6 %. En cuanto a la formulación VEB, ésta presenta una expansión de aproximadamente un 10 %. Analizando estos resultados, se puede observar cómo el porcentaje de expansión en el espesor está relacionado con el porcentaje de vacíos observados en la Figura 35. No obstante, el origen de los vacíos también se ha analizado a través de las micrografías obtenidas mediante SEM. En la Figura 36 se muestran las micrografías de los dos extremos en cuanto a cantidad de vacíos, UP y VEB. Como se puede observar, la resina ha impregnado todos los espacios entre las mechas y los hilos, lo que indica que ambos composites presentan una impregnación adecuada. Por lo tanto, se puede afirmar que la presencia de vacíos se debe a la expansión que ocurre a la salida del molde, en lugar de a una impregnación incorrecta. Del mismo modo, en las áreas ricas en resina, el composite UP (Figura 36a) presenta menor distancia entre las mechas que VEB (Figura 36b). Este hecho corrobora la expansión del espesor medida en las muestras de VEB. Además, la gran cantidad de

vacíos observados en todas las micrografías de VEB, confirman los resultados del ensayo de propiedades físicas.

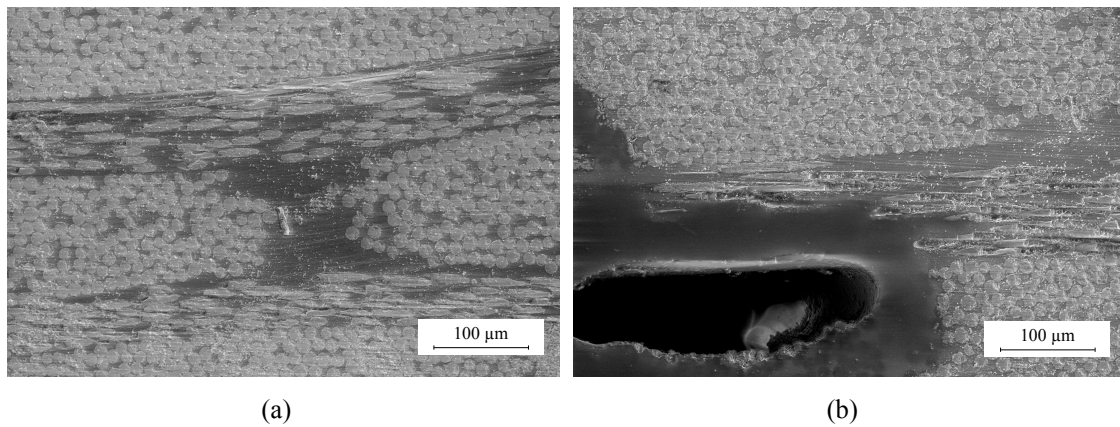


Figura 36. Micrografías obtenidas mediante SEM: (a) composite UP; (b) composite VEB.

5.1.4. Caracterización mecánica de los perfiles fabricados

5.1.4.1. Resistencia a la cizalla interlaminar

En la Figura 37a se muestran los resultados de resistencia a la cizalla interlaminar (F^{sbs}). Por otro lado, en la Figura 37b, se muestra un ejemplo de rotura interlaminar. Se ha de remarcar que este tipo de rotura se ha observado en todas las muestras analizadas. Analizando los resultados, se puede comprobar que los tres composites presentan valores similares de resistencia a la cizalla interlaminar. Este tipo de ensayo es dependiente de la matriz y, por lo tanto, también de los posibles defectos que contenga el composite. El hecho de que el composite VEB, presente valores similares a las formulaciones de poliéster, pese a su alto contenido en vacíos, podría ser un indicativo de que podría presentar propiedades de resistencia interlaminar superiores si los vacíos se reducen.

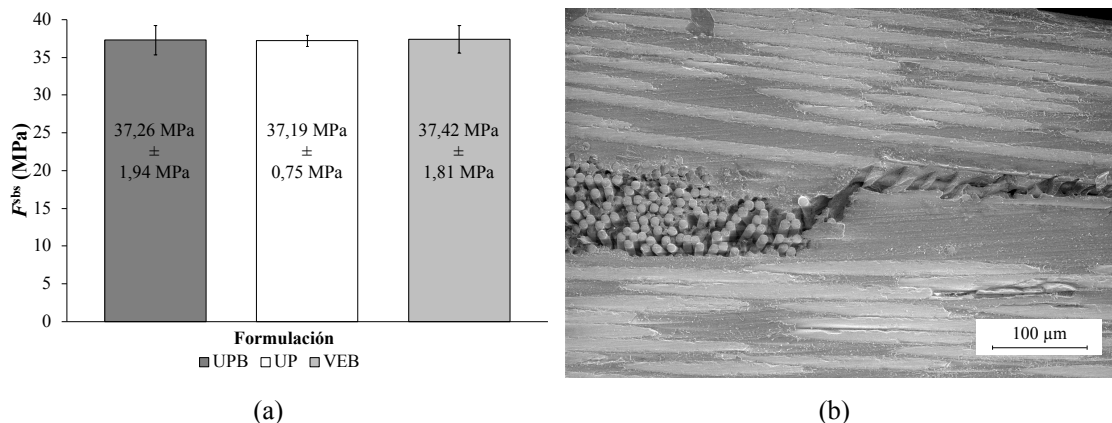


Figura 37. (a) Resultados del ensayo ILSS de las formulaciones UPB, UP y VEB; (b) ejemplo de rotura interlaminar.

5.1.4.2. *Propiedades a flexión*

En las Figura 38a y Figura 38b se muestran los resultados de resistencia y módulo a flexión, respectivamente. Se puede observar que las formulaciones de poliéster presentan valores mas altos de resistencia a la flexión que la formulación VEB, aproximadamente un 20 % mayores. Como el tipo de refuerzo, su configuración y las condiciones de fabricación son las mismas, se puede afirmar que las diferencias son debidas a la resina y a los posibles defectos en el composite. Con el objetivo de explicar dichas diferencias, se han obtenido las propiedades a flexión de ambas resinas mediante el software *CES Edupack 2018*. Comparando los resultados obtenidos con la resistencia a flexión de las resinas viniléster (141-163 MPa) y de las resinas poliéster (75-159 MPa), se puede decir que las diferencias obtenidas se podrían deber a la elevada cantidad de vacíos que presentan los perfiles fabricados con la formulación VEB.

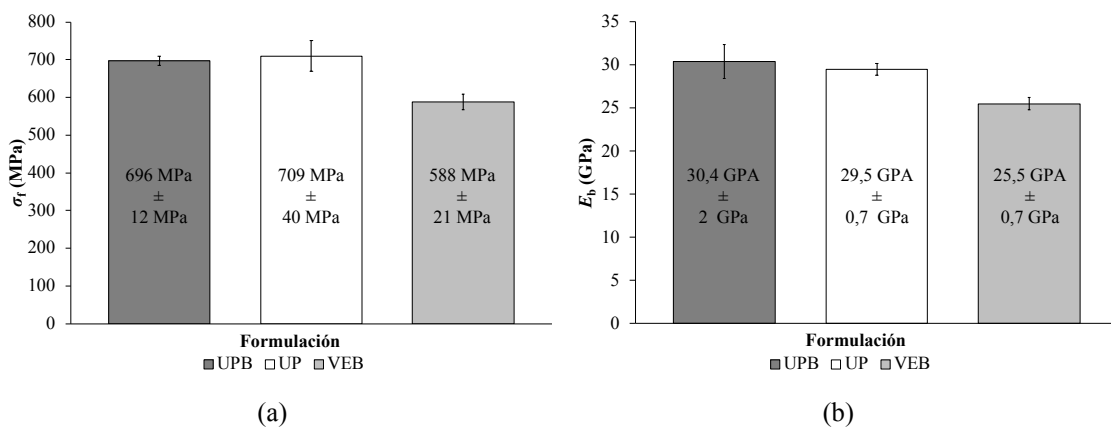


Figura 38. Resultados del ensayo a flexión de las formulaciones UPB, UP y VEB: (a) resistencia a flexión; (b) módulo a flexión.

5.1.4.3. *Propiedades de absorción de energía*

La Figura 39a, Figura 39b y Figura 39c muestran las curvas fuerza-desplazamiento de las muestras de UPB, UP y VEB, respectivamente. Se puede comprobar cómo todas las muestras han presentado gran repetitividad, así como un colapso progresivo y estable. Además, se han podido observar los tres mecanismos de deformación y fractura: la división axial entre frentes, que es dependiente de la geometría [115]; la propagación de la grieta axial a lo largo de todo el laminado en todas las configuraciones, la cual es dependiente de la matriz; y la rotura de fibras y la delaminación, donde la delaminación es dependiente de la resistencia interlaminar del composite, el refuerzo y su orientación [120].

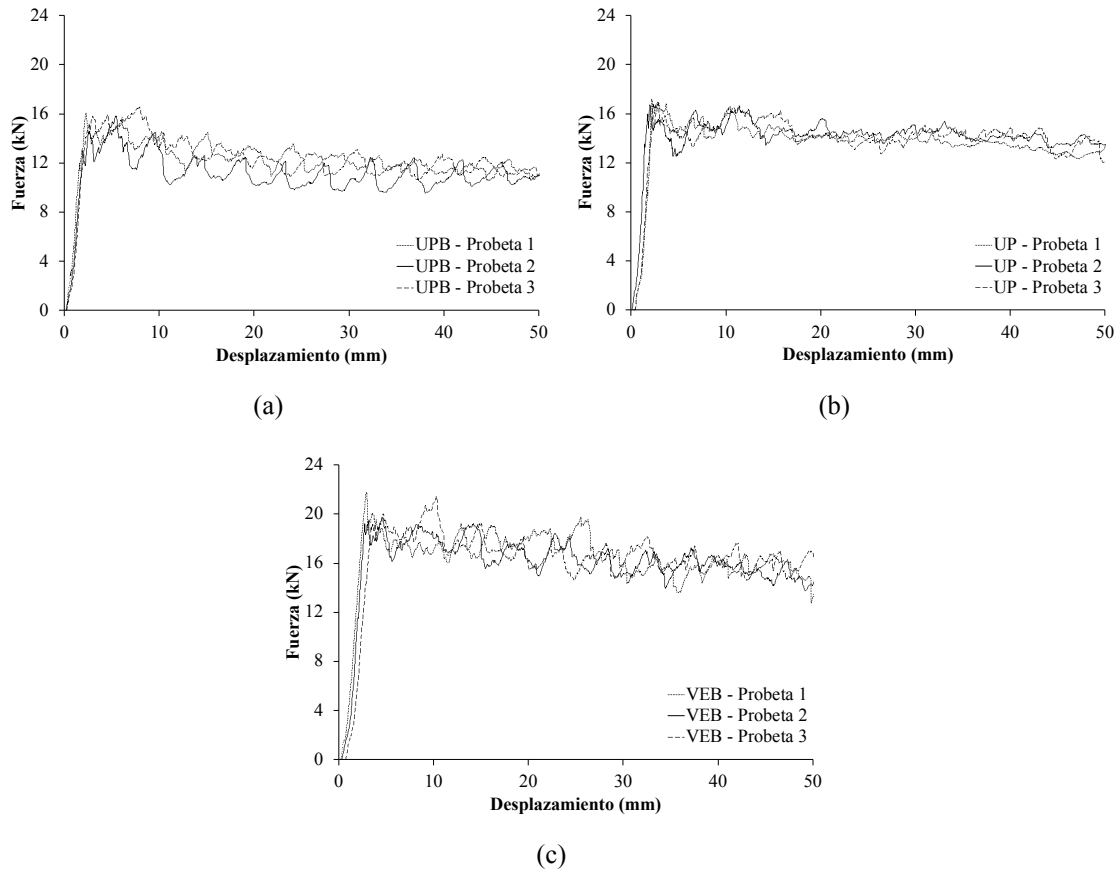


Figura 39. Curvas fuerza desplazamiento de los ensayos de compresión cuasi-estática: (a) UPB; (b) UP; (c) VEB.

Analizando los resultados que se muestran en la Tabla 6, se puede observar que UP y VEB, han obtenido mayores valores de SEA que UPB. Por otro lado, el composite VEB presenta aproximadamente un 18 % mayor valor de SEA que el composite UP, así como mayor fuerza pico, alrededor de un 24 % mayor. Sin embargo, en términos de eficiencia, el composite UP presenta valores superiores a los obtenidos con VEB, aproximadamente un 6 %.

Tabla 6. Resultados de los ensayos de compresión cuasi-estática de las formulaciones UPB, UP y VEB.

Formulaciones	SEA (kJ/kg)	P_{max} (kN)	P_{mean} (kN)	η_c (%)
UPB	$44,4 \pm 3,2$	$16,6 \pm 1,3$	$11,9 \pm 0,8$	72 ± 3
UP	$51,2 \pm 0,7$	$16,9 \pm 0,3$	$13,9 \pm 0,2$	82 ± 2
VEB	$60,4 \pm 3,0$	$21,0 \pm 1,1$	$16,3 \pm 0,8$	77 ± 2

Como la geometría de las muestras es la misma, las diferencias entre los composites fabricados con las resinas poliéster insaturadas y las viniléster no pueden atribuirse al mecanismo de división axial entre frentes. Por otro lado, el refuerzo y la orientación son los mismos en los tres composites. En consecuencia, las diferencias en lo referente a la rotura de fibras y la delaminación son debidas al efecto de la matriz. Consecuentemente, como el mecanismo de propagación de la grieta axial es dependiente de la matriz, se puede afirmar que las diferencias en las propiedades de absorción de energía, son debidas a las propiedades de la resina y a los posibles defectos en el composite, como pueden ser los vacíos. Por lo tanto, el hecho de que VEB presente mayores valores de SEA , a pesar de su alto contenido en vacíos, se debe a la mayor tenacidad a fractura de la resina viniléster (k_{IC}) [46]. Según los valores observados en el *software CES EduPack2018*, las resinas viniléster presentan un k_{IC} aproximadamente tres veces mayor que las resinas poliéster insaturadas, $4,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $1,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectivamente. Además, cabe destacar que, como se ha remarcado en los análisis anteriores, las propiedades de absorción de energía podrían aumentar si se redujera la cantidad de vacíos de los composites VEB.

Con todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir que, pese a su alto contenido en vacíos, la formulación VEB presenta unas propiedades mecánicas similares e incluso superiores a la formulación UPB y UP. Además, incrementando la cinética de curado de VEB se podría reducir el contenido en vacíos y por tanto mejorar sus propiedades mecánicas. En consecuencia, en el siguiente apartado se realiza una optimización de la formulación VEB con el objetivo de incrementar su cinética de curado.

5.2. OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN SELECCIONADA

Como se ha observado en el apartado anterior, la lenta cinética de curado de la formulación VEB podría estar enmascarando todo el potencial de la resina viniléster, debido al alto contenido en vacíos producidos por la expansión del perfil a la salida del molde. No obstante, esta suposición no ha sido demostrada. Es por ello, que en este apartado se pretende incrementar la cinética de curado de la formulación VEB, así como analizar el efecto de la cinética de curado sobre las propiedades físicas y mecánicas de los perfiles fabricados mediante pultrusión UV.

5.2.1. Procedimiento experimental

El incremento de la cinética de curado se ha llevado a cabo mediante la combinación de diferentes concentraciones de fotoiniciador en profundidad (BAPO) y en superficie (α -aminocetona). Posteriormente se ha realizado un análisis del efecto de dicha combinación sobre la cinética de curado. Para la realización de este análisis, se ha comparado la cinética de curado de la formulación optimizada y la formulación VEB mediante el modelo autocatalítico (ecuación 2.1), ya que ha sido probado como un modelo adecuado para el proceso de fotopolimerización [17,25,36].

Los parámetros del modelo autocatalítico se han obtenido midiendo la resistencia eléctrica de ambos composites durante todo el proceso de curado mediante el sensor DC. Además, se ha realizado un análisis óptico mediante espectrometría durante todo el proceso de curado UV. Por otro lado, el efecto de la cinética de curado sobre las propiedades físicas se ha medido analizando la cantidad de vacíos de la formulación optimizada y la formulación VEB. Del mismo modo, el efecto sobre las propiedades mecánicas se ha analizado mediante el análisis de las propiedades de resistencia a la cizalla interlaminar, de flexión y de absorción de energía de ambas formulaciones. Al igual que en el apartado anterior, las muestras analizadas han sido obtenidas de perfiles semi-hexagonales (Figura 32a) fabricados mediante pultrusión UV a una velocidad de 0,3 m/min y una única fuente de luz UV con una intensidad de 8 W/cm². Sin embargo, en lugar de realizar un postcurado a las muestras fabricadas para el análisis de propiedades mecánicas, éstas han sido analizadas mediante M-DSC para conocer el grado de curado final tras su fabricación.

5.2.2. Selección de la formulación optimizada

Con el objetivo de obtener una formulación de viniléster optimizada, se ha realizado un análisis mediante foto-DSC con diferentes combinaciones de sistema fotoiniciador. Mediante este ensayo se pretende seleccionar la combinación de fotoiniciadores que incremente en mayor medida la cinética de curado. El desglose de las diferentes formulaciones analizadas se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Resumen de las diferentes combinaciones de concentración de fotoiniciadores en las muestras analizadas.

Formulación	Porcentaje de fotoiniciadores (%)		
	BAPO	α -aminocetona	Total
VEB	0,40	1,2	1,60
VE	0,8	0,6	1,40
VE1	0,50	1,5	2,00
VE2	0,25	2,25	2,50
VE3	0,6	1,2	1,80

En la Figura 40 se muestra la velocidad de conversión frente a conversión de las diferentes combinaciones analizadas. Como se puede observar, la formulación VE presenta la velocidad de conversión más alta de todas las formulaciones analizadas. Por lo tanto, la formulación seleccionada para su caracterización es la VE.

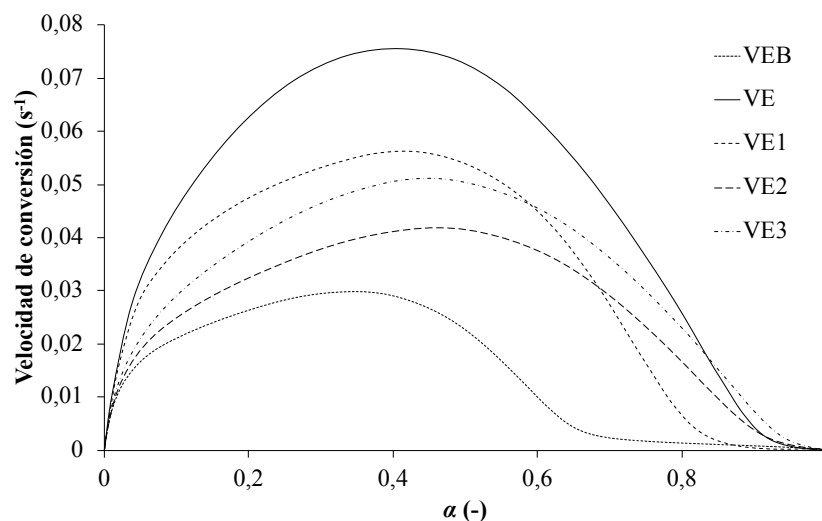


Figura 40. Comparación de la velocidad de conversión frente a conversión de las diferentes combinaciones analizadas.

5.2.3. Efecto del sistema fotoiniciador sobre la cinética de curado

Se ha observado cómo la modificación de la concentración de los diferentes fotoiniciadores ha supuesto un cambio en la cinética de curado de la resina viniléster. Por lo tanto, con el objetivo de analizar el efecto del sistema fotoiniciador sobre la cinética de curado, se han analizado las propiedades cinéticas de los composites VE y VEB bajo

condiciones de proceso reales. En la Figura 41a se muestra un ejemplo representativo de las mediciones obtenidas con el sensor DC, donde se perciben dos fases principales: la primera está relacionada con el proceso de curado UV, la cual se encuentra entre el encendido (►) y apagado (■) de la fuente de luz UV. Como se puede observar, la resistencia (R) incrementa hasta llegar a una asíntota. En ese punto, se puede afirmar que el composite ha alcanzado el máximo grado de curado. En esa misma fase, la temperatura (T) incrementa durante todo el proceso de exposición a la luz UV. La segunda fase está relacionada con el proceso de enfriado del composite. Esta fase se utiliza para desacoplar el efecto de la temperatura, dado que la resistividad está influenciada únicamente por el descenso de la temperatura [17]. La Figura 41b muestra la comparación entre la evolución de la resistencia durante el proceso de enfriado y el modelo de Arrhenius (ecuación 4.3) predicho de la muestra VEB para una intensidad de 4 W/cm^2 . El valor de a es aproximadamente $1,74 \times 10^{-13}$; y, u es aproximadamente 15×10^3 . Como los valores de a y u están relacionados con un composite completamente curado, los valores son independientes de la intensidad dentro de la variabilidad experimental.

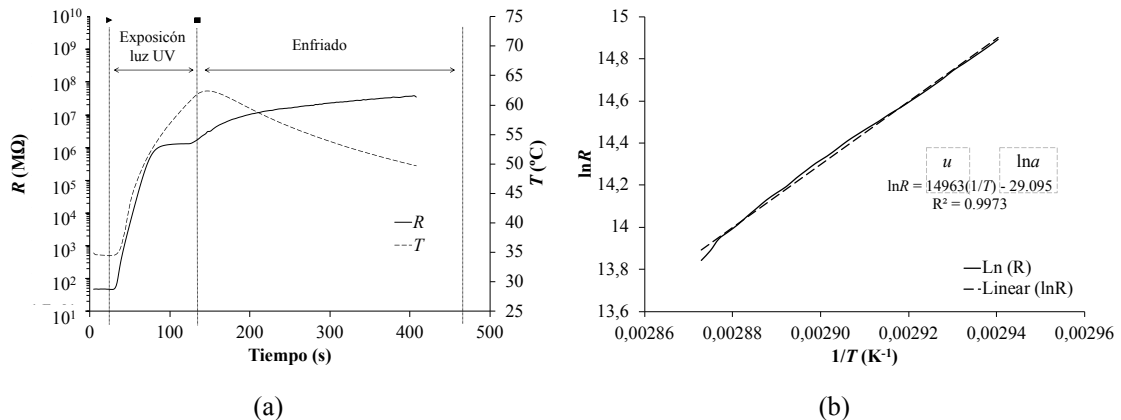


Figura 41. (a) Ejemplo de las mediciones obtenidas mediante el análisis de resistencia eléctrica; (b) comparación entre la evolución de la resistencia eléctrica durante el proceso de enfriado y la predicción mediante el modelo de Arrhenius para una intensidad de 4 W/cm^2 de la formulación VEB.

Por otro lado, en la Figura 42 se muestra uno de los resultados obtenidos mediante el análisis M-DSC de la muestra VEB. El área debajo del pico en T_{peak} está relacionada con la resina no curada (ΔH_B), por lo que este valor es útil para determinar el grado de curado del composite tras la exposición a la luz UV.

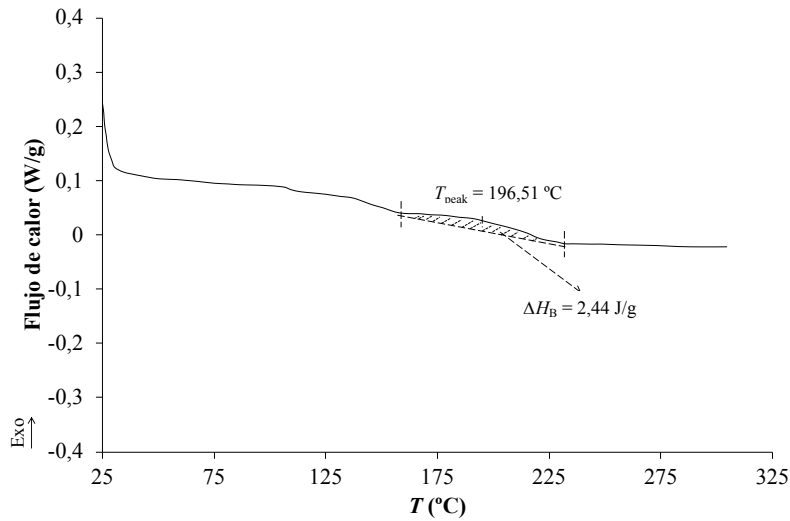


Figura 42. Ejemplo de las mediciones obtenidas mediante el análisis M-DSC.

Finalmente, ambas formulaciones se han caracterizado mediante foto-DSC para obtener el valor de entalpía de la resina totalmente curada (ΔH_A). Como ambas formulaciones están formuladas con la misma resina, el valor de entalpía es el mismo (194,2 J/g). En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos mediante foto-DSC y M-DSC. El grado de curado final (α_{final}) de todas las muestras es similar, alrededor del 99 %, con la excepción de la muestra de la formulación VEB fabricada con una intensidad de 2 W/cm², que presenta aproximadamente un 97 %.

Tabla 8. Resultados del análisis foto-DSC y el análisis M-DSC.

Formulación	Intensidad (W/cm ²)	ΔH_A (J/g)	ΔH_B (J/g)	α_{final} (%)
VEB	1	194,2	0,4915	99,4
	2		2,4430	97,0
	3		0,0436	100,0
	4		0,1928	99,8
VE	1	194,2	0,4652	99,4
	2		0,2332	99,7
	3		0,3037	99,6
	4		0,0089	100,0

Una vez obtenidos los valores experimentales, se pueden calcular los parámetros principales del modelo autocatalítico presentado en la ecuación 2.1. Como se puede observar en la Figura 43a, los valores del exponente autocatalítico m y el orden de reacción n de ambas formulaciones es similar, cerca de 0,46 y 1,11 respectivamente. En el rango estudiado, las diferencias en la concentración de fotoiniciador no afectan al orden de reacción general ($m + n$). La Figura 43b muestra la evolución de la constante de velocidad k con la intensidad de ambas formulaciones. Se puede percibir que k aumenta con la intensidad, además, se puede observar que los valores de VE son mayores en todo el rango de intensidades estudiado. Los valores de β para VEB (0,277) y VE (0,288), se encuentran por debajo de 0,5. Por lo tanto, se puede aceptar que el mecanismo de terminación predominante de la reacción es radical primaria para ambas formulaciones [17,36]. Las principales diferencias se encuentran en el valor de la constante k_0 , siendo 0,0604 para la formulación VE y 0,0488 para la formulación VEB. Consecuentemente, se puede afirmar que el empleo de mayor cantidad de BAPO y menor cantidad de α -aminocetona ha implicado un incremento de la velocidad de conversión UV.

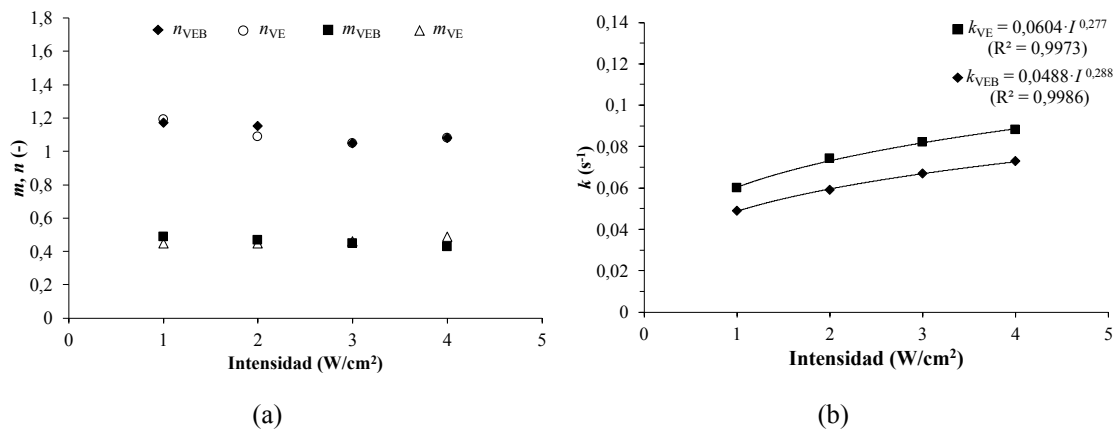


Figura 43. Resultados de los parámetros del modelo autocatalítico: (a) exponente autocatalítico m y orden de reacción n ; (b) constante de velocidad k .

Este hecho se puede clarificar mediante los resultados obtenidos de la caracterización óptica mostrados en la Figura 44a, donde se presenta la evolución de la intensidad transmitida (I_T) con respecto al tiempo. Se puede observar cómo la velocidad con la que se transmite la intensidad por el composite VE es mayor, hecho representado por la pendiente de la curva. Por otro lado, la intensidad final transmitida de VE es aproximadamente tres veces mayor que la de VEB, lo que se puede atribuir al efecto de amarillamiento observado en el composite VEB mostrado en la Figura 44. Estos

resultados se deben a que el fotoiniciador BAPO proporciona un buen curado en profundidad, en gran parte debido al efecto *photobleaching*, que permite a la luz UV penetrar a través del espesor [75]; mientras que el fotoiniciador α -aminocetona reduce la penetración a través del espesor de la luz UV, porque ésta es absorbida cerca de la superficie. No obstante, el empleo de fotoiniciadores como el α -aminocetona son necesarios para curar la superficie del composite, ya que el fotoiniciador BAPO es muy sensible a la inhibición con el oxígeno [31]. Por lo tanto, se debe alcanzar un compromiso entre los niveles de concentración de ambos fotoiniciadores para cada aplicación.

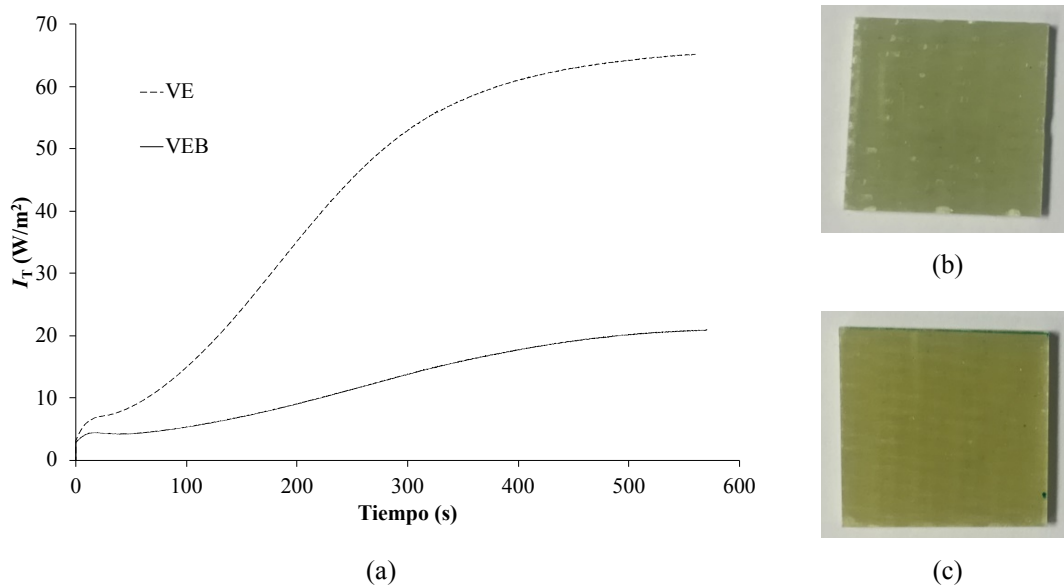


Figura 44. Resultados del análisis óptico: (a) intensidad transmitida con respecto al tiempo; (b) detalle del color de VE; (c) detalle del color de VEB.

La Figura 45 presenta la evolución en función del tiempo de los valores de conversión experimentales y predichos a diferentes intensidades para ambas formulaciones. Como se puede observar, el modelo autocatalítico predice con precisión los datos experimentales obtenidos del análisis del proceso de curado mediante el sensor DC. Analizando las curvas a diferentes intensidades, y teniendo en consideración que todas las muestras presentan un grado de curado final similar, se puede afirmar que la formulación VE presenta una cinética de curado más rápida que la formulación VEB. Del mismo modo, se puede notar que cuando la intensidad de la fuente UV se incrementa, el composite necesita menos tiempo para alcanzar el grado de curado final. Por lo tanto, se puede afirmar que las diferencias observadas en la constante de velocidad k , pueden asociarse a una cinética de curado más rápida.

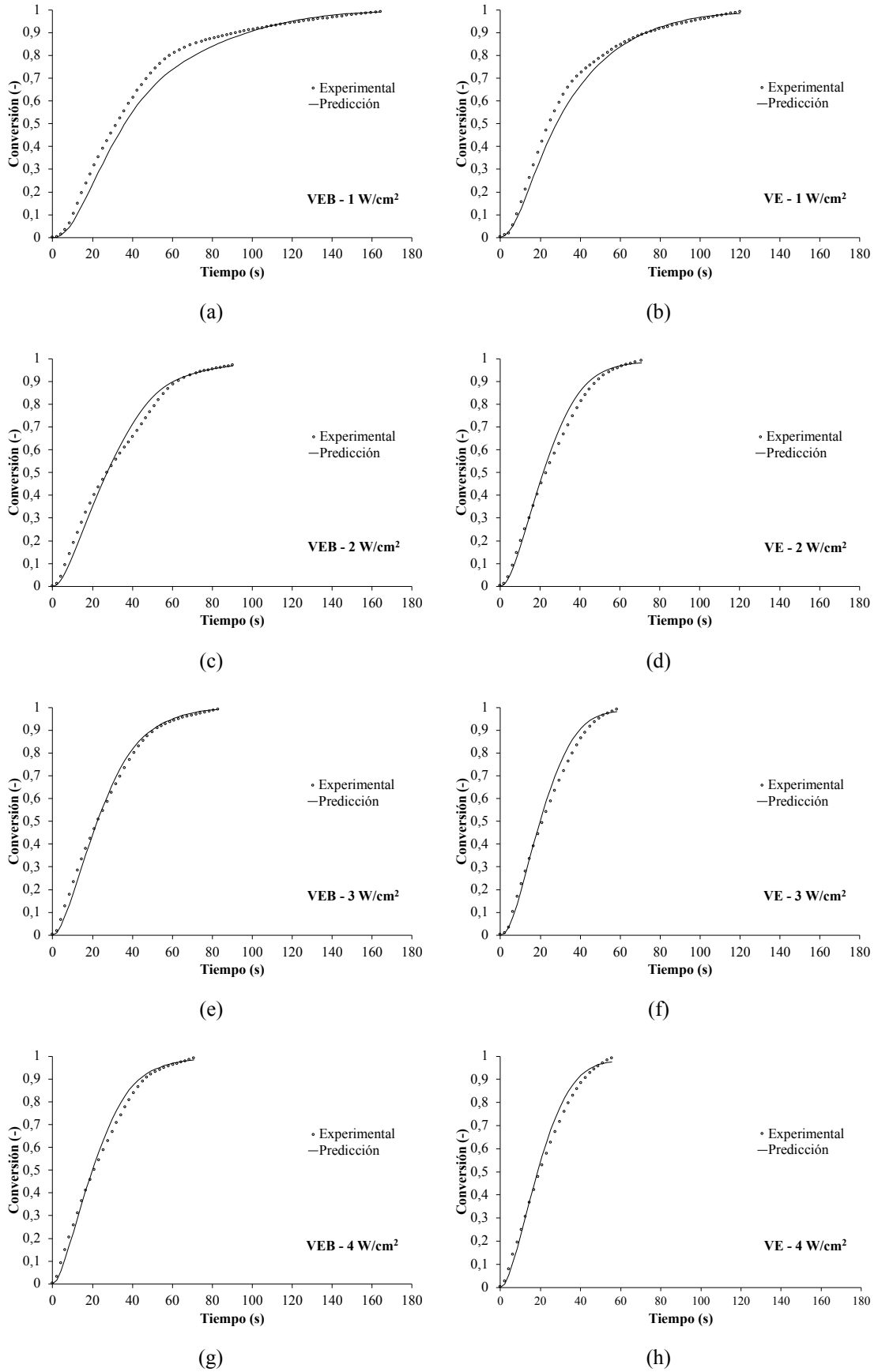


Figura 45. Curvas experimentales y predichas de conversión frente a tiempo: (a) VEB 1 W/cm²; (b) VE 1 W/cm²; (c) VEB 2 W/cm²; (d) VE 2 W/cm²; (e) VEB 3 W/cm²; (f) VE 3 W/cm²; (g) VEB 4 W/cm²; (h) VE 4 W/cm².

5.2.4. Efecto de la cinética de curado sobre las propiedades físicas

Con el objetivo de analizar el efecto de la cinética de curado sobre la calidad física de los composites fabricados mediante pultrusión UV, se han analizado sus propiedades físicas. En la Figura 46 se presenta el contenido en volumen de resina, fibra y vacíos del composite VEB y VE. Analizando los resultados, se puede observar que se ha producido una reducción significativa del contenido en vacíos con respecto a la formulación VEB, aproximadamente un 92 %. En consecuencia, aún cuando la densidad de la resina ($1,16 \text{ g/cm}^3$) y la cantidad de capas de fibra de vidrio son las mismas, la presencia de vacíos implica que la densidad del composite sea diferente, $1,79 \text{ g/cm}^3$ en el caso de VEB y $1,9 \text{ g/cm}^3$ para VE. Analizando el espesor del composite VE, se puede comprobar que la expansión con respecto al espesor esperado se ha reducido de un 10 % a un 1 % aproximadamente.

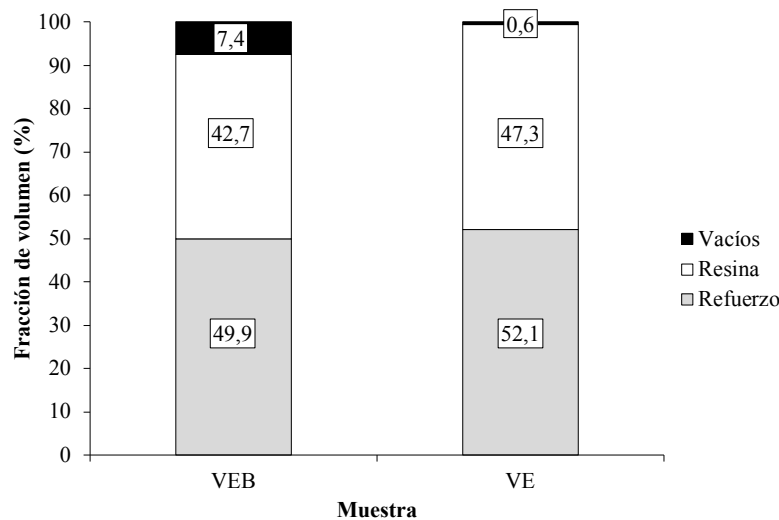


Figura 46. Resultados obtenidos del análisis de propiedades físicas.

La Figura 47 muestra unas micrografías representativas obtenidas de la parte central de los perfiles semi-hexagonales mediante el análisis SEM. Como ya se observó en el apartado anterior, la formulación VEB (Figura 47a) presenta una gran cantidad de vacíos en las zonas ricas en resina. Además, se puede comprobar como la formulación VE (Figura 47b) ha reducido la distancia entre mechas en dichas áreas, lo que unido a la menor cantidad de vacíos demuestra que se ha reducido la expansión a la salida del molde.

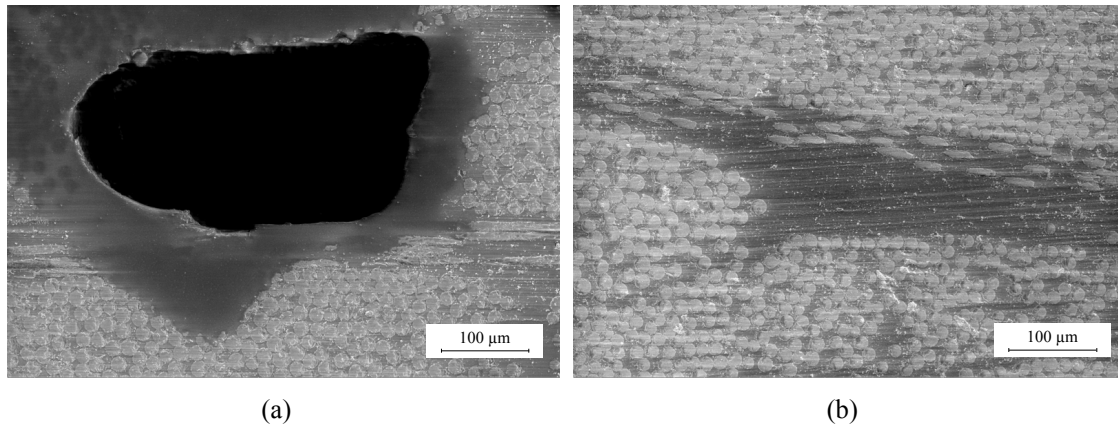


Figura 47. Micrografías obtenidas mediante SEM: (a) composite VEB; (b) composite VE.

5.2.5. Efecto de la cinética de curado sobre las propiedades mecánicas

5.2.5.1. Resistencia a la cizalla interlaminar

En la Figura 48a se muestran los resultados de resistencia en viga corta (F^{sbs}) obtenidos en los ensayos ILSS. Se puede observar que el composite VE presenta una resistencia interlaminar aproximadamente un 25 % mayor que el composite VEB. Se debe remarcar que con el objetivo de asegurar que el modo de fallo es interlaminar, todas las muestras ensayadas han sido analizadas mediante SEM. La Figura 48b muestra un ejemplo representativo de una rotura interlaminar encontrada en todas las muestras. Además, los perfiles fabricados mediante pultrusión UV han sido analizado mediante M-DSC con el objetivo de analizar su grado de curado final. Los resultados muestran que los perfiles fabricados con ambas formulaciones presentan un grado de curado final similar, alrededor del 99 %. Este hecho, unido a que la resina y las condiciones de fabricación son las mismas, implican que las diferencias puedan ser atribuidas al alto contenido en vacíos de los composites fabricados con la formulación VEB. De hecho, Tena *et al.* [16] demostraron que los vacíos reducen la resistencia a la cizalla interlaminar, ya que actúan como iniciadores de las grietas interlaminares. Por lo tanto, se puede concluir que el incremento de la cinética de curado ha conducido a un aumento de las propiedades interlaminares de los composites fabricados mediante pultrusión UV.

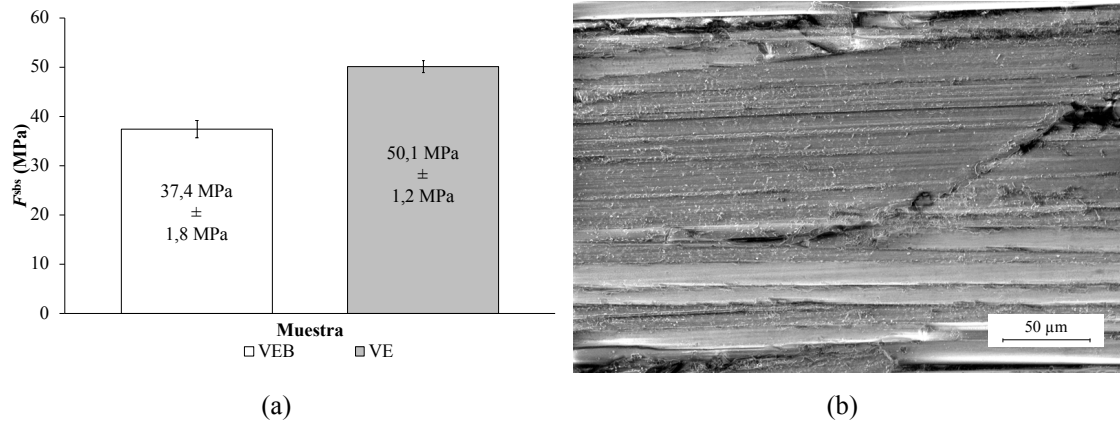


Figura 48. (a) Resultados obtenidos del ensayo ILSS; (b) micrografía del modo de fallo interlaminar.

5.2.5.2. Propiedades a flexión

En la Figura 49a y Figura 49b se muestran los resultados de resistencia a flexión y módulo a flexión determinados mediante el ensayo de flexión tres puntos, respectivamente. Analizando los resultados, se puede observar cómo el composite VE presenta una resistencia a flexión aproximadamente un 30 % más elevada que el composite VEB. Del mismo modo, el módulo a flexión es alrededor de un 4 % mayor que en el composite VEB. Como se ha comentado anteriormente, ambos composites presentan un grado de curado final similar y las condiciones de fabricación son las mismas. Por lo que las diferencias pueden atribuirse al elevado contenido en vacíos de los perfiles fabricados mediante la formulación VEB. Por lo tanto, al igual que en los resultados de ILSS, el incremento de la cinética de curado de la formulación VEB ha aumentado las propiedades a flexión de los perfiles fabricados mediante pultrusión UV.

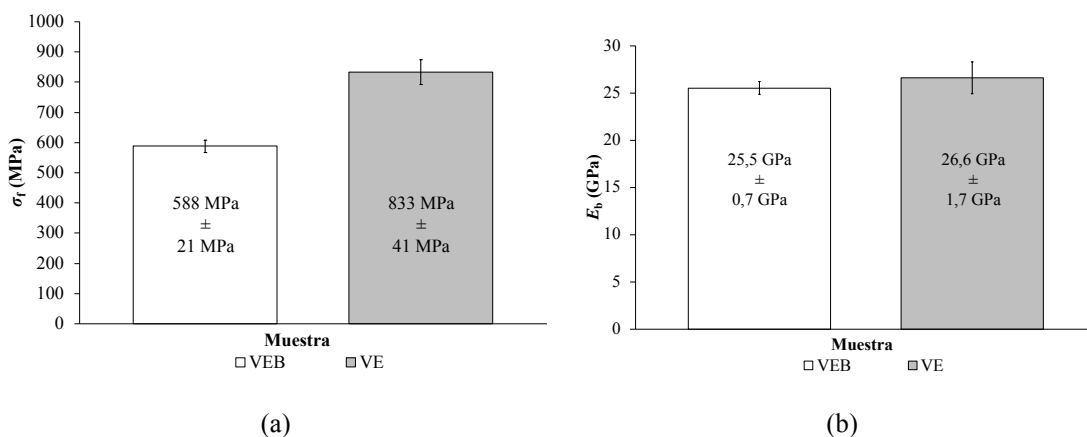


Figura 49. Resultados del ensayo de flexión tres puntos: (a) resistencia a flexión; (b) módulo a flexión.

5.2.5.3. Propiedades de absorción de energía

La Figura 50 muestra las curvas de fuerza-desplazamiento de una muestra representativa de cada formulación. Es importante mencionar que todas las muestras han presentado un colapso progresivo y estable durante el ensayo. Además, se han observado los tres mecanismos de deformación y fractura: la división axial entre capas, la rotura de fibras, la delaminación y la propagación de la grieta axial a lo largo del centro del laminado.

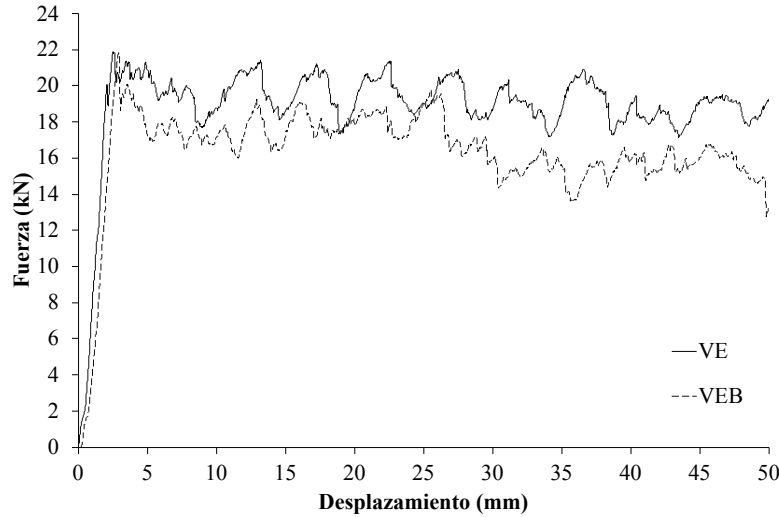


Figura 50. Comparación curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión cuasi-estática.

En la Tabla 9 se muestran los resultados del ensayo de compresión cuasi-estática, donde se puede observar que el composite VE presenta aproximadamente un 8 % mayor valor de SEA que el composite VEB. Sin embargo, analizando los resultados en profundidad, se puede comprobar cómo el pico máximo (P_{peak}) de ambas muestras se encuentra en valores similares. Las diferencias se presentan en la eficiencia de colapso η_c , aproximadamente un 10 % mayor en VE, que es una consecuencia de la menor fuerza media (P_{mean}) del composite VEB. Por lo tanto, esto indica que la presencia de vacíos en los perfiles fabricados mediante la formulación VEB, ha facilitado la propagación de la grieta axial durante el colapso, y en consecuencia la fuerza media se ha reducido.

Tabla 9. Resultados del ensayo de compresión cuasi-estática.

Formulaciones	SEA (kJ/kg)	P_{peak} (kN)	P_{mean} (kN)	η_c (%)
VEB	$60,4 \pm 3,0$	$21,0 \pm 1,1$	$16,3 \pm 0,2$	77 ± 2
VE	$65,7 \pm 0,9$	$21,9 \pm 0,2$	$18,6 \pm 0,2$	85 ± 1

A través de todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir que la formulación VEB ha sido optimizada para su empleo en pultrusión UV y, por lo tanto, se utilizará la formulación VE en los trabajos posteriores a este apartado.

5.3. ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD DEL EMPLEO DE ALÚMINA TRI-HIDRATA EN COMPOSITES DE VINILÉSTER CURADOS MEDIANTE RADIACIÓN UV.

En este apartado se aborda la viabilidad de la fabricación mediante pultrusión UV de perfiles de composite con propiedades de resistencia al fuego. Para ello, se ha realizado un análisis preliminar enfocado en la incorporación de alúmina tri-hidratada (ATH) a la formulación de viniléster optimizada en el apartado anterior (VE).

5.3.1. Procedimiento experimental

Para la realización de este análisis, se han añadido diferentes concentraciones de ATH a la formulación VE: 0 phr, 10 phr, 20 phr, 30 phr y 40 phr de ATH. Se ha estudiado el efecto de las diferentes concentraciones de ATH sobre la viscosidad de la formulación. Además, se ha realizado un análisis del efecto de la concentración de ATH sobre las propiedades ópticas, cinéticas y de resistencia a la cizalla interlaminar de los composites de viniléster curados mediante radiación UV. Todas las muestras analizadas se han fabricado mediante contacto a mano y con una única fuente de luz UV a 8 W/cm^2 . El espesor de las muestras ha sido de 2 mm, el cual se ha asegurado mediante placas calibradas.

5.3.2. Caracterización reológica

Con el objetivo de determinar la viabilidad de cada formulación para la fabricación mediante pultrusión UV, resulta imprescindible evaluar el incremento de viscosidad en función del contenido en ATH. La Figura 51 presenta la evolución de la viscosidad con el contenido de ATH. Se ha medido un incremento de viscosidad a temperatura ambiente desde $1500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (0 phr de ATH) hasta $2500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (40 phr). Basando los resultados en el trabajo llevado a cabo por Meyer *et al.* [6], se puede afirmar que todas las formulaciones se encuentran en el rango viable para su empleo en pultrusión (se recomienda un máximo de $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ dependiendo del tipo de refuerzo). No obstante, se ha de remarcar que la formulación con 40 phr de ATH se encuentra muy cercana a este

límite de viscosidad, por lo que se descarta el empleo de formulaciones que presenten cantidades superiores a esta formulación.

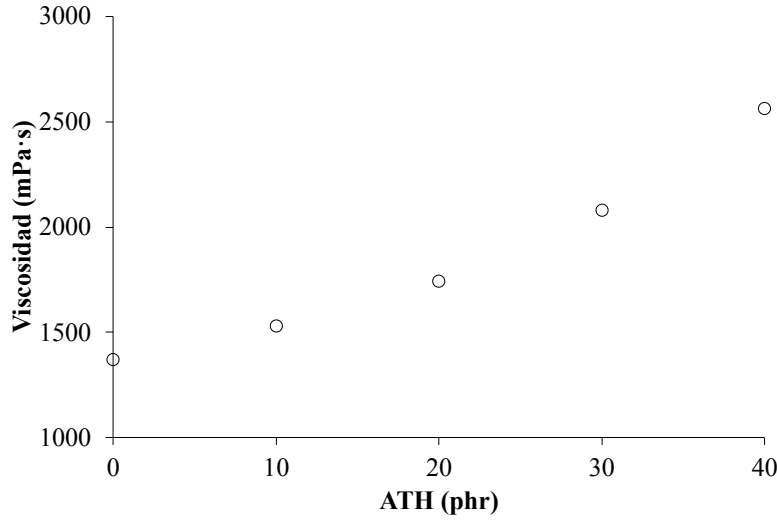


Figura 51. Evolución de la viscosidad en función del contenido de ATH.

5.3.3. Caracterización óptica

La Figura 52a muestra la evolución de la intensidad transmitida a través de las diferentes muestras analizadas durante el proceso de curado UV. Se puede notar que las muestras cargadas entre 10 phr y 30 phr de ATH, presentan una reducción de aproximadamente un 20 % en la intensidad transmitida. En el caso de 40 phr de ATH, la reducción se incrementa hasta un 35 %. Por otro lado, la Figura 52b, Figura 52c y Figura 52d presentan el espectro de la intensidad transmitida en todas las muestras a los 10 s, 30 s y 150 s de exposición a la luz UV, todas ellas comparadas con la intensidad incidente (I_0). En estas figuras, se puede observar cómo al inicio del proceso de curado UV (Figura 52b y Figura 52c) todos los espectros de intensidad transmitida presentan una forma similar, sin presencia de intensidad en las longitudes de onda donde el fotoiniciador presenta mayor absorción (este hecho se estudia con mayor profundidad en el Capítulo 6). No obstante, se puede comprobar cómo el espectro de intensidad transmitida de la formulación base (0 phr de ATH) es mayor que los espectros de las muestras con ATH. Al final del proceso de curado (Figura 52d), la forma del espectro de intensidad transmitida está menos influenciada por la absorción del fotoiniciador y únicamente se ve reducido por la presencia de ATH. Por lo tanto, se puede concluir que las propiedades ópticas del composite se ven negativamente afectadas por la incorporación de ATH a la formulación,

debido a la absorción de la luz por parte de las partículas de ATH, siendo más acusada a partir de 40 phr de ATH.

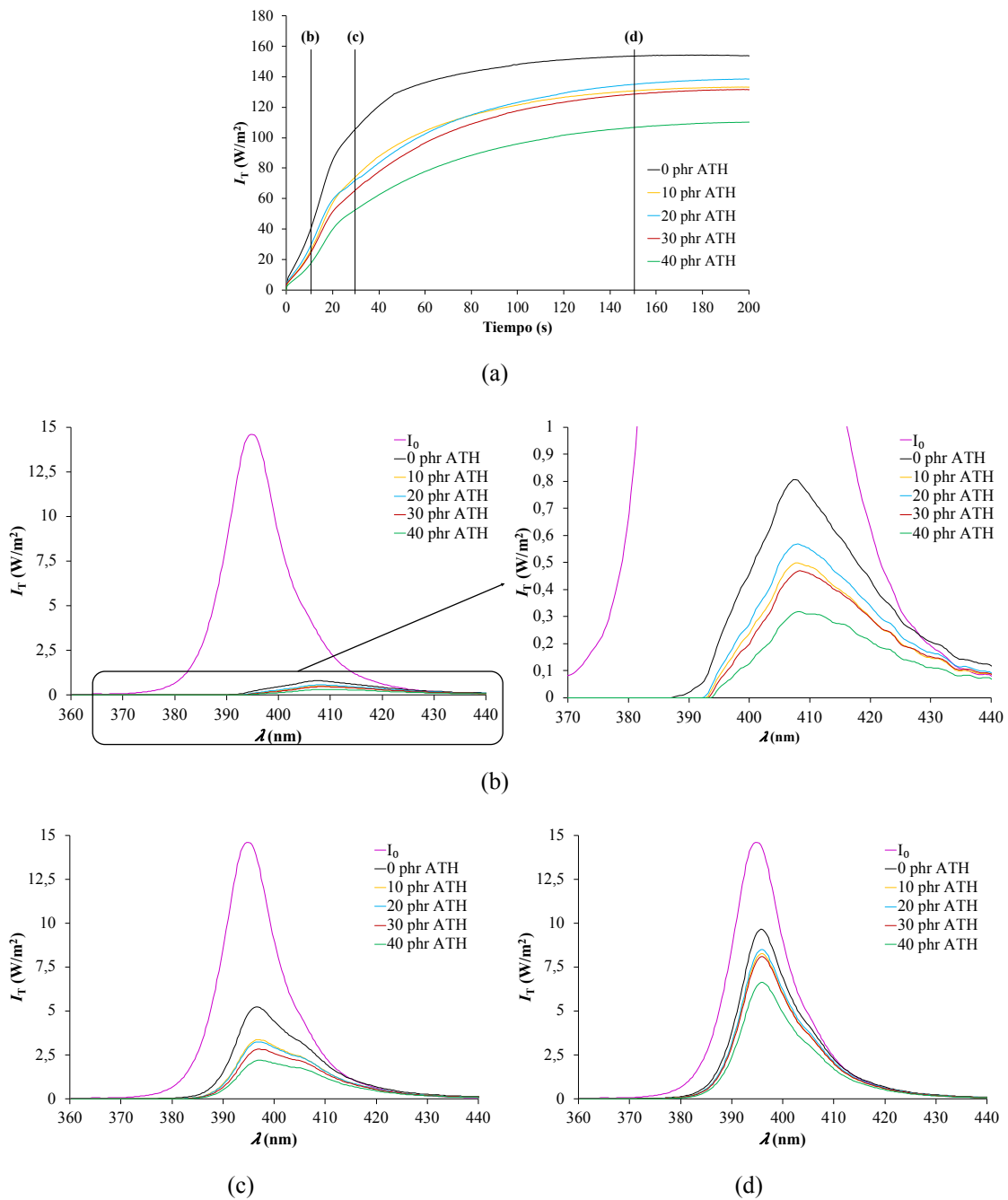


Figura 52. (a) Evolución de la intensidad transmitida para diferentes phr de ATH durante el proceso de curado UV; espectro de la intensidad transmitida en todas las muestras a (b) 10 s; (c) 30 s; (d) 150 s de exposición a la luz UV comparadas con la intensidad incidente.

5.3.4. Caracterización de la cinética de curado

En la Figura 53 se muestran los resultados de grado de curado con respecto al tiempo, obtenidos mediante las medidas de resistencia eléctrica del composite durante el proceso de curado. Analizando las curvas, se puede observar cómo todas las muestras presentan

aproximadamente la misma evolución de conversión (Figura 53a) y velocidad de conversión (Figura 53b) con respecto al tiempo de exposición a la luz UV. Por lo tanto, se puede afirmar que, aunque la intensidad transmitida a través del composite se ve reducida por la presencia de ATH, la cinética de curado no se ve afectada negativamente.

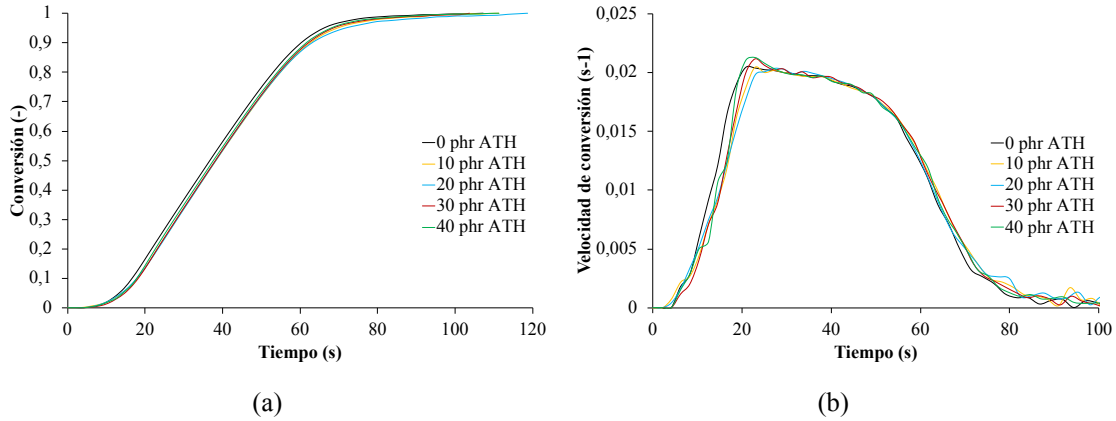


Figura 53. Cinética de curado en función del contenido en ATH: (a) conversión frente a tiempo; (b) velocidad de conversión frente a tiempo.

La Figura 54 muestra las medidas de temperatura obtenidas de la parte superior y central del espesor del composite, registradas durante todo el proceso de curado UV. Todas las curvas presentan el mismo patrón: al inicio del curado se observa un incremento rápido de temperatura hasta un pico máximo, el cual es más notable en el centro del espesor. Una vez se ha dado este pico máximo de temperatura, la curva tiende a una velocidad de calentamiento menor, que corresponde con la temperatura aportada por la fuente de luz UV. Se puede observar un claro incremento del pico máximo de temperatura a medida que se aumenta el contenido de ATH, de aproximadamente 20 °C si se comparan las medidas obtenidas en el punto medio del espesor de la formulación base (Figura 54a) y de la formulación con 40 phr de ATH (Figura 54e); y un incremento de alrededor de 15 °C en la superficie (con las mismas condiciones de curado). Combinando estos resultados con los observados anteriormente en el análisis de la cinética de curado, se puede apreciar cómo el pico máximo de temperatura ocurre en el mismo instante que el pico de velocidad de conversión máxima (Figura 53b), el cual se puede atribuir al pico de exotermia de la reacción. Por lo tanto, se puede afirmar que, aunque la intensidad transmitida se ve reducida por la presencia de ATH, el grado de curado no se ve afectado debido al aumento de temperatura del composite, que ayuda a incrementar la cinética de curado de la resina.

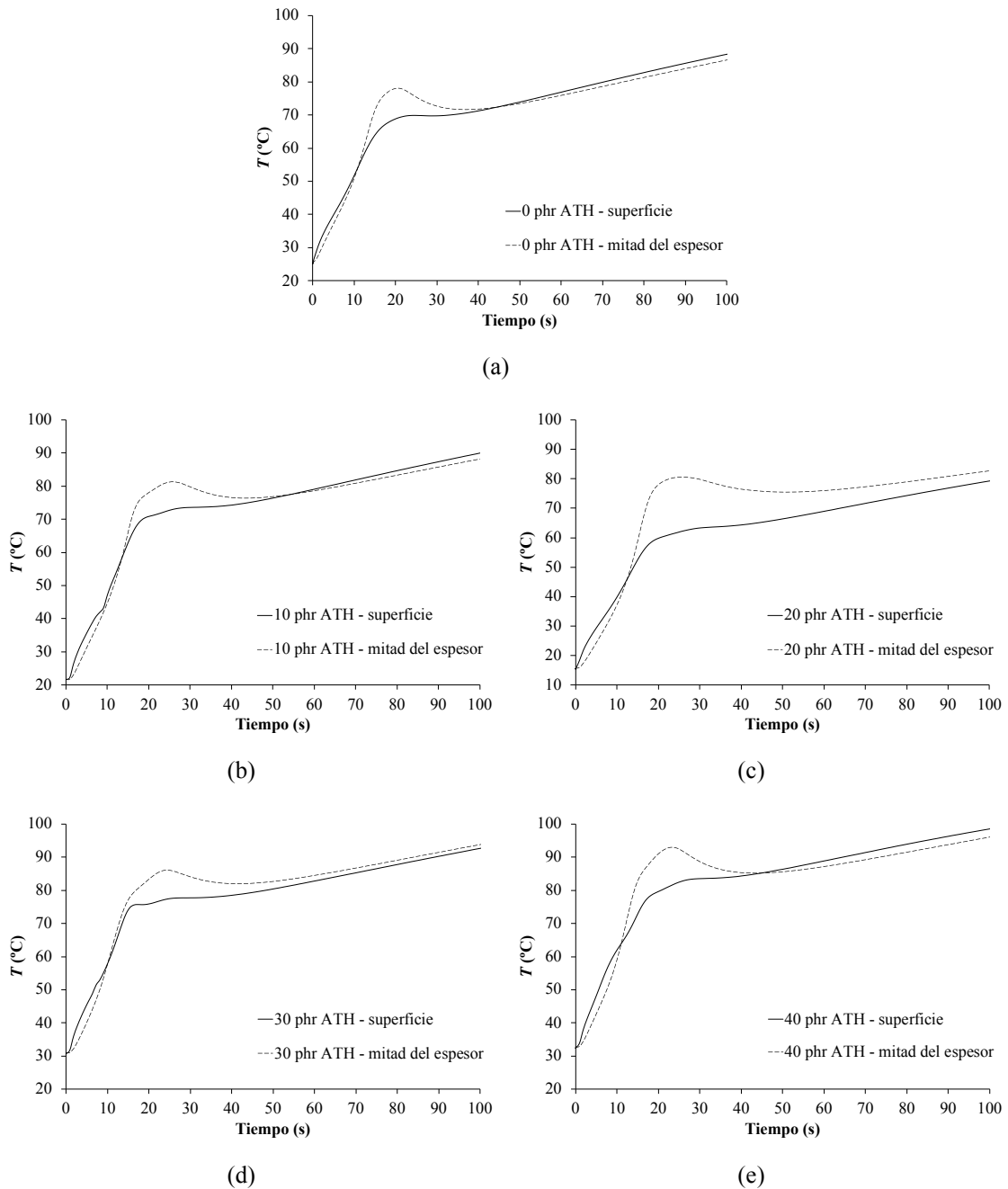


Figura 54. Evolución de la temperatura en la superficie y en la mitad del espesor durante el proceso de curado UV: (a) 0 phr de ATH; (b) 10 phr de ATH; (c) 20 phr de ATH; (d) 40 phr de ATH.

5.3.5. Caracterización de la resistencia a la cizalla interlaminar

Como se puede observar en la Figura 55a, no se han observado diferencias significativas en las propiedades de resistencia a la cizalla interlaminar con respecto a la formulación base sin ATH. Por lo tanto, se puede concluir que en el rango de concentración de ATH estudiado, la incorporación de ATH no reduce las propiedades interlaminares. De hecho, en el estudio llevado a cabo por Malik *et al.* [53] se demuestra que la incorporación de ATH a un composite formulado con otros aditivos ignifugantes, mejora su resistencia

interlaminar. Por otro lado, con el objetivo de asegurar que todas las muestras presenten una rotura interlaminar, todas ellas se han observado mediante SEM (Figura 55b). Además, analizando esta figura, se puede comprobar que la dispersión de las partículas de alúmina se ha realizado de manera homogénea.

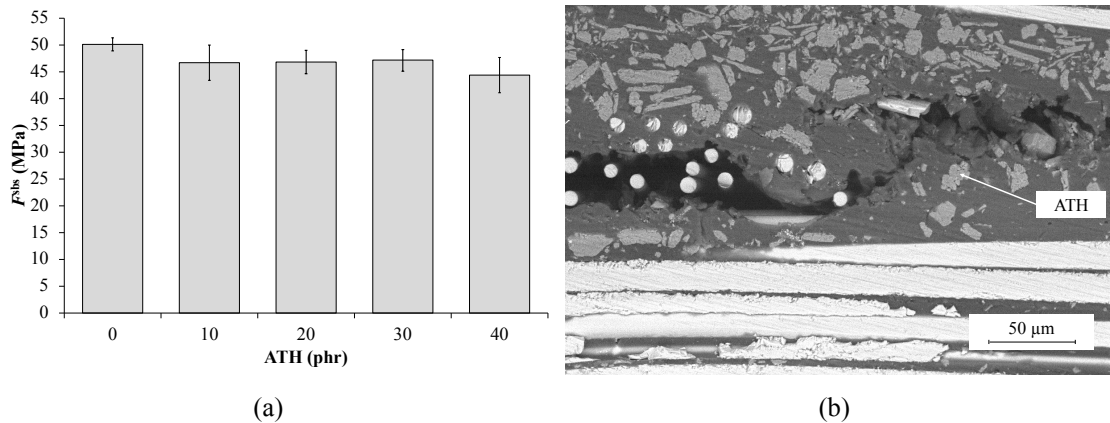


Figura 55. (a) Resultados del ensayo ILSS para diferentes concentraciones de ATH; (b) ejemplo de rotura interlaminar y detalle de la distribución de ATH.

5.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha abordado el desarrollo de nuevas formulaciones fotocurables para su empleo en la pultrusión UV. Las principales conclusiones se han dividido en los diferentes apartados que componen este capítulo: selección de la formulación fotocurable, optimización de la formulación fotocurable y análisis de la viabilidad del empleo de alúmina tri-hidratada en composites de viniléster curados mediante radiación UV. Finalmente, se presentan los objetivos alcanzados a través de este capítulo.

5.4.1. Conclusiones de la selección de la formulación fotocurable

En este apartado se ha llevado a cabo una caracterización de las propiedades cinéticas, físicas y mecánicas de dos nuevas formulaciones fotocurables, una nueva formulación de poliéster insaturado (UP) y una formulación de viniléster (VEB). El objetivo principal ha sido analizar bajo dos criterios de selección principales (procesabilidad y propiedades mecánicas) la posibilidad de sustituir a la formulación de poliéster insaturado utilizada hasta la fecha (UPB). A continuación, se presentan las conclusiones principales obtenidas:

- La formulación UP supera con creces el primer criterio de selección, ya que presenta una cinética de curado más rápida que la formulación UPB, lo que ha

supuesto una reducción del contenido en vacíos de los perfiles fabricados (de 1,6 % a 0,9 %). La cinética de curado de VEB, en cambio, no es lo suficientemente rápida para evitar la expansión del perfil a la salida del molde y, por lo tanto, presenta una cantidad de vacíos elevada (7,4 %).

- Tanto UP como VEB presentan propiedades mecánicas similares o más elevadas que la formulación UPB, por lo que las dos formulaciones superan el segundo criterio de selección. No obstante, se ha de remarcar que pese al alto contenido en vacíos de la formulación VEB, ésta presenta valores superiores de absorción de energía y valores similares de resistencia a la cizalla interlaminar.

Por lo tanto, se observó que, pese a su elevado contenido en vacíos, la formulación VEB presentaba un gran potencial para su empleo en la pultrusión UV. Además, el incremento de la cinética de curado podría reducir el contenido en vacíos de los perfiles fabricados con la formulación VEB y, en consecuencia, mejorar sus propiedades mecánicas. Es por ello que, la formulación VEB fue la formulación seleccionada para su optimización.

5.4.2. Conclusiones de la optimización de la formulación fotocurable

En este apartado se ha incrementado la cinética de curado de la formulación VEB modificando el contenido de los fotoiniciadores en profundidad y en superficie. Se ha analizado el efecto de dicha modificación sobre la cinética de curado. Finalmente, se ha analizado el efecto de las propiedades cinéticas sobre las propiedades físicas y mecánicas de los composites fabricados mediante pultrusión UV. Las conclusiones principales se muestran a continuación:

- El modelo autocatalítico es sensible a las variaciones en la formulación. En el rango de intensidades estudiadas, la constante de velocidad k del composite VE es mayor, y en consecuencia presenta una cinética de curado más rápida. El incremento del contenido del fotoiniciador BAPO combinado con la reducción del fotoiniciador α -aminocetona, ha conducido a un aumento de la cinética de curado, debido al aumento de la velocidad con la que la intensidad cruza el espesor del composite. La concentración óptima de ambos fotoiniciadores puede variar dependiendo del espesor del perfil. Sin embargo, se ha demostrado que una combinación inapropiada de BAPO – α -aminocetona reduce la intensidad transmitida a través del espesor, reduciendo el espesor máximo alcanzable. Por lo tanto, con el objetivo de obtener la formulación más optimizada para la

fabricación de perfiles mediante pultrusión UV, resulta necesario encontrar un compromiso entre el curado a través del espesor y el curado superficial.

- La caracterización física de los perfiles obtenidos ha demostrado que cuando la formulación presenta una cinética de curado lenta, se puede producir una expansión del perfil a la salida del molde, y, en consecuencia, mayor cantidad de vacíos en el composite, como ha ocurrido con el composite VEB (7,4 %). No obstante, cuando la cinética de curado es válida para la pultrusión UV, no se presenta expansión a la salida del molde, y, por lo tanto, los composites presentan un bajo contenido en vacíos, como el composite VE (0,6 %).
- La elevada presencia de vacíos en el composite VEB implica una reducción de todas las propiedades mecánicas analizadas. Consecuentemente, el composite VE presenta mayor resistencia a la cizalla interlaminar (25 %), mayor resistencia a flexión (30 %) y mayores valores de *SEA* (8 %) que el composite VEB.
- Los valores de *SEA* del composite VE son aproximadamente un 35 % mayores que los mejores resultados reportados en bibliografía para composites fabricados mediante pultrusión UV [16].

Por lo tanto, se puede concluir que ajustando la concentración del sistema fotoiniciador para cada aplicación, se pueden obtener cinéticas de curado más rápidas, y en consecuencia, una mejora de las propiedades físicas y mecánicas de los composites fabricados mediante pultrusión UV con curado fuera del molde. Por otro lado, con los resultados obtenidos, se puede afirmar que la formulación VEB ha sido optimizada para su empleo en la pultrusión UV y, por lo tanto, la formulación VE será la utilizada de aquí en adelante.

5.4.3. Conclusiones del análisis de la viabilidad del empleo de alúmina trihidratada en composites de viniléster curados mediante radiación UV

En este apartado se ha analizado el efecto de la incorporación de ATH sobre las propiedades mecánicas y ópticas de composites de viniléster curados mediante radiación UV. Las conclusiones principales se muestran a continuación:

- La transmisión de la intensidad de luz UV durante el proceso de curado se ve moderadamente reducida con cantidades de ATH menores a 30 phr, aproximadamente un 20 % con respecto a la formulación base sin ATH. Mientras

que, para 40 phr de ATH, la reducción es más acusada, aproximadamente un 35 %.

- La temperatura en la mitad del espesor de las muestras aumenta a medida que se aumenta el contenido en ATH. Alcanzando una diferencia con respecto a la formulación base sin ATH de aproximadamente 20 °C en el caso de 40 phr de ATH.
- En el rango de concentración de ATH estudiado, la evolución del grado de curado durante la exposición a la luz UV es similar, incluso aunque la transmisión de la intensidad se vea reducida por la presencia de ATH. Este efecto puede ser atribuido al incremento de temperatura observado en las muestras con ATH, ya que el aumento de temperatura incrementa la cinética de curado de la resina.
- No se han observado diferencias significativas en las propiedades de resistencia a la cizalla interlaminar.

Por lo tanto, se puede concluir que el empleo de ATH en pultrusión UV es viable siempre y cuando el contenido en ATH no sea superior a 40 phr, debido al aumento de viscosidad.

Finalmente, se muestran los objetivos generales de la presente tesis doctoral, donde se destacan aquellos que se han cumplido hasta ahora:

- ✔ Desarrollar y validar nuevas formulaciones fotocurables para el proceso de pultrusión UV.
 - Desarrollar y validar un modelo analítico de la cinética de curado UV a través del espesor del composite.
 - Diseñar componentes celulares de absorción de energía para automoción basados en la caracterización de las celdas unitarias.

Capítulo 6

Modelo analítico del proceso de fotopolimerización: Transmisión de la luz UV y cinética de curado

CAPÍTULO 6

Modelo analítico del proceso de fotopolimerización: Transmisión de la luz UV y cinética de curado

En este capítulo se presenta el desarrollo y la validación de un modelo analítico cinético capaz de predecir la evolución del grado de curado a través del espesor de un composite curado mediante radiación UV. Al igual que en el capítulo anterior, el modelo cinético se ha basado en el modelo autocatalítico. Sin embargo, en este caso, se ha tenido en cuenta el efecto de la temperatura del composite y la intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador. Esta intensidad se ha calculado a través de un modelo óptico que la divide en valores discretos de longitud de onda. Mediante este capítulo se pretende alcanzar el siguiente objetivo operativo:

- Desarrollar y validar un modelo analítico de la cinética de curado UV a través del espesor del composite. Para lograr dicho objetivo, se han realizado las siguientes tareas:
 - Desarrollar un modelo óptico que considere el espectro de emisión de la fuente de luz UV, el material del composite, el espesor y el sistema fotoiniciador.
 - Analizar el efecto de la temperatura sobre las propiedades cinéticas de composites curados mediante radiación UV.
 - Combinar el modelo óptico con el modelo cinético.
 - Validar el modelo cinético desarrollado.

6.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del modelo se ha realizado una caracterización óptica mediante espectrometría y una caracterización del proceso de curado UV mediante el sensor DC. Ambas caracterizaciones se han llevado a cabo con composites de fibra de vidrio cuasi-

unidireccional y la formulación de viniléster desarrollada en el apartado 5.2 (VE). Las muestras han sido fabricadas mediante contacto a mano con un volumen de fibra de $47\% \pm 1\%$, el cual ha sido medido mediante un ensayo de propiedades físicas. Se han analizado cuatro espesores diferentes, 0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm y 2 mm, que corresponden a 2, 4, 6 y 8 capas respectivamente. Las muestras se han irradiado en una única superficie con la fuente de luz UV que se ha utilizado durante toda la tesis doctoral. Para la caracterización óptica, las intensidades analizadas han sido de 1758 W/m^2 , 1182 W/m^2 y 530 W/m^2 (Figura 56). Se debe mencionar que se han seleccionado estas intensidades con el objetivo de evitar la saturación del espectrómetro.

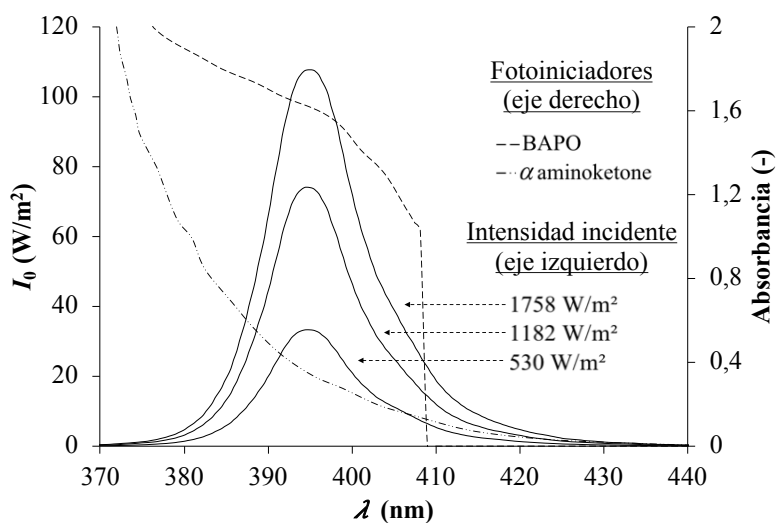


Figura 56. Intensidades incidentes y rango de absorbancia de los fotoiniciadores.

En lo referente a la caracterización de la cinética de curado, las intensidades analizadas han sido de 5750 W/m^2 , 4250 W/m^2 y 2910 W/m^2 . Esta elección se ha realizado con el pretexto de analizar intensidades que se encuentren fuera del rango estudiado en la caracterización óptica y que, además, sean más cercanas a la realidad del proceso. Por otro lado, con el objetivo de analizar el efecto de la temperatura sobre la cinética de curado, se ha realizado un análisis fotocalorimétrico a diferentes temperaturas ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$, $75\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$) con la misma intensidad de luz UV (75 mW/cm^2).

Debido a la gran cantidad de variables utilizadas en el modelo, en la Tabla 10 se recoge la nomenclatura de cada una de ellas.

Tabla 10. Nomenclatura del modelo cinético.

$A_{0\lambda}$	absorbancia inicial del Sistema fotoiniciador en una longitud de onda específica	T	temperatura (°C)
$A_{B\lambda}$	absorbancia debida a la resina y el refuerzo en una longitud de onda específica	t	tiempo de exposición (s)
A_{λ}	absorbancia en una longitud de onda específica	z	profundidad desde la superficie expuesta (mm)
c	concentración del sistema fotoiniciador	z_{\max}	espesor total del composite (mm)
I_0	intensidad incidente (W/m ²)	α	grado de curado
$I_{0\lambda}$	intensidad incidente en una longitud de onda específica (W/m ²)	β	constante exponencial de k
$I_{B\lambda}$	intensidad transmitida a través del composite curado en una longitud de onda específica (W/m ²)	$\varepsilon_{c\lambda}$	coeficiente molar de extinción del sistema fotoiniciador en una longitud de onda y concentración de fotoiniciador específica (mm ⁻¹)
I_T	intensidad transmitida (W/m ²)	ε_{λ}	coeficiente molar de extinción del sistema fotoiniciador en una longitud de onda específica (M ⁻¹ mm ⁻¹)
$I_{T\lambda}$	intensidad transmitida en una longitud de onda específica (W/m ²)	ζ	constante de k_0 (s ⁻¹)
I_p	intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador (W/m ²)	θ	variable del consumo de fotoiniciador (s ⁻¹)
k	constante de velocidad (s ⁻¹)	λ	longitud de onda (nm)
k_0	constante cinética dependiente de la temperatura	μ	constante de k_0 (mm ⁻¹)
k_{λ}	coeficiente de atenuación en una longitud de onda específica (mm ⁻¹)	ψ	constante de θ (mm ⁻¹)
m	exponente autocatalítico	ω	variable de θ (s ⁻¹)
n	orden de reacción	ω_0	constante de ω (m ² /W s)

6.2. HIPÓTESIS GENERALES

Con el objetivo de desarrollar el modelo que se presenta en este capítulo, se ha dividido el composite en segmentos de 0,25 mm de espesor, que corresponden al espesor de una única capa. Se ha supuesto que el sistema fotoiniciador está uniformemente distribuido a lo largo de todo el espesor del composite. Así mismo, la temperatura a través del composite se ha supuesto constante, debido a que el máximo espesor empleado ha sido de 2 mm. Por otro lado, el composite se ha irradiado únicamente sobre la superficie superior y, por lo tanto, el curado se produce desde la superficie expuesta hacia la superficie no expuesta. Además, como la fuente de luz UV se ha situado paralela a la superficie irradiada, la cual se ha supuesto perfectamente plana, los procesos de refracción

y reflexión se pueden considerar despreciables [34]. En consecuencia, la intensidad incidente en la zona expuesta permanece constante durante todo el proceso de curado. Por el contrario, en las capas posteriores, la intensidad depende del tiempo y la profundidad, ya que ésta se ve reducida por la atenuación de la luz UV con los materiales que componen el composite y la descomposición de los fotoiniciadores durante el proceso de curado [69].

6.3. MODELO ÓPTICO

El comportamiento óptico del composite durante el proceso de curado UV ha sido modelado en base a los datos experimentales obtenidos de la caracterización óptica. La Figura 57a muestra un ejemplo de la evolución del espectro de intensidad transmitida (I_T) durante el proceso de curado UV, para un espesor e intensidad incidente (I_0) específicos. Como I_T está relacionada con el área bajo el espectro, se puede describir como la integral de la intensidad transmitida a través del composite para cada longitud de onda (I_{T_λ}):

$$I_T = \int I_{T_\lambda} \cdot d\lambda \quad (6.1)$$

Para una longitud de onda específica, los puntos de intersección (Figura 57a) pueden ser graficados con respecto al tiempo, obteniendo la evolución de I_{T_λ} (Figura 57b). Además, la absorbancia para una longitud de onda específica (A_λ) puede ser obtenida (Figura 57b) aplicando la siguiente ecuación [32]:

$$A_\lambda = \log \left(\frac{I_{0_\lambda}}{I_{T_\lambda}} \right) \quad (6.2)$$

donde, I_{0_λ} es la intensidad incidente para una longitud de onda específica.

Una vez se han obtenido los datos experimentales, se pueden determinar los parámetros del modelo óptico. El espectro teórico de I_T puede calcularse resolviendo I_{T_λ} de la ecuación 6.2, como se presenta a continuación:

$$I_{T_\lambda} = 10^{(\log I_{0_\lambda} - A_\lambda)} \quad (6.3)$$

Por lo tanto, con el objetivo de predecir la evolución de $I_{T\lambda}$, se debe modelar la evolución de A_λ . Como se puede observar en la Figura 57a y Figura 57b, cuando la fotopolimerización comienza (t_0), la intensidad transmitida a través del espesor es muy baja. Además, el espectro de I_T no presenta intensidades en aquellas longitudes de onda donde ambos fotoiniciadores presentan una absorbancia elevada (Figura 56). Por lo tanto, se puede afirmar que la máxima absorción se presenta en esta etapa inicial. Este hecho se debe a que los fotoiniciadores no se han descompuesto todavía en radicales libres y absorben todas las intensidades que se encuentran en estas longitudes de onda. A medida que el proceso de curado progresa ($t_1, t_2, y t_3$), la cantidad de fotoiniciadores se consume y, por lo tanto, la intensidad transmitida aumenta [69] y el espectro de intensidad comienza a parecerse al de I_0 .

En las últimas etapas ($t_4 y t_5$), la intensidad transmitida tiende a una asíntota y los cambios en el espectro transmitido son pequeños, siendo éste similar en forma al espectro de I_0 . Esto implica que el composite está completamente curado [69]. En consecuencia, el valor de absorbancia final observado en la Figura 57b es debido a la absorbancia del composite curado.

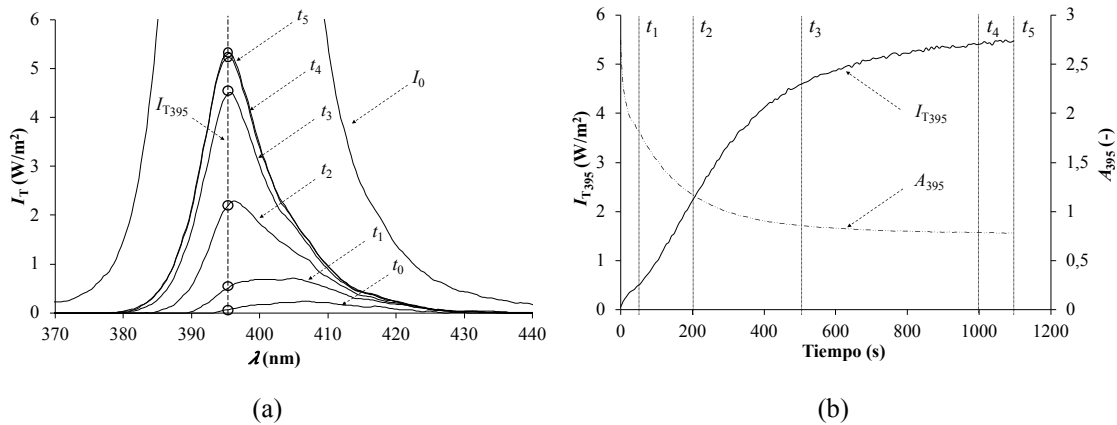


Figura 57. (a) Evolución del espectro de I_T durante el proceso de curado UV; (b) evolución de I_{T395} y A_{395} durante el proceso de curado UV.

En base a la forma de las curvas experimentales de A_λ , se propone la ecuación 6.4. En la Figura 58 se puede observar de dicha ecuación gráficamente. La intersección con la ordenada corresponde a la absorbancia inicial del sistema fotoiniciador y a la absorbancia debida a la resina y el refuerzo ($A_{0\lambda} + A_{B\lambda}$). Tras este punto inicial, A_λ se reduce exponencialmente con el tiempo y tiende a un valor constante $A_{B\lambda}$.

$$A_{\lambda} = A_{0_{\lambda}} \cdot e^{-\theta \cdot t} + A_{B_{\lambda}} \quad (6.4)$$

donde, $A_{0_{\lambda}}$ es la absorbancia inicial del sistema fotoiniciador en una longitud de onda específica; θ es la variable del consumo de fotoiniciador; t es el tiempo de exposición; y $A_{B_{\lambda}}$ es la absorbancia debida a la resina y el refuerzo en una longitud de onda específica.

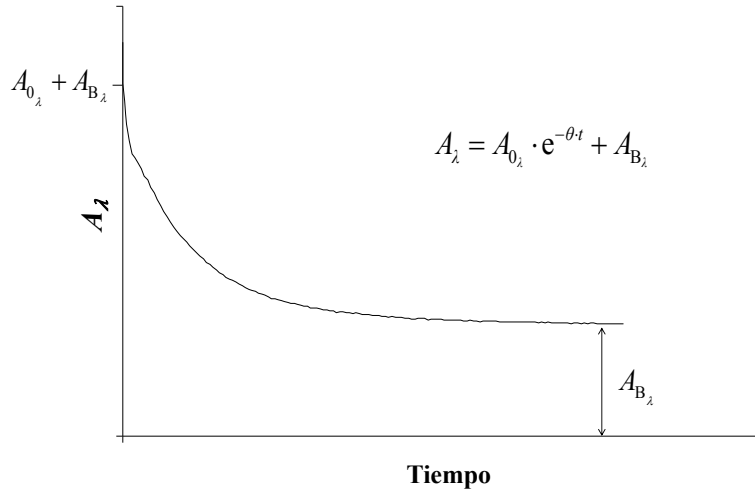


Figura 58. Explicación gráfica de la ecuación 6.4.

6.3.1. Valores experimentales del modelo óptico

6.3.1.1. Absorbancia debida a la resina y el refuerzo ($A_{B_{\lambda}}$)

El valor de $A_{B_{\lambda}}$ puede ser expresado mediante la ecuación de absorbancia (ecuación 6.5), la cual es similar a la ecuación 6.2. Pero, en este caso depende de $I_{0_{\lambda}}$ y de la intensidad transmitida a través del composite curado en una longitud de onda específica ($I_{B_{\lambda}}$):

$$A_{B_{\lambda}} = \log \left(\frac{I_{0_{\lambda}}}{I_{B_{\lambda}}} \right) \quad (6.5)$$

$I_{B_{\lambda}}$ puede expresarse mediante la ley de Beer-Lambert cuando el proceso de curado UV ha finalizado:

$$I_{B_{\lambda}} = I_{0_{\lambda}} \cdot e^{(-k_{\lambda} \cdot z)} \quad (6.6)$$

donde, k_{λ} es el coeficiente de atenuación debido a la resina y al refuerzo en una longitud de onda específica; y z es la profundidad medida desde la superficie expuesta.

Se ha asumido que la absorbancia de la resina en estado líquido es despreciable, ya que el tiempo de gel durante el proceso de fotopolimerización es prácticamente cero [23,121]. En la Figura 59a, Figura 59b y Figura 59c se muestran a modo de ejemplo, los valores experimentales y las curvas teóricas de I_{B_λ} para las longitudes de onda más próximas al pico de emisión de la fuente UV (390 nm, 395 nm y 400 nm, respectivamente) en función de las diferentes intensidades incidentes y espesores analizados. Como se puede apreciar, las curvas teóricas se ajustan con precisión a los valores experimentales. Además, se puede observar cómo los valores de k_λ para la misma longitud de onda, son independientes de I_{0_λ} . Se ha de remarcar que se ha analizado todo el espectro de intensidad, ya que cada longitud de onda presenta diferentes valores de k_λ (Figura 59d).

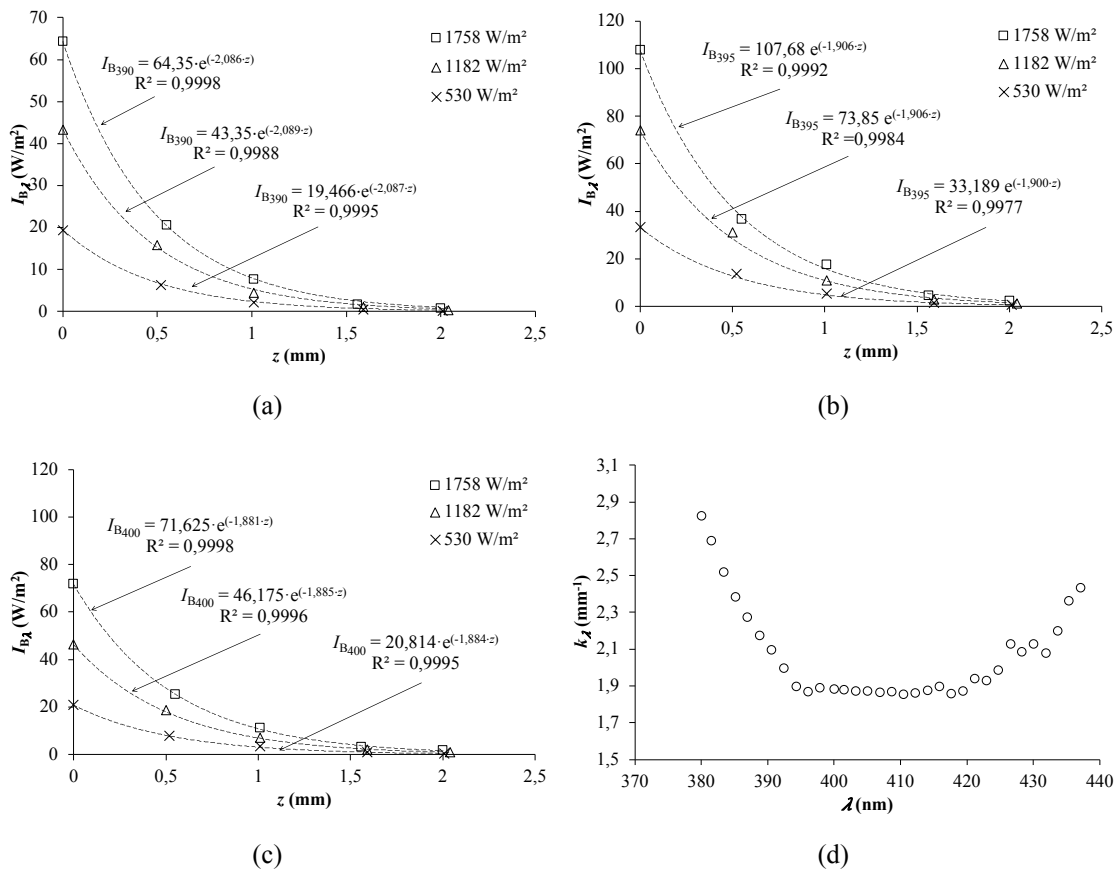


Figura 59. Curvas teóricas y experimentales de I_{B_λ} para todas las I_0 analizadas: (a) 390 nm; (b) 395 nm; (c) 400 nm; (d) valores k_λ obtenidos experimentalmente.

6.3.1.2. Absorbancia inicial del sistema fotoiniciador ($A_{0\lambda}$)

La absorbancia del sistema fotoiniciador se suele describir a través de su espectro de absorbancia en una concentración fija [31]. Como la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración y la penetración a través del espesor del composite, el espectro de absorbancia inicial del sistema fotoiniciador puede expresarse mediante la siguiente ecuación [31,32]:

$$A_{0\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot z \quad (6.7)$$

donde, ε_{λ} es el coeficiente molar de extinción en una longitud de onda específica; y c es la concentración del sistema fotoiniciador.

Por lo tanto, si ε_{λ} en una concentración específica ($\varepsilon_{c\lambda}$) es experimentalmente obtenida, la $A_{0\lambda}$ para diferentes espesores puede ser teóricamente modelada mediante la siguiente ecuación:

$$A_{0\lambda} = \varepsilon_{c\lambda} \cdot z \quad (6.8)$$

Los valores de $\varepsilon_{c\lambda}$ han sido obtenidos de las curvas teóricas de $A_{0\lambda}$. Para ello, $A_{0\lambda}$ debe ser ajustada con las curvas experimentales de A_{λ} (Figura 58) y con los valores de $A_{B\lambda}$ previamente obtenidos para los diferentes espesores. La Figura 60a, Figura 60b y Figura 60c muestran un ejemplo de los valores experimentales obtenidos de la curva teórica de $A_{0\lambda}$ para las longitudes de onda más próximas al pico de emisión de la fuente UV y los diferentes espesores analizados. La relación lineal con el espesor se debe a que a medida que el espesor aumenta, mayor es la cantidad de fotoiniciadores en el composite, debido a que la concentración se mantiene constante. Analizando los valores experimentales de $\varepsilon_{c\lambda}$ (Figura 60d), se puede observar que la mayor absorbancia en todos los espesores se presenta en la parte izquierda del espectro de intensidad UV (de 380 nm a 395 nm), que coincide con los espectros de absorción de ambos fotoiniciadores suministrados por el proveedor (Figura 56).

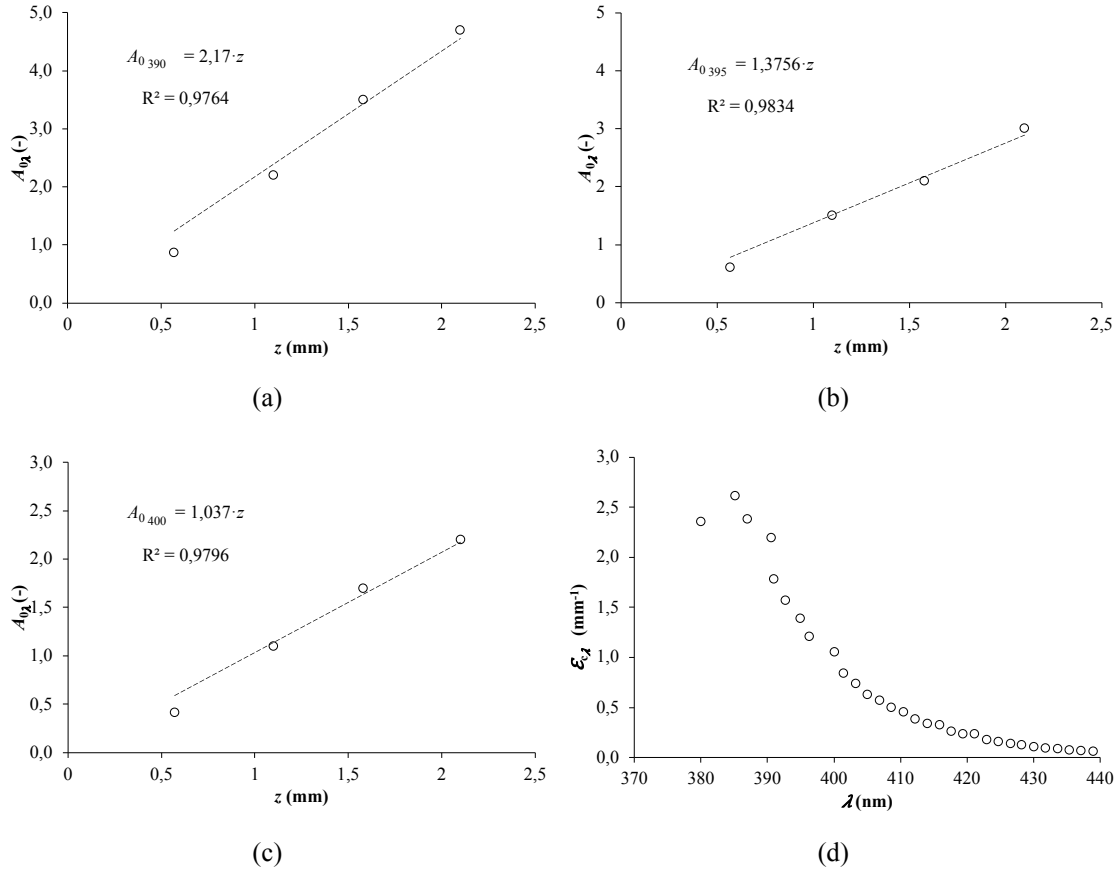


Figura 60. Ajuste entre las curvas teóricas y los valores experimentales de $A_{0\lambda}$ en función del espesor para: (a) 390 nm; (b) 395 nm; (c) 400 nm. (d) Valores de $\epsilon_{c\lambda}$ obtenidos experimentalmente.

6.3.1.3. Variable del consumo de fotoiniciador (θ)

Con el objetivo de predecir el consumo del sistema fotoiniciador, θ debe ser modelada. Una vez se han obtenido los valores de $A_{B\lambda}$ y $A_{0\lambda}$, los valores de θ se pueden determinar ajustando dichos valores a las curvas experimentales de A_{λ} (Figura 58). La Figura 61a muestra los valores de θ para los diferentes espesores e I_0 analizados. Como se puede observar, θ se reduce exponencialmente cuando el espesor aumenta. Este comportamiento se produce debido a la mayor cantidad de fotoiniciadores que deben ser descompuestos. Por otro lado, cuando I_0 aumenta, los valores de θ aumentan. Los fotoiniciadores utilizan la energía absorbida para producir radicales libres [31]. Por lo tanto, cuanto más energía es aplicada en la superficie expuesta del composite, mayor es la energía transmitida a través del espesor y, por lo tanto, los fotoiniciadores pueden absorber mayor cantidad de energía [62]. Este hecho se modeliza analíticamente mediante la variable ω (Figura 61b), la cual se incrementa linealmente con I_0 . La pendiente de la curva es la constante ω_0 y como resultado, se proponen las siguientes ecuaciones:

$$\theta = \omega \cdot e^{(-\psi \cdot z)} \tag{6.9}$$

$$\omega = \omega_0 \cdot I_0 \tag{6.10}$$

donde, ψ es una constante obtenida experimentalmente.

Por lo tanto, las constantes experimentales ψ y ω_0 determinan el consumo del sistema fotoiniciador, las cuales pueden obtenerse mediante la regresión mostrada en la Figura 61a y Figura 61b, respectivamente.

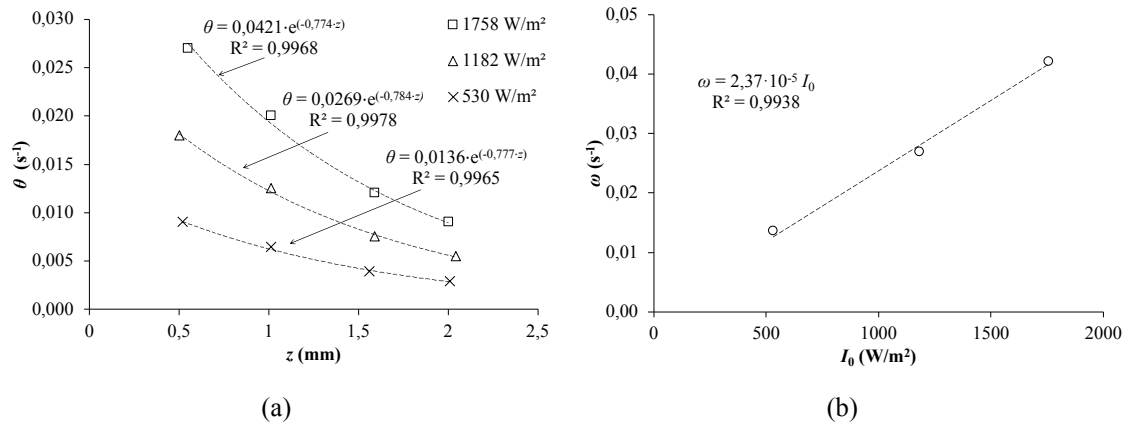


Figura 61. (a) Valores de θ para las diferentes intensidades incidentes y espesores; (b) evolución de ω con I_0 .

6.3.2. Validación del modelo óptico

Una vez se han obtenido los parámetros experimentales del modelo, la ecuación 6.4 puede ser aplicada para obtener la evolución de la absorbancia para las diferentes longitudes de onda, espesores e intensidades incidentes. En la Figura 62 se muestran las curvas teóricas y los valores experimentales de absorbancia, donde se puede comprobar que ambos se ajustan con precisión. Así mismo, se puede observar que, para cada espesor, las absorbancias iniciales ($A_{0\lambda}$) y finales ($A_{B\lambda}$) en las diferentes intensidades analizadas (Figura 62a, Figura 62b y Figura 62c) son las mismas, siendo el tiempo que tarda la absorbancia en alcanzar la asíntota la única diferencia. Además, se puede apreciar que a medida que aumenta el espesor la absorbancia es mayor, al igual que el tiempo de exposición necesario para alcanzar la asíntota. Por otro lado, en la Figura 62d se pueden observar las curvas de absorbancia para las longitudes de onda de 390 nm, 395 nm y 400 nm de la muestra de 2 mm irradiada a 1758 W/m². En esta figura se puede apreciar

cómo las distintas longitudes de onda presentan diferentes curvas de absorbancia, y cómo el modelo es capaz de predecir cada una de ellas.

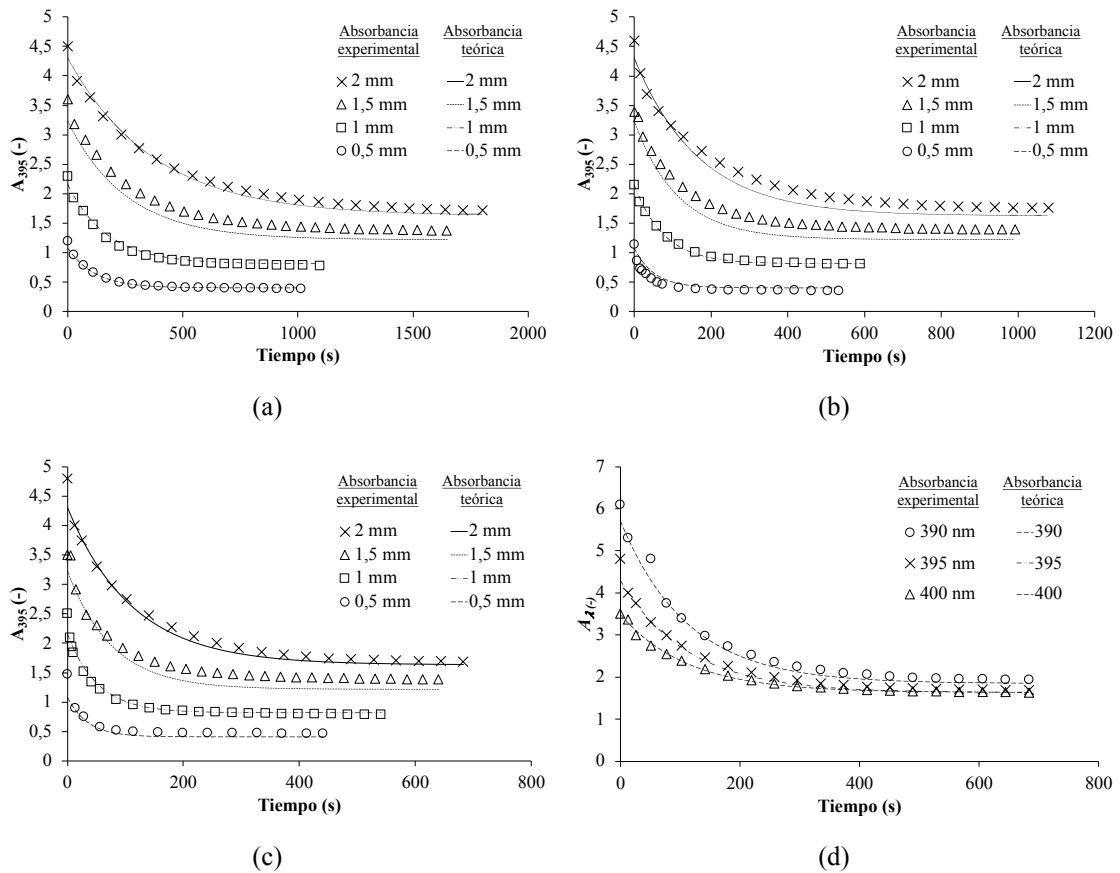


Figura 62. Curvas de absorbancia experimentales y teóricas: (a) 530 W/m²; (b) 1182 W/m²; (c) 530 W/m²; (d) curvas de 390 nm, 395 nm y 400 nm de 2 mm a 1758 W/m².

Mediante las curvas de absorbancia se pueden obtener tanto la evolución de I_T (ecuación 6.1) como la evolución del espectro de I_T (ecuación 6.3). La Figura 63a, Figura 63b y Figura 63c muestran los valores experimentales y teóricos de I_T con respecto al tiempo de todas las intensidades incidentes y espesores analizados. I_T se reduce a medida que el espesor aumenta, siguiendo el comportamiento exponencial de la ley de Beer-Lambert. El espesor también tiene influencia en el consumo del fotoiniciador, que afecta considerablemente a la intensidad transmitida. Este comportamiento también se puede observar cuando se comparan los resultados de las diferentes I_0 . Como consecuencia, cuando se curan composites con mayor espesor o se utilizan menores I_0 , se necesita mayor tiempo de exposición para descomponer los fotoiniciadores. Por otro lado, la Figura 63d presenta el ajuste entre los valores experimentales y teóricos de la evolución del espectro en una muestra de 1 mm de espesor y 1758 W/m² en diferentes tiempos de exposición. El

efecto de la absorbancia del sistema fotoiniciador en las diferentes longitudes de onda se puede apreciar en la forma de los espectros de I_T , que han sido también predichos con el modelo óptico. Como se puede observar en la Figura 63, el modelo óptico presenta un buen ajuste con las curvas experimentales en todo el rango estudiado. Por lo tanto, se puede afirmar que el modelo óptico desarrollado en este estudio es capaz de predecir la evolución del espectro de intensidad a través del espesor de un composite para diferentes intensidades incidentes.

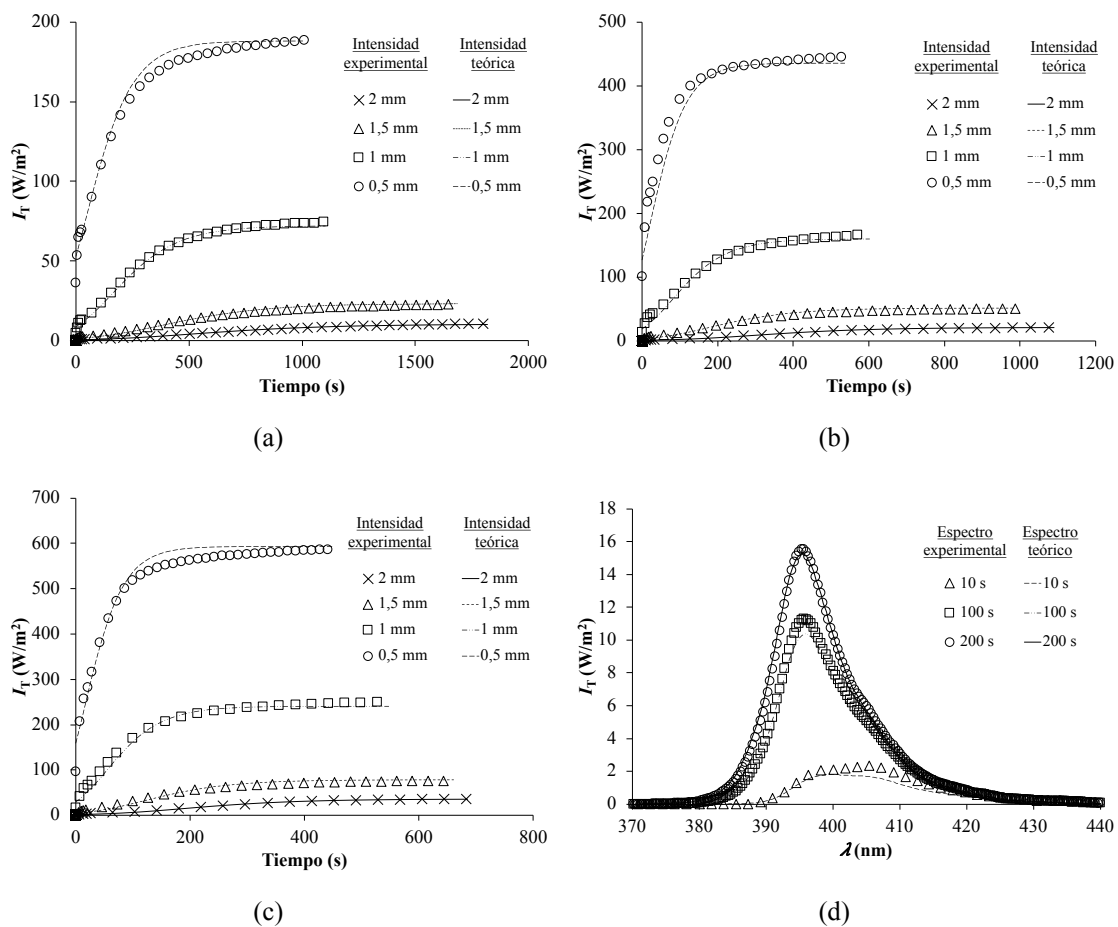


Figura 63. Curvas experimentales y teóricas del modelo óptico: (a) evolución de I_T en el tiempo para 1758 W/m²; (b) evolución de I_T en el tiempo para 1182 W/m²; (c) evolución de I_T en el tiempo para 530 W/m²; (d) evolución del espectro de I_T para diferentes tiempos de exposición a la luz UV de un composite de 1 mm de espesor y 1758 W/m².

6.3.3. Intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador (I_p)

Como se ha comentado anteriormente, la intensidad incidente se reduce a medida que cruza el composite debido a la absorbancia del sistema fotoiniciador y la absorbancia de la resina y el refuerzo. Sin embargo, solo la intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador (I_p) es la empleada para empezar el proceso de fotopolimerización y, por lo

tanto, el modelo cinético debe alimentarse únicamente con esta intensidad. Con el objetivo de obtener I_p , se pueden comparar dos composites iguales expuestos a la misma intensidad $I_{0\lambda}$, pero uno de ellos con sistema fotoiniciador y el otro sin él (Figura 64). Como la resina, el refuerzo y la $I_{0\lambda}$ son los mismos para ambos composites, la diferencia entre las intensidades transmitidas es la I_p (ecuación 6.11).

$$I_p = \int (I_{B\lambda} - I_{T\lambda}) d\lambda \quad (6.11)$$

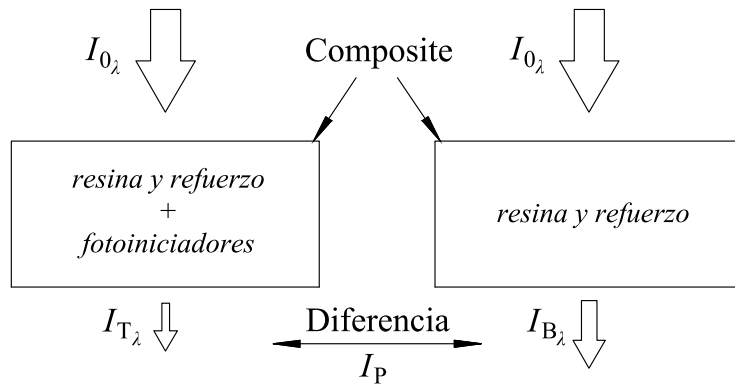


Figura 64. Enfoque esquemático para estimar I_p .

6.4. MODELO CINÉTICO

Como en capítulos anteriores, se ha seleccionado el modelo autocatalítico como modelo de referencia. A continuación, a modo de recordatorio, se presenta la ecuación del modelo autocatalítico:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (6.12)$$

donde, la constante de velocidad se ha relacionado en este caso con la intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador y la temperatura en base a la siguiente ecuación:

$$k = k_0 \cdot I_p^\beta \quad (6.13)$$

donde, k_0 es la constante cinética dependiente de la temperatura.

6.4.1. Valores experimentales del modelo cinético

Aplicando las mismas técnicas empleadas en el apartado 5.2, se han obtenido las curvas de curado experimentales medidas mediante el sensor DC. A través de estas curvas y la evolución de la intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador durante el proceso de curado UV, se pueden calcular los parámetros experimentales del modelo cinético.

El valor del exponente autocatalítico m es aproximadamente 0,5. El orden de reacción n presenta valores cercanos a 0,8 con un ligero descenso cuando la intensidad aumenta, así como cuando el espesor se reduce (Figura 65). Como se han obtenido valores similares en todas las muestras, se puede afirmar que el orden de reacción general de la reacción ($m + n$) no se ve afectado por el espesor del composite ni por la intensidad incidente.

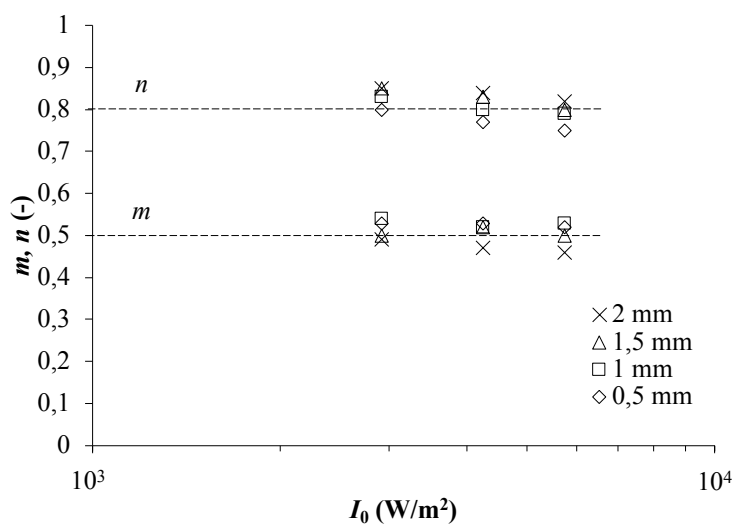


Figura 65. Exponente autocatalítico m y orden de reacción n .

Mediante el ajuste de estos parámetros con las ecuaciones 6.12 y 6.13, β y k_0 pueden ser calculadas. La constante exponencial β presenta valores similares a los obtenidos en el análisis realizado en el apartado 5.2, aproximadamente 0,260. Como $\beta < 0,5$; se puede afirmar que el mecanismo de terminación predominante es radical primario [17,36]. Con el objetivo de obtener k_0 , se ha analizado la relación entre la temperatura y la cinética de curado mediante los resultados obtenidos en el análisis fotocalorimétrico a diferentes temperaturas (Figura 66). Se puede apreciar cómo cuanto mayor es la temperatura, mayor es la velocidad de conversión de la resina viniléster, ya que hay una mayor movilidad de la cadena polimérica, y hay una mayor cantidad de espacios insaturados disponibles para la polimerización [61].

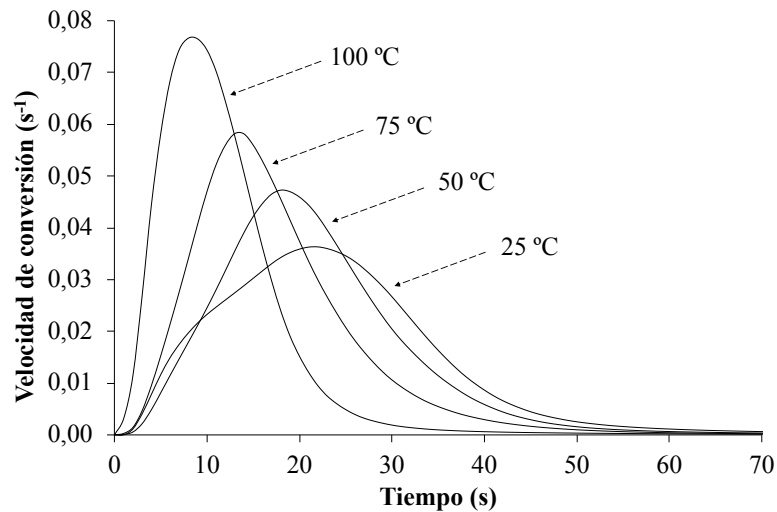
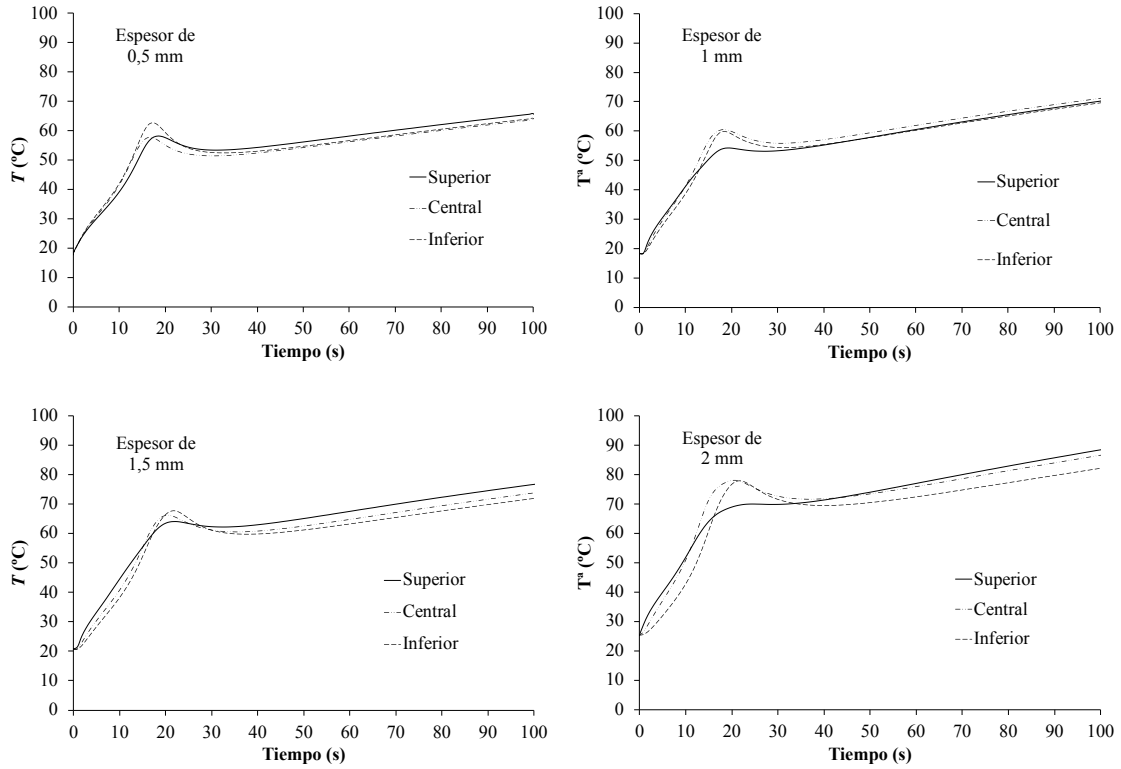
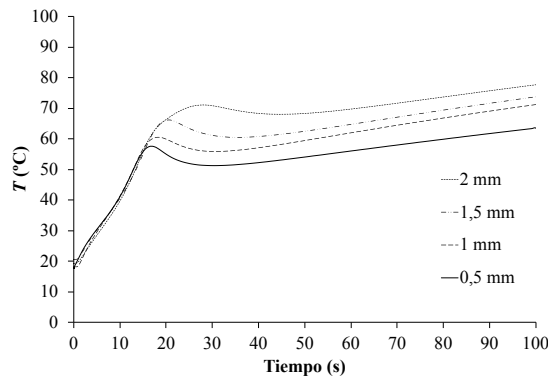


Figura 66. Curvas de velocidad de conversión frente a conversión a diferentes temperaturas obtenidas mediante foto-DSC.

Como se puede observar en los ejemplos mostrados en la Figura 67a, la temperatura a través del composite presenta una ligera variación para todos los espesores analizados. Este hecho apoya la hipótesis de que, en el rango de espesores e intensidades estudiados, la temperatura permanece constante a lo largo del composite y es únicamente dependiente de su espesor total. No obstante, se ha de remarcar que a medida que aumenta el espesor del composite las diferencias aumentan y, por lo tanto, esta hipótesis no sería válida para grandes espesores. La dependencia entre la temperatura y el espesor total del composite se presenta en la Figura 67b. Todas las curvas presentan picos entre 15 s y 30 s, que están relacionados con el pico exotérmico de la reacción y se localizan cerca del instante de máxima velocidad de conversión. Incluso cuando la contribución de la exotermia del curado ha finalizado, la temperatura aumenta debido al flujo de calor aportado por la fuente de luz UV. En lo referente al efecto del espesor, la temperatura incrementa con el espesor debido al efecto masa. Composites más gruesos implican mayor cantidad de material que reacciona, pero, además, la evacuación del calor hacia la superficie es menor.



(a)



(b)

Figura 67. (a) Evolución de la temperatura en la superficie expuesta, la mitad del espesor y la superficie no expuesta de los espesores 0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm; 2 mm irradiados con 5750 W/m^2 ; (b) medidas de temperatura en la mitad del espesor de los diferentes espesores analizados irradiados con 5750 W/m^2 .

Por todo lo expuesto anteriormente, el valor de k_0 puede ser indirectamente calculado mediante el espesor máximo del composite. En consecuencia, se propone una modificación de la ecuación 6.13, donde k_0 es dependiente del espesor total del composite (z_{\max}):

$$k_0(z) = \zeta \cdot e^{(\mu \cdot z_{\max})} \quad (6.14)$$

donde, ζ y μ son constantes obtenidas experimentalmente.

La Figura 68 muestra cómo la ecuación propuesta se ajusta con precisión a los valores experimentales. El valor de la constante experimental ζ es $0,1513 \text{ s}^{-1}$ y el valor de μ es $0,4072 \text{ mm}^{-1}$. Además, como el valor de k_0 depende del espesor del composite, la misma k_0 puede emplearse para calcular la distribución del grado de curado a través del espesor.

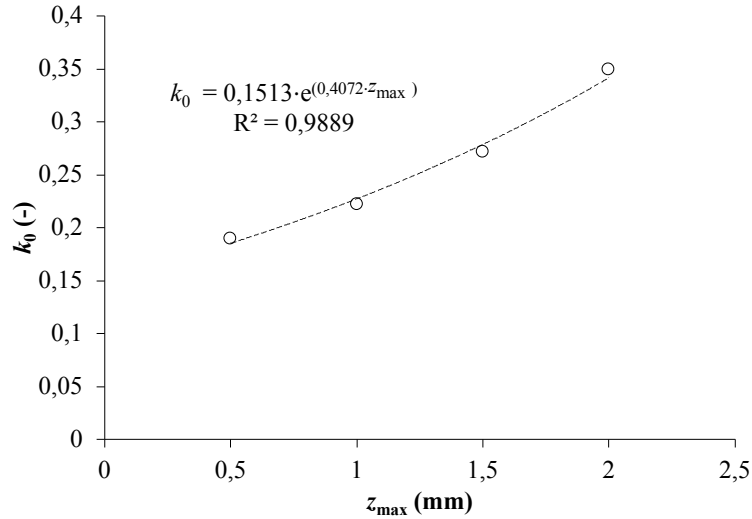


Figura 68. Evolución de k_0 con respecto al espesor total del composite.

Una vez se han obtenido los valores de la ecuación 6.14, se puede calcular la evolución de k durante el proceso de curado UV. La Figura 69 muestra una comparación de la evolución de k con el tiempo para diferentes espesores a una profundidad de $0,5 \text{ mm}$ y una I_0 constante (2910 W/m^2). El valor de k aumenta hasta llegar a un valor máximo, que es el punto donde el sistema fotoiniciador absorbe la máxima intensidad de luz UV en esa profundidad. Después, el valor de k se reduce con la intensidad absorbida debido al consumo de los fotoiniciadores. Finalmente, los valores de k son pequeños y los cambios en el grado de curado ocurren lentamente. Por otro lado, los valores de k aumentan cuando el espesor del composite aumenta, ya que k_0 depende de la temperatura (Figura 68).

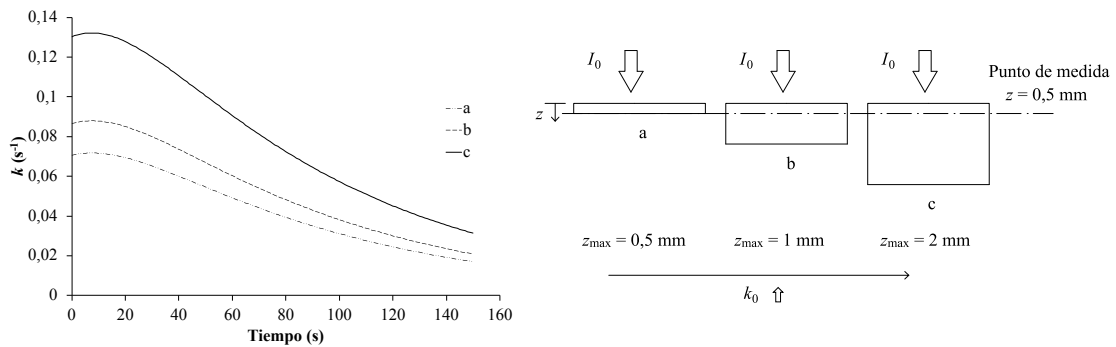


Figura 69. Evolución de k en el tiempo y el espesor durante el proceso de curado UV a una profundidad de $0,5 \text{ mm}$ y 2910 W/m^2 .

6.4.2. Validación del modelo cinético

La Figura 70a, Figura 70b y Figura 70c presentan la evolución en función del tiempo de los valores teóricos y experimentales de conversión para los espesores de 1 mm y 2 mm con diferentes I_0 . Analizando las figuras, se puede apreciar que cuando I_0 aumenta el composite necesita menos tiempo para alcanzar el grado de curado final. Del mismo modo, cuando el espesor se reduce, el tiempo que el composite necesita para alcanzar el grado de curado final se reduce. Se ha de remarcar que la predicción se ajusta de manera precisa con los valores experimentales en todos los espesores estudiados, dentro de la variabilidad experimental. Por lo tanto, se puede afirmar que, en el rango estudiado, el modelo es capaz de predecir la evolución del grado de curado a través del espesor del composite para diferentes I_0 .

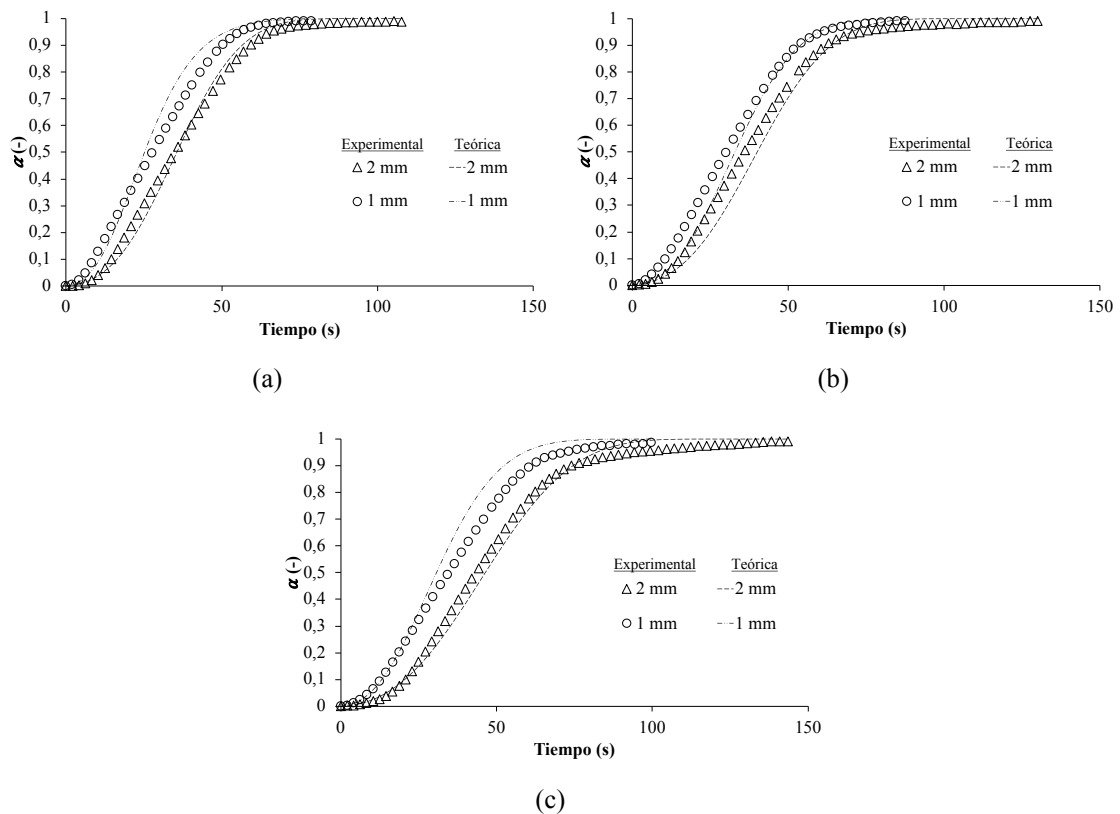


Figura 70. Valores experimentales y teóricos de la evolución del grado de curado: (a) 5750 W/m^2 ; (b) 4250 W/m^2 ; (c) 2910 W/m^2 .

Por otro lado, la Figura 71 muestra la predicción de la evolución de la conversión con el tiempo y la profundidad para un composite de 2 mm de espesor y una I_0 de 2910 W/m^2 . La predicción ha sido aplicada desde la primera capa del composite (0,25 mm) a la última capa del composite (2 mm). Se puede apreciar cómo a medida que la profundidad

aumenta, las capas del composite necesitan mayor tiempo de exposición para alcanzar el grado de curado final. Este hecho se puede atribuir a la evolución en el tiempo de la intensidad transmitida, siendo más acusado cuando el espesor aumenta.

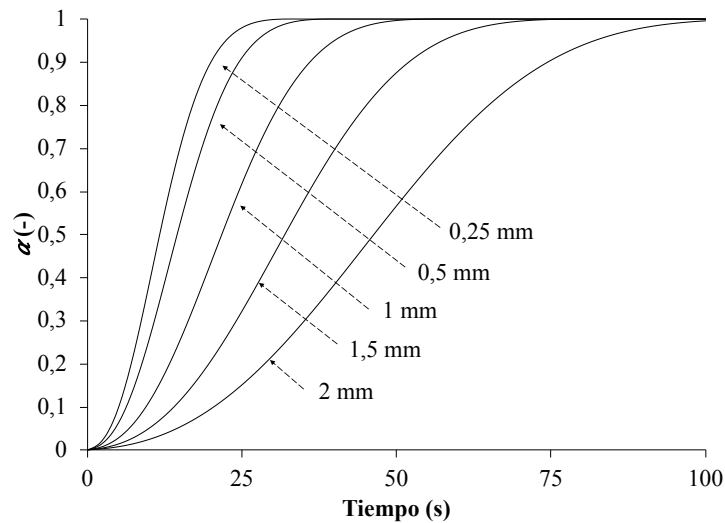


Figura 71. Evolución del grado de curado teórico a través del espesor de un composite de espesor 2 mm irradiado con 2910 W/m².

6.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha desarrollado y validado un modelo cinético capaz de predecir la evolución del grado de curado a través del espesor durante el proceso de fotopolimerización de composites. Para este propósito, el modelo autocatalítico ha sido alimentado con la intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador, la cual ha sido obtenida y dividida en valores discretos de longitud de onda mediante un modelo óptico.

Los resultados muestran que, en el rango de espesores e intensidades estudiadas, la temperatura permanece constante en toda la muestra, y aumenta con el espesor. Por lo tanto, la temperatura del modelo autocatalítico puede ser indirectamente sustituida por el espesor del composite. En lo referente a la intensidad absorbida por el sistema fotoiniciador, ésta depende del espectro de emisión de la fuente de luz UV, del material (resina y refuerzo), del espesor del composite y del sistema fotoiniciador (rango de absorbanza y consumo).

Los valores principales del modelo se obtienen mediante la aplicación de dos técnicas durante el proceso de curado UV. Por un lado, se ha de medir el espectro de intensidad transmitida mediante espectrometría; y, por otro lado, se ha de realizar el análisis de la

resistencia eléctrica del composite para obtener las curvas experimentales de grado de curado. A partir de los datos experimentales medidos con el espectrómetro, se deben obtener los siguientes valores del modelo óptico:

- El coeficiente de atenuación en una longitud de onda específica (k_λ), que modela la atenuación debida al material en función del espesor.
- El coeficiente molar de extinción del sistema fotoiniciador en una longitud de onda específica ($\varepsilon_{c\lambda}$), que determina el rango de absorbancia del sistema fotoiniciador.
- La constante ψ , que determina el consumo del sistema fotoiniciador debido al espesor.
- La constante ω_0 , que determina el consumo del sistema fotoiniciador debido a la intensidad incidente.

A partir de las medidas obtenidas mediante las mediciones de la resistencia eléctrica, se deben obtener los siguientes parámetros del modelo cinético:

- El exponente autocatalítico m y el orden de reacción n , que determinan el orden de reacción general de la reacción ($m + n$).
- El valor de la constante β , que determina el mecanismo de terminación predominante de la reacción.
- Las constantes ζ y μ , que relacionan la constante cinética dependiente de la temperatura, k_0 , con el espesor total del composite.

Se ha de remarcar que las diferencias entre los resultados experimentales y los valores teóricos del modelo cinético son aceptables.

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

- ✔ Desarrollar y validar nuevas formulaciones fotocurables para el proceso de pultrusión UV.
- ✔ Desarrollar y validar un modelo analítico de la cinética de curado UV a través del espesor del composite.
- Diseñar componentes celulares de absorción de energía basados en la caracterización de las celdas unitarias.

Capítulo 7

Diseño y caracterización de estructuras celulares de absorción de energía en caso de impacto

CAPÍTULO 7

Diseño y caracterización de estructuras celulares de absorción de energía en caso de impacto

Este capítulo aborda la predicción del comportamiento en términos de absorción de energía de componentes basados en el ensamblaje de perfiles semi-hexagonales como celdas unitarias. Para ello, se ha analizado el proceso de diseño del prototipo celular, comparando su capacidad de absorción de energía con la de las celdas unitarias semi-hexagonales a velocidad de compresión cuasi-estática y dinámica. Así mismo, se ha analizado el efecto de parámetros como el espesor, la velocidad de impacto y la geometría del componente sobre la capacidad de absorción de energía. Se espera que, a través de este estudio, se contribuya al desarrollo de nuevas pautas de diseño y caracterización de componentes de absorción de energía celulares. Por otro lado, se debe remarcar que este estudio se ha llevado a cabo bajo el marco del Proyecto Europeo Weevil (*Ultralight and Ultrasafe Efficient Electric Vehicle* – N° 653962).

A continuación, se muestra el objetivo operacional que se pretenden alcanzar mediante este capítulo:

- Diseñar componentes celulares de absorción de energía basados en la caracterización de las celdas unitarias. Para lograr este objetivo se han realizado las siguientes tareas:
 - Analizar el efecto de la velocidad de deformación sobre las propiedades de absorción de energía de las celdas unitarias y el prototipo celular.
 - Analizar el efecto del espesor sobre las propiedades de absorción de energía de las celdas unitarias y el prototipo celular.
 - Diseñar el prototipo celular en base a los resultados obtenidos en la caracterización de las celdas unitarias.
 - Validar los resultados.

7.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de este estudio se ha empleado un composite de fibra de vidrio (banda cuasi-unidireccional) y resina viniléster (formulación desarrollada en el apartado 5.2). La geometría básica o celda unitaria ha sido obtenida de perfiles semi-hexagonales de 1,5 mm y 2 mm de espesor (Figura 72a). La densidad lineal de las celdas unitarias es de 0,21 kg/m y 0,28 kg/m respectivamente, mientras que el volumen de fibra de ambos espesores es similar, aproximadamente 52 %. Mediante la combinación de las celdas unitarias, se pueden obtener los prototipos celulares (Figura 72b), cuya geometría ha demostrado ser eficiente en estructuras de absorción de energía [97]. El ensamblaje del prototipo celular se basa en el apilado de las celdas unitarias mediante unión adhesivada (adhesivo Hysol Loctite EA 9466®). Con el objetivo de asegurar que la estructura presente un aplastamiento progresivo y estable, se ha mecanizado un iniciador de colapso tipo chaflán de 45° en la parte superior de cada muestra [122]. Todas las muestras se fabricaron mediante pultrusión UV a una velocidad de 0,3 m/min y una intensidad UV de 8 W/cm².

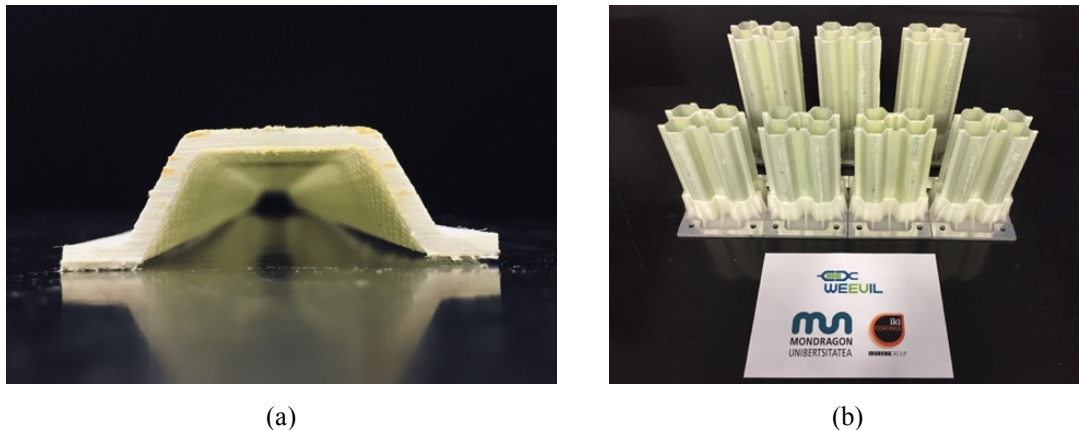


Figura 72. (a) Sección transversal de la celda unitaria; (b) prototipos celulares.

Se ha de remarcar que en los ensayos cuasi-estáticos no se analiza el efecto de la velocidad de deformación, por lo que no se puede asegurar un correcto funcionamiento de los prototipos celulares en situaciones de impacto real [100]. Es por ello que tanto las celdas unitarias como el prototipo celular se han ensayado en condiciones de compresión cuasi-estática y dinámica.

Con lo que respecta a la compresión dinámica, se han realizado dos tipos de ensayos dependiendo de la cantidad de energía a disipar por la muestra. Para la celda unitaria, se ha utilizado el ensayo dinámico con caída de dardo. Con el objetivo de mantener la misma longitud de colapso, la masa de impacto para las muestras de 1,5 mm de espesor fue de

35 kg, mientras que para las muestras de 2 mm de espesor fue de 45 kg. La altura de caída seleccionada fue 1 m, que es la máxima que permite la máquina. En lo que respecta a los ensayos de compresión dinámica de los prototipos celulares, se realizó el ensayo de impacto contra barrera rígida. La unión del prototipo celular con el carro de impacto se realizó con unas bases fabricadas mediante impresión 3D (Figura 73), con una impresora JCR 1000. Por otro lado, se ha realizado un análisis de la cantidad de fibras rotas durante el proceso de compresión.

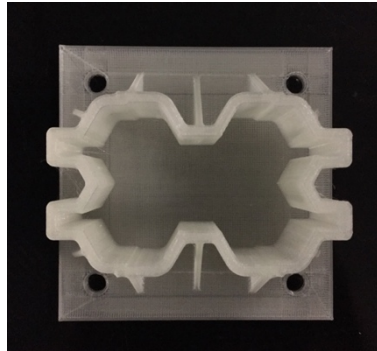


Figura 73. Nodo de unión entre el prototipo celular y el carro de impacto.

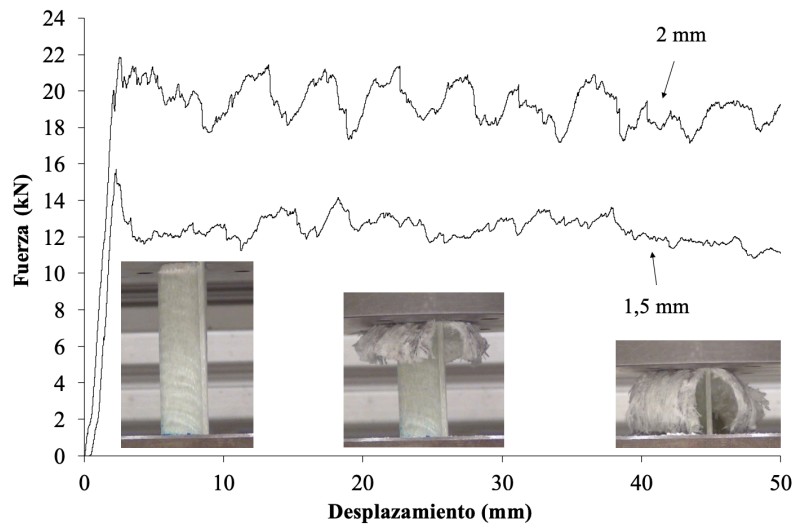
7.2. CELDA UNITARIA

7.2.1. Ensayo de compresión cuasi-estática – Celda unitaria

Con el objetivo de caracterizar la capacidad de absorción de energía del material y el efecto del espesor, las celdas unitarias fueron ensayadas a velocidad de compresión cuasi-estática. La Figura 74a muestra las curvas de fuerza-desplazamiento más representativas de los dos espesores analizados, donde se puede observar que después de la fuerza pico inicial, la fuerza se ve reducida hasta una fuerza media. Cabe destacar que todas las muestras han presentado un colapso progresivo y estable durante el ensayo. En la Figura 74b y Figura 74c se presentan dos imágenes de cada tipo de muestra (vista superior e inferior), donde se pueden observar los diferentes mecanismos de deformación y fractura, los cuales conviene recordar [115,120]:

- División axial entre frentes, el cual es dependiente de la geometría.
- Propagación de la grieta axial, donde la energía es absorbida mediante el crecimiento progresivo de la grieta, por lo que es dependiente de la matriz.
- Rotura de fibras y la delaminación, que son dependientes de la resistencia interlaminar del composite, el refuerzo y su orientación.

Se debe mencionar que estos mecanismos se han observado en todas las muestras ensayadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 74. (a) Curva fuerza-desplazamiento del ensayo de compresión cuasi-estática de las celdas unitarias; (b) celda unitaria de 2 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior); (c) celda unitaria de 1,5 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior).

Analizando los valores de SEA y eficiencia de colapso de los dos espesores (Tabla 11), se puede afirmar que la capacidad de absorción de energía de las muestras es similar dentro de la variabilidad experimental. En lo referente a la fuerza pico y la fuerza media, ambas presentan valores más altos en las muestras de 2 mm de espesor, lo que está asociado a una mayor área resistente. Sin embargo, la dispersión de los valores obtenidos de las muestras de 1,5 mm es significativamente mayor que la dispersión obtenida de las muestras de 2 mm de espesor. Este hecho puede ser debido al fenómeno de pandeo local observado en alguna de las celdas unitarias de 1,5 mm de espesor. Mamalis *et al.* [87,123] observaron que la presencia de áreas de pandeo local durante el colapso son mas comunes en composites de menor espesor. El pandeo local reduce la capacidad de la muestra de transmitir la carga, y consecuentemente, la energía absorbida. Por lo tanto, se puede

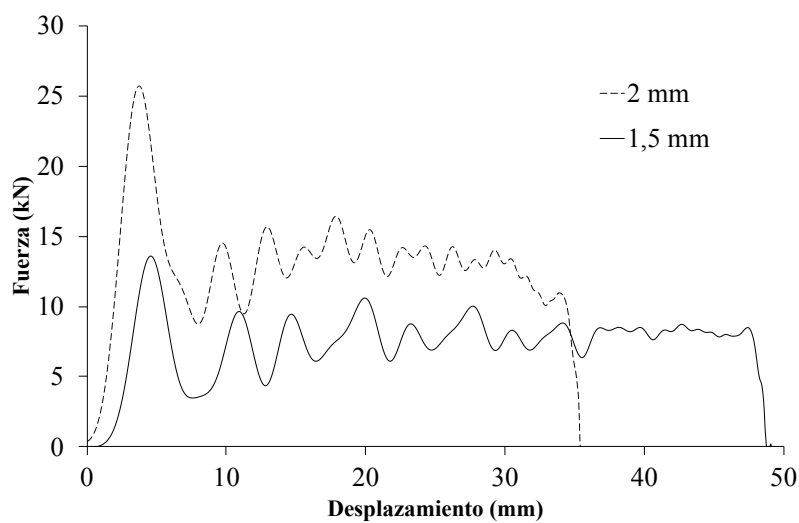
concluir que paredes con espesores menores de 1,5 mm no son recomendables para las celdas unitarias analizadas en este estudio.

Tabla 11. Resultados de los ensayos de compresión cuasi-estática de las celdas unitarias.

Configuración	Espesor (mm)	Velocidad de compresión	Propiedades de absorción de energía				Modo de fallo
			SEA (kJ/kg)	P_{max} (kN)	P_{mean} (kN)	η_c (%)	
Celda unitaria	1,5	10 mm/min	61,9 ± 4,4	14,8 ± 2,0	11,8 ± 0,8	76 ± 6	I
Celda unitaria	2	10 mm/min	65,7 ± 0,9	21,9 ± 0,2	18,6 ± 0,2	85 ± 1	I

7.2.2. Ensayo de compresión dinámica – Celda unitaria

La Figura 75a muestra las curvas de fuerza-desplazamiento más representativas obtenidas de los datos del acelerómetro de cada espesor analizado. Además, al igual que con los ensayos de compresión cuasi-estática, se presentan dos imágenes (vista superior e inferior) de cada tipo de muestra (Figura 75b y Figura 75c).



(a)



(b)

(c)

Figura 75. (a) Curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión dinámica de las celdas unitarias; (b) celda unitaria de 2 mm de espesor tras el ensayo de compresión dinámica (vistas superior e inferior); (c) celda unitaria de 1,5 mm de espesor tras el ensayo de compresión dinámica (vistas superior e inferior).

Se han identificado los mismos mecanismos de deformación y fractura que en los ensayos de compresión cuasi-estática (división axial entre frentes, propagación de la grieta axial y rotura de fibras). Del mismo modo, se ha observado un colapso progresivo y estable de todas las muestras analizadas. Sin embargo, se ha identificado una mayor extensión de las áreas delaminadas, así como una menor cantidad de fibras rotas, como se reporta en la Figura 76.

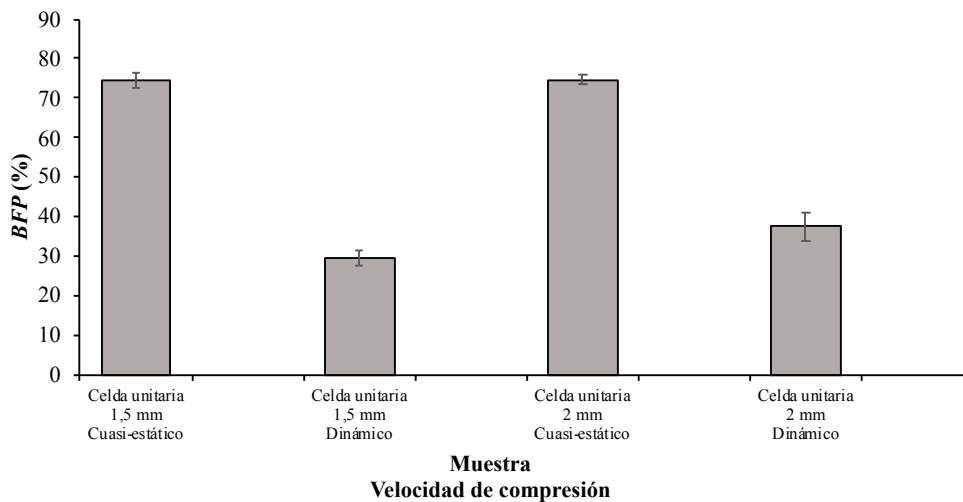


Figura 76. Comparación del *BFP* de las diferentes muestras ensayadas en condiciones cuasi-estáticas y dinámicas.

Las celdas unitarias ensayadas a velocidades de compresión cuasi-estática presentan una significativa mayor cantidad de *BFP* (aproximadamente un 75 %) en comparación con las celdas unitarias ensayadas a velocidades dinámicas (aproximadamente 40 %). Este hecho también se puede apreciar en la Figura 77a y Figura 77b, en las cuales se comparan visualmente la cantidad de fibras rotas entre el ensayo cuasi-estático y dinámico, respectivamente. La reducción de las fibras rotas afecta directamente a la capacidad de absorción de energía como demostraron Esnaola *et al.* [120,124]. Esta reducción, la cual ha sido observada en los dos espesores analizados, puede explicarse como una consecuencia de los diferentes modos de colapso predominantes observados en cada ensayo. En el ensayo cuasi-estático, el modo de colapso predominante es el Modo I, el cual está asociado a una alta capacidad de absorción de energía. Este modo se describe como una microfragmentación progresiva del composite, y se caracteriza por una delaminación en forma de cuña con múltiples grietas longitudinales e interlaminares [87,123,125]. En los ensayos dinámicos, en cambio, el modo de fallo predominante es una combinación entre el Modo I y el Modo II. Donde, el Modo II se describe como un

pandeo local inestable de la pared del composite y la delaminación entre capas. Está asociado a una baja capacidad de absorción de energía [87,123,125].

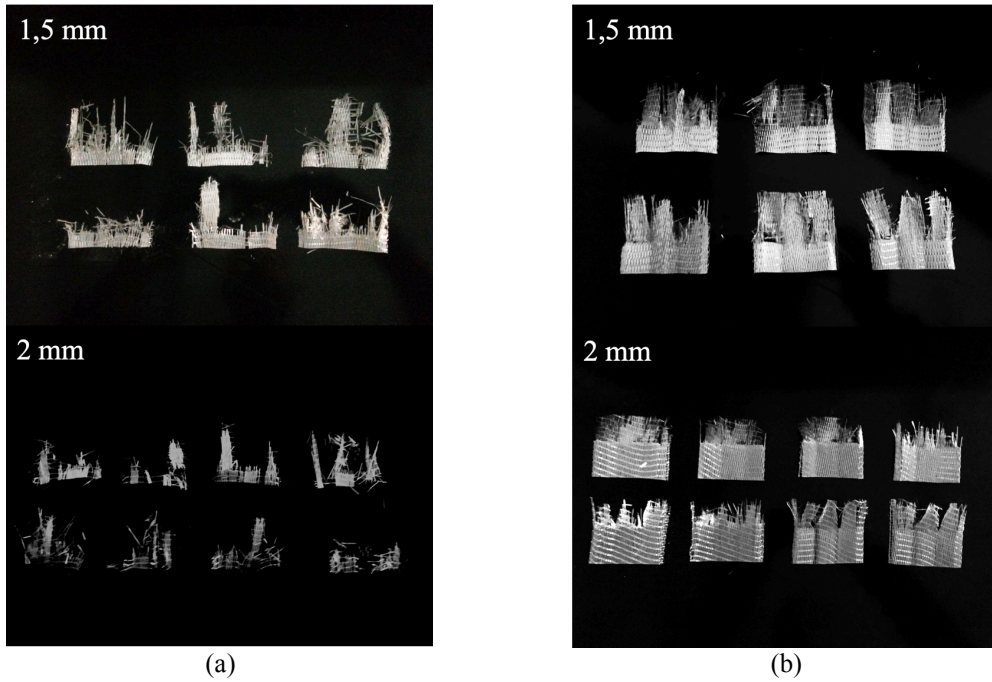


Figura 77. (a) Detalle de las fibras rotas en el ensayo de compresión cuasi-estática; (b) detalle de las fibras rotas en el ensayo de compresión dinámica.

Cuando los resultados de los dos ensayos de compresión son comparados (Tabla 12), se puede percibir el efecto de los diferentes modos de fallo predominantes. Aunque la fuerza de pico es similar para ambas velocidades de compresión, se puede observar una clara reducción en la fuerza media en ambos espesores, aproximadamente un 40 % para las muestras de 1,5 mm y un 35 % para las de 2 mm. Consecuentemente, el valor de *SEA* de las muestras de 1,5 mm de espesor se reduce de 61,9 kJ/kg a 34,1 kJ/kg; y en el caso de las muestras de 2 mm de espesor, la reducción va desde 65,7 kJ/kg hasta 43,6 kJ/kg. Por lo tanto, se puede concluir que para la geometría analizada, el incremento de la velocidad de compresión reduce la capacidad de absorción de energía de las celdas unitarias.

Tabla 12. Resultados de los ensayos de compresión de la celda unitaria.

Configuración	Espesor (mm)	Velocidad de compresión	Propiedades de absorción de energía				Modo de fallo
			<i>SEA</i> (kJ/kg)	P_{max} (kN)	P_{mean} (kN)	η_c (%)	
Celda unitaria	1,5	10 mm/min	61,9 ± 4,4	14,8 ± 2,0	11,8 ± 0,8	76 ± 6	I
Celda unitaria	2	10 mm/min	65,7 ± 0,9	21,9 ± 0,2	18,6 ± 0,2	85 ± 1	I
Celda unitaria	1,5	15 km/h	34,1 ± 1,0	13,4 ± 0,3	7,2 ± 0,4	54 ± 2	I, II
Celda unitaria	2	15 km/h	43,6 ± 1,9	24,2 ± 1,5	12,2 ± 1,6	51 ± 5	I, II

7.3. PROTOTIPO CELULAR

7.3.1. Diseño del prototipo celular

Los factores de diseño que determinan la cantidad de energía absorbida por el prototipo celular son la celda unitaria (material, geometría y espesor), el número y longitud de las celdas unitarias y el número de prototipos celulares en el vehículo. Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos en los ensayos de compresión cuasi-estática y dinámica de las celdas unitarias y la energía cinética del carro de impacto, se puede realizar una estimación de la longitud del prototipo celular mediante la siguiente ecuación:

$$l_p = \frac{E_k}{N_p \cdot N_{CU} \cdot SEA_{CU} \cdot \rho_{LCU} \cdot 10^3} \quad (7.1)$$

donde, l_p es la longitud del prototipo celular (mm); N_p es el número de prototipos celulares en el vehículo; N_{CU} es el número de celdas unitarias en el prototipo celular; SEA_{CU} es el SEA obtenido de los ensayos de compresión cuasi-estática o dinámica de las celdas unitarias (kJ/kg); y ρ_{LCU} es la densidad lineal de las celdas unitarias (kg/m).

En la Figura 78 se presenta la estimación realizada en base a la ecuación 7.1 de la longitud mínima del prototipo celular (compuesto por 10 celdas unitarias). Como se puede observar, para el prototipo celular de 1,5 mm de espesor (Figura 78a), la longitud mínima puede variar desde 150 mm a 250 mm dependiendo de la velocidad de compresión del ensayo de caracterización. La misma tendencia se observa en el espesor de 2 mm (Figura 78b), donde la longitud mínima varía desde 100 mm hasta 150 mm. Con el objetivo de asegurar que la longitud de los prototipos celulares sea suficiente para el ensayo dinámico, se ha considerado la estimación máxima de longitud. Por lo tanto, la longitud del prototipo celular de 1,5 mm de espesor es de 250 mm; y de 150 mm en el caso del de 2 mm de espesor. Además, con el objetivo de tener suficiente longitud libre para atar los componentes al carro de impacto, la longitud de todos los prototipos celulares se incrementó 50 mm.

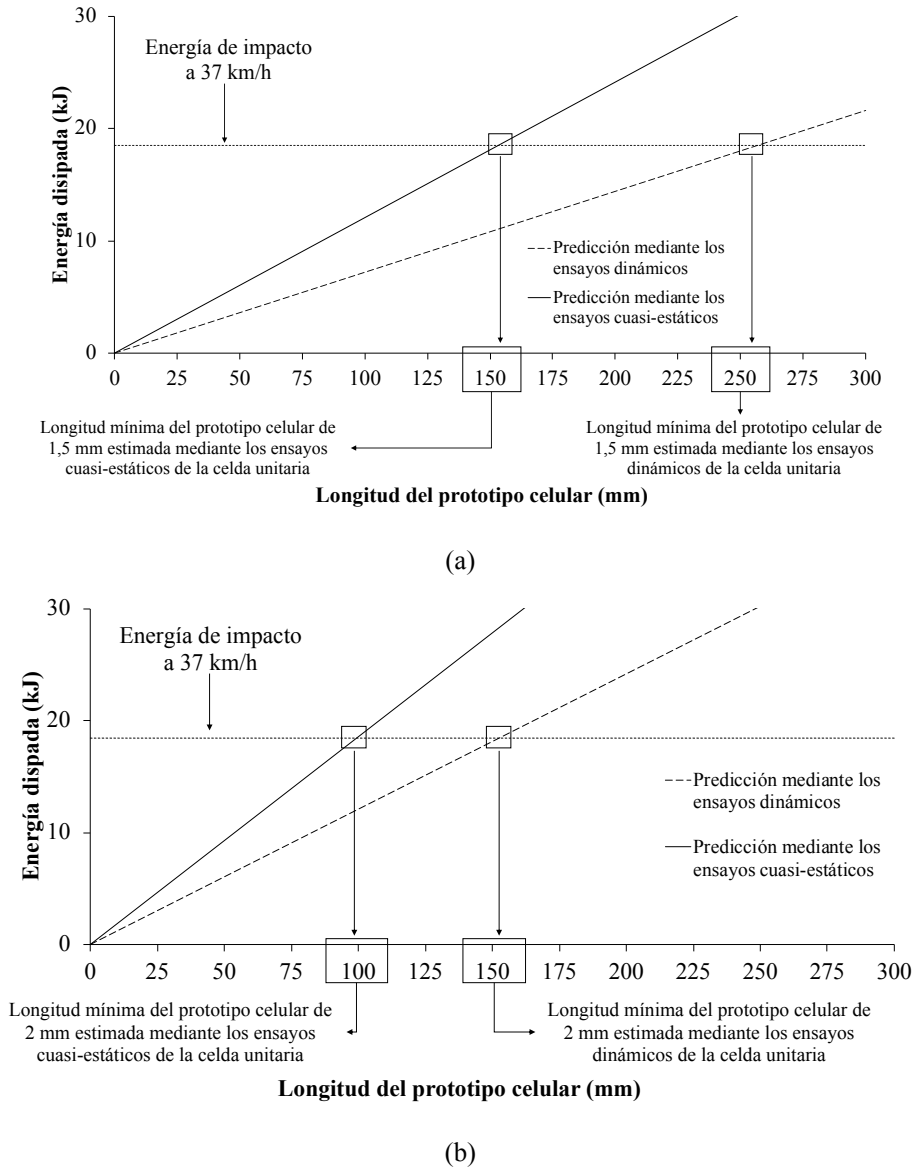
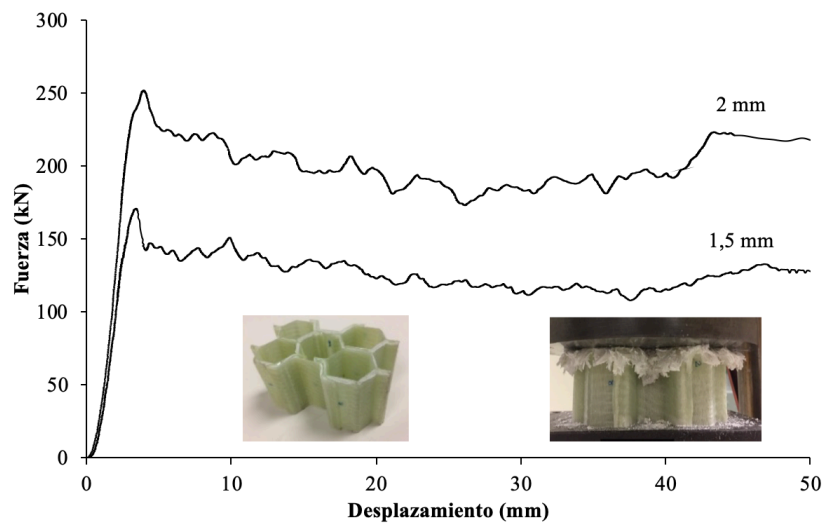


Figura 78. Estimación de la longitud mínima del prototipo celular basada en la caracterización de la celda unitaria: (a) 1,5 mm; (b) 2 mm.

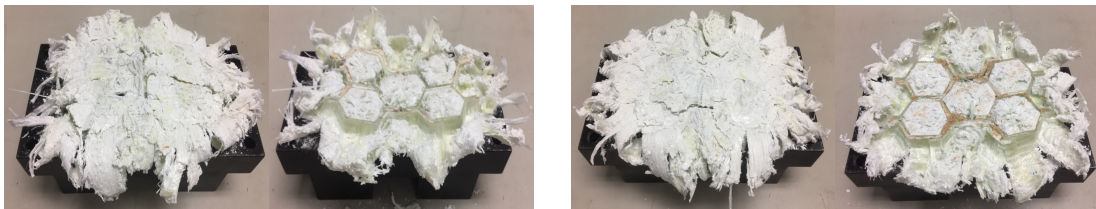
7.3.2. Ensayo de compresión cuasi-estática – Prototipo celular

Con lo que respecta a los ensayos de compresión cuasi-estática realizados a los prototipos celulares, la Figura 79a presenta las curvas más representativas de fuerza-desplazamiento obtenidas para los dos espesores analizados. En este caso, como con las celdas unitarias, todos los prototipos celulares presentaron un colapso progresivo y estable. Aparentemente, no se encontraron diferencias en las curvas fuerza-desplazamiento (excepto valores más elevados debido a la combinación de las celdas unitarias). Con el objetivo de analizar los mecanismos de deformación y fractura, se muestran las imágenes de la vista superior e inferior de cada muestra (Figura 79b y Figura 79c). Realizando una comparación con las celdas unitarias, los prototipos celulares presentan mayor cantidad

de fibras rotas en velocidades de compresión cuasi-estática. Este efecto no se ha podido analizar cuantitativamente debido al tamaño del componente y el horno disponible. No obstante, comparando el estado de las muestras tras el ensayo, la mayor cantidad de *BFP* del prototipo celular es evidente (todos los prototipos fueron completamente desintegrados). Este hecho puede ser debido a que el Modo I de fallo es afectado por la geometría del prototipo celular, ya que la propagación de la grieta axial y la división axial entre frentes están obstaculizados por la interacción entre las celdas unitarias adyacentes. En esta vía, se aprecia una ligera reducción de los valores de *SEA* en el prototipo celular con respecto a la celda unitaria (alrededor de un 5 %). Este efecto se debe al incremento de la fuerza pico, que es ligeramente superior que la suma de las fuerzas pico de cada celda unitaria, hecho atribuible a la mayor estabilidad del prototipo celular. Adicionalmente, cabe destacar que no se han identificado los problemas de pandeo local observados en las celdas unitarias de 1,5 mm de espesor.



(a)



(b)

(c)

Figura 79. (a) Curvas fuerza-desplazamiento del ensayo de compresión cuasi-estática de los prototipos celulares; (b) prototipo celular de 2 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior); (c) prototipo celular de 1,5 mm de espesor tras el ensayo de compresión cuasi-estática (vistas superior e inferior).

7.3.3. Ensayo de compresión dinámica – Prototipo celular

Una vez se ha estimado la longitud del prototipo celular en base a los ensayos de compresión de las celdas unitarias, se pueden llevar a cabo los ensayos de compresión dinámica de los prototipos celulares. La Figura 80a y la Figura 81a presentan cuatro imágenes de cada componente durante el impacto. Las tres curvas fuerza-desplazamiento obtenidas de los datos del acelerómetro para cada espesor se muestran en la Figura 80b y la Figura 81b. Además, en la Figura 80c y la Figura 81c se puede observar el estado de los prototipos tras el ensayo. Todos los prototipos presentaron un colapso progresivo y estable.

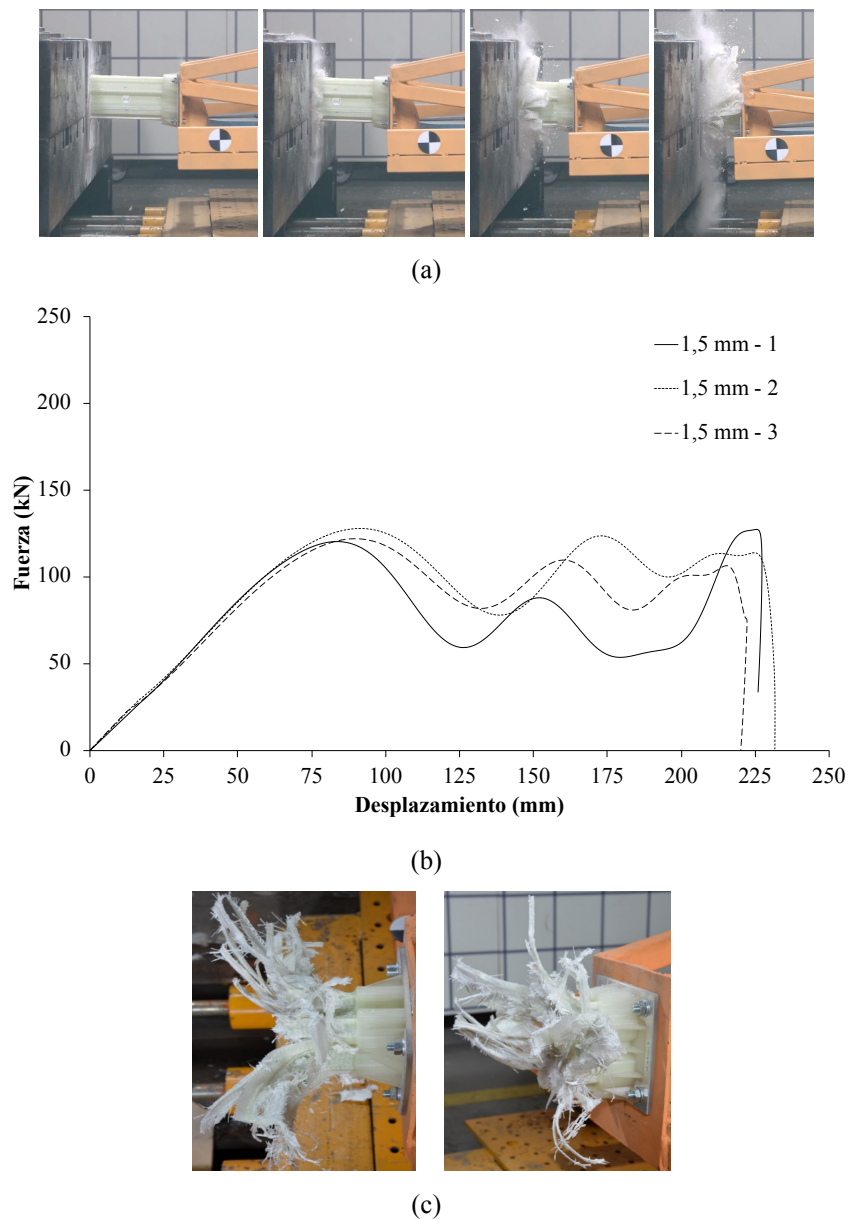


Figura 80. Prototipo celular de 1,5 mm de espesor: (a) secuencia del ensayo dinámico; (b) curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión dinámica; (c) detalle del estado del prototipo tras el ensayo dinámico.

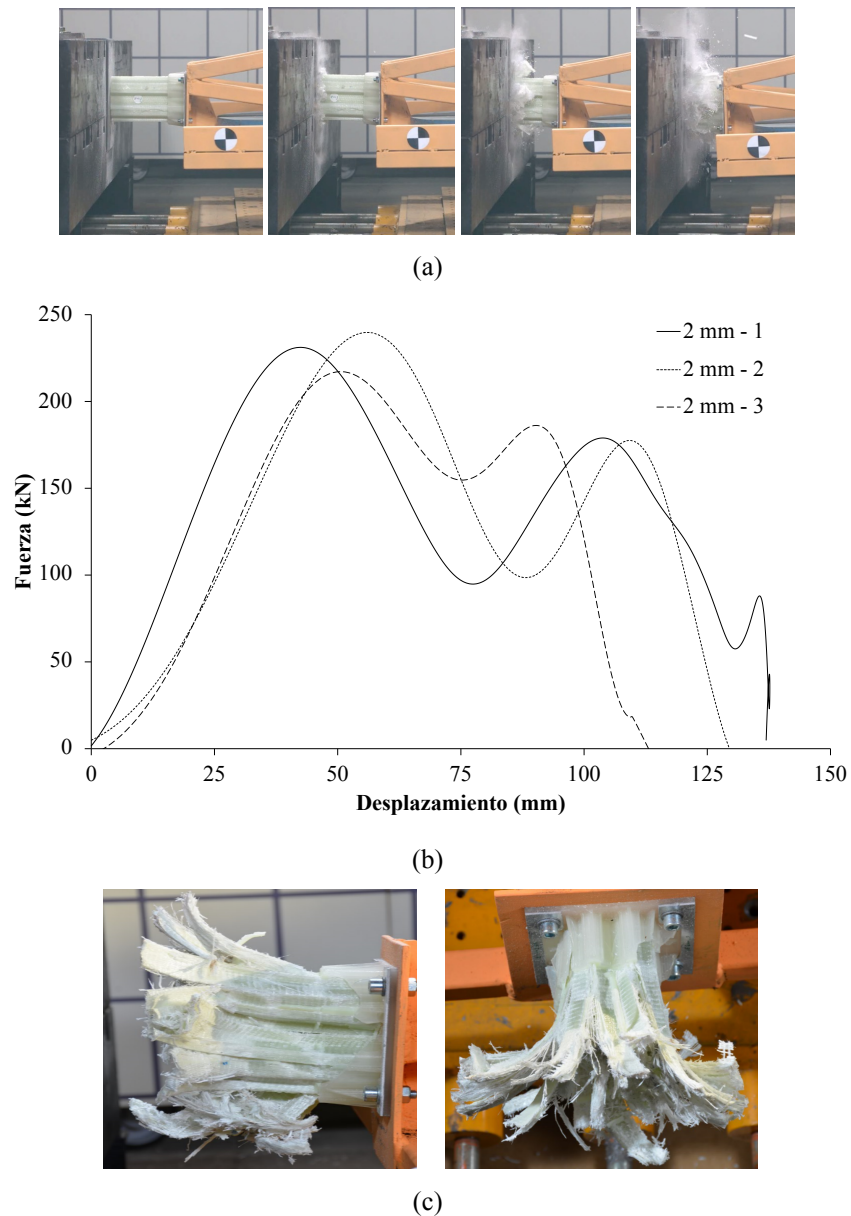


Figura 81. Prototipo celular de 2 mm de espesor: (a) secuencia del ensayo dinámico; (b) curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos de compresión dinámica; (c) detalle del estado del prototipo tras el ensayo dinámico.

En lo referente a los mecanismos de deformación, se identificaron los mismos mecanismos que en el caso de los ensayos de compresión cuasi-estática. Sin embargo, como lo que ocurre en el caso de los ensayos dinámicos de las celdas unitarias, el porcentaje de fibras rotas se reduce significativamente con respecto a los prototipos ensayados a velocidad de compresión cuasi-estática. Por lo tanto, la capacidad de absorción de energía se ve afectada negativamente. Este hecho se ve respaldado por los valores obtenidos en el ensayo dinámico mostrados en la Tabla 13. Los valores de *SEA* se reducen desde aproximadamente 60 kJ/kg a 40-45 kJ/kg dentro de la variabilidad experimental (para ambos espesores). Sin embargo, se debe mencionar que los valores de

SEA medidos en ambos espesores a velocidades de compresión dinámica son similares a los valores obtenidos con las celdas unitarias de 2 mm en velocidad de compresión dinámica. Con lo que respecta a la fuerza pico y las fuerzas medias, se ha medido una reducción cerca del 30 % en prácticamente todos los prototipos, dicha reducción está relacionada en gran medida con la mayor presencia de delaminación, en lugar de rotura de fibras. Como en los ensayos de compresión cuasi-estática, la fuerza pico está cerca de la suma de la fuerza pico individual de cada celda unitaria.

Tabla 13. Resultados de los ensayos de compresión del prototipo celular.

Configuración	Espesor (mm)	Velocidad de compresión	Propiedades de absorción de energía				Modo de fallo
			<i>SEA</i> (kJ/kg)	P_{max} (kN)	P_{mean} (kN)	η_c (%)	
Prototipo celular	1,5	10 mm/min	56,6 ± 1,0	175,0 ± 5,0	123,7 ± 12,7	71 ± 5	I
Prototipo celular	2	10 mm/min	62,7 ± 2,2	258,4 ± 8,0	195,7 ± 3,0	75 ± 2	I
Prototipo celular	1,5	37 km/h	40,1 ± 2,6	123,3 ± 4,2	86,3 ± 9,3	69 ± 8	I, II
Prototipo celular	2	37 km/h	47,2 ± 4,1	229,5 ± 9,7	131,5 ± 5,3	57 ± 3	I, II

Finalmente, la Figura 82 muestra una comparación gráfica de los valores de *SEA* obtenidos en los ensayos cuasi-estáticos y dinámicos de todas las muestras estudiadas. Analizando los resultados, se puede afirmar que la capacidad de energía se ve reducida en velocidades de compresión dinámicas.

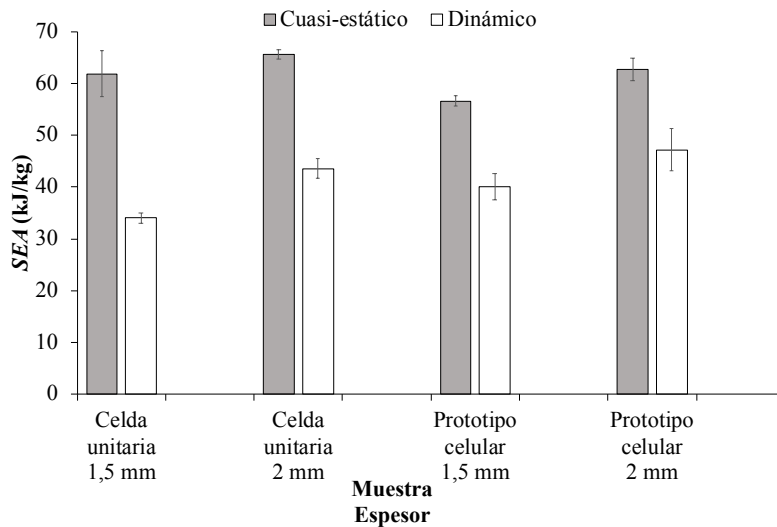


Figura 82. Resultados de los ensayos de compresión dinámica y cuasi-estática de todas las muestras.

Por otro lado, se puede asumir que la estimación del prototipo celular no puede realizarse mediante ensayos de compresión cuasi-estáticos, incluso empleando la misma configuración. El modo de fallo es diferente en altas velocidades de compresión y consecuentemente, se obtienen grandes diferencias en los valores de *SEA*. Sin embargo, se puede observar que los valores de *SEA* entre la celda unitaria y el prototipo celular en los ensayos dinámicos son similares. Esta relación también puede ser identificada analizando la longitud de colapso máxima de los prototipos celulares (aproximadamente 225 mm en el caso del prototipo celular de 1,5 mm de espesor y 125 mm en el caso del de 2 mm), la cual se encuentra muy cerca de la predicción obtenida mediante los ensayos a compresión dinámica de las celdas unitarias.

Por lo tanto, se puede afirmar que, para el diseño de estructuras de absorción de energía basados en componentes celulares, se puede emplear la caracterización de la celda unitaria a velocidades de compresión dinámicas. El ensayo de compresión dinámica de la celda unitaria se puede llevar a cabo mediante una máquina estándar de caída de dardo, equipada con un acelerómetro. El ensayo del prototipo celular en cambio, se debe realizar en unas instalaciones capaces de impactar el carro (equipado con acelerómetros) contra una barrera a la velocidad requerida. Por lo tanto, el equipamiento necesario para ensayar los prototipos celulares es más complejo y caro que los ensayos de las celdas unitarias. Además, comparando el coste de los prototipos, la reducción en costes es incluso mayor debido a que el prototipo celular este compuesto por las celdas unitarias (mayor consumo de materias primas y tiempo de ensamblaje).

7.4. CONCLUSIONES

En este apartado, se ha realizado un análisis de la viabilidad de diseñar estructuras de absorción de energía como componentes celulares, basándose en la caracterización de las celdas unitarias. Para ello, se ha analizado el efecto de la velocidad de compresión y el espesor sobre la capacidad de absorción de energía. A continuación, se muestran las principales conclusiones obtenidas:

- Los valores de *SEA* de las celdas unitarias y de los prototipos celulares son similares. Además, el efecto de la velocidad es también el mismo, ya que, en ambos casos los valores de *SEA* obtenidos a compresión dinámica son menores que los obtenidos a compresión cuasi-estática. Este descenso se puede atribuir a

la reducción de la fuerza media observada en los ensayos dinámicos, debido al cambio en el mecanismo de deformación predominante bajo condiciones dinámicas, de fibras rotas a delaminación.

- El espesor de la pared del componente es un parámetro crítico, ya que, incluso empleando el mismo espesor en las celdas unitarias y en los prototipos celulares, se han encontrado diferencias significativas en el caso de las paredes más finas. El origen de las desviaciones está relacionado con el hecho de que en las celdas unitarias, el pandeo local es más probable durante el ensayo que en el caso de los prototipos celulares con el mismo espesor.
- Los valores de *SEA* de las celdas unitarias y los prototipos celulares son similares cuando la caracterización se realiza con el mismo espesor y velocidad de ensayo, ya que los mecanismos de deformación y fractura son los mismos en ambos casos. Del mismo modo, la fuerza pico del prototipo celular puede estimarse multiplicando el valor obtenido con las celdas unitarias y el número de las mismas en el prototipo celular.

Por lo tanto, se puede postular que el diseño de estructuras de absorción de energía basados en componentes celulares puede ser factible únicamente si, dicho diseño está basado en los ensayos de compresión dinámica de las celdas unitarias. Este hecho implica una reducción de los costes durante la etapa de diseño y validación de las estructuras de absorción de energía, debido a la simplicidad y bajo coste de los ensayos dinámicos de las celdas unitarias en comparación con los ensayos de los prototipos celulares.

Finalmente, se muestran los objetivos generales de la presente tesis doctoral, donde se destacan aquellos que se han cumplido hasta ahora:

- ✔ Desarrollar y validar nuevas formulaciones fotocurables para el proceso de pultrusión UV.
- ✔ Desarrollar y validar un modelo analítico de la cinética de curado UV a través del espesor del composite.
- ✔ Diseñar componentes celulares de absorción de energía basados en la caracterización de las celdas unitarias.

Capítulo 8

Explotación de resultados

CAPÍTULO 8

Explotación de resultados

En este capítulo se explora la creación de una *Startup* a través de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral. Para ello, en primer lugar, se presenta la metodología empleada para la creación de la *Startup*. A continuación, se reflexiona a través del *Business case* sobre el potencial de la tecnología para su industrialización y se propone un modelo de negocio basado en la metodología *Lean Startup*. Finalmente, se presenta un análisis de riesgos y la configuración de la futura *Startup*.

8.1. METODOLOGÍA *LEAN STARTUP*

Es una realidad que el 75 % de las *Startups* fracasan [126], algo que no es de extrañar dado que son organizaciones que crean nuevos productos en condiciones de gran incertidumbre [127]. Este hecho implica que la elección de la metodología correcta para su creación es algo crucial. Existen multitud de ejemplos de nuevas empresas, que en un principio parecían prometedoras, pero que tras una gran inversión acaban precipitándose al desastre. Un ejemplo de ello es la *Startup Juicero* [128]. El creador de esta empresa desarrolló un exprimidor de zumos con el mismo concepto que las cápsulas de *Nespresso*®. Convenció a los inversores y recibió 120 millones de dólares para la creación de la *Startup*. Una vez desarrollado el producto e introducido en el mercado, los clientes potenciales no lo recibieron como se esperaba y fracasó estrepitosamente. Analizando lo que le pasó a *Juicero*, se podría afirmar que el error cometido consistió en no contrastar el producto con el cliente antes de invertir tiempo y dinero en su desarrollo. En este pilar es donde se asienta la metodología propuesta por Steve Blank y reforzada por Erik Ries [126]. Esta metodología denominada *Lean Startup*, por sus semejanzas con el *Lean Manufacturing* desarrollado por Toyota, presenta tres principios clave [126,128,129]:

- Resumir las hipótesis.
- Testear las hipótesis con el cliente.
- Desarrollar ágilmente el producto o servicio en colaboración con el cliente.

Para la realización del primer punto, Steve Blank destaca la herramienta creada por Osterwalder y Pigneur [126,130] denominada *Business Model Canvas* (BMC). En ella se presentan todas las hipótesis separadas en dos bloques principales, la creación de la propuesta de valor en el mercado y cómo llevar a cabo dicha propuesta. Para la creación de la propuesta de valor, Osterwalder y Pigneur [130] recomiendan el empleo de la herramienta conocida como *Value Proposition Canvas* (VPC), pensada para comparar las necesidades del cliente con la propuesta de valor. El segundo punto, se lleva a cabo mediante lo que se denomina producto mínimo viable (PMV), el cual consiste en la creación de un prototipo de mínimo coste, dirigido a confirmar las hipótesis generadas en el modelo de negocio [127–129]. Una vez validado el PMV, comienza el último punto, el cual consiste en escuchar y aprender del cliente para ajustar el producto final a sus necesidades reales. No obstante, es posible que el PMV no sea validado en la segunda fase, en ese caso, el emprendedor deberá pivotar y comenzar el proceso de nuevo.

Existen numerosos ejemplos de *Startups* que han tenido éxito con esta metodología. Un ejemplo es la empresa *Exovite* [128], la cual aprovechó la impresión 3D para realizar un PMV que consistía en una férula de plástico que sustituía la escayola utilizada en casos de traumatismos. Actualmente, se ha convertido en una empresa de biotecnología especializada en sistemas de rehabilitación. Otro ejemplo muy conocido es el de *Zappos* [128], su fundador, Nick Swinmurn, realizó una sencilla prueba. Se acercó a diferentes establecimientos de calzado y les propuso sacar fotos a los zapatos para ponerlas en una web, una vez el cliente compraba el zapato por la web, Nick Swinmurn se acercaba a la tienda, lo compraba y lo enviaba. Diez años después, *Zappos* fue comprado por Amazon por 1.200 millones de dólares. Evidentemente, el camino en la creación de una *Startup* está repleto de obstáculos, por lo que un buen plan de negocio no puede triunfar sin un aspecto clave, la perseverancia. Lo importante no consiste en no fracasar, sino saber levantarse, aprender de los errores y continuar.

En el caso de la pultrusión UV, el componente de riesgo es muy elevado, dado que, al tratarse de una empresa fabril, la inversión inicial ha de ser muy elevada. Es por ello que el principio básico de la minimización del riesgo propuesto por la metodología *Lean*

Startup, puede ayudar a reducir dicho riesgo. Por lo tanto, el modelo de negocio que se desarrolla a continuación se ha basado en esta metodología.

8.2. BUSINESS CASE

Es importante destacar que las *Startups* más exitosas son aquellas que se centran en un único mercado cada vez [127]. El intentar abarcar muchos mercados puede resultar en un fracaso por fraccionamiento de esfuerzos y, por lo tanto, el presente estudio se va a centrar en un único mercado, concretamente, en la industria de la automoción. A continuación, se analizan las debilidades, amenazas, fortalezas y oportunidades de la tecnología mediante un análisis DAFO (Figura 83).

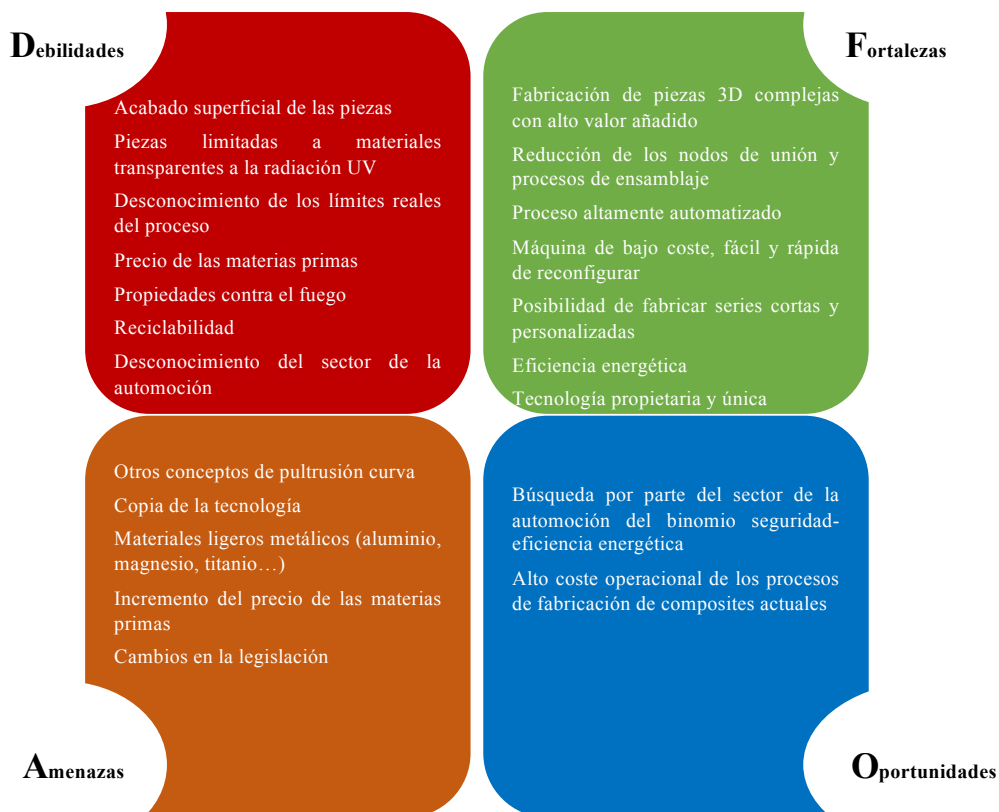


Figura 83. Análisis DAFO enfocado a la industria de la automoción.

En primer lugar, se deben analizar las oportunidades actuales que ofrece el sector de la automoción. En este sentido, dos de las mayores preocupaciones sociales actuales son la eficiencia energética de los vehículos y la seguridad en carretera. El transporte en carretera contribuye en una quinta parte del total de las emisiones de dióxido de carbono

(CO₂) de la Unión Europea (UE), y es el único sector principal de la UE donde las emisiones continúan aumentando, unos 119 millones de toneladas en el periodo de 1990-2013 [78]. Además, 25.300 personas murieron en las carreteras de la UE en 2017, y no menos de 1.400.000 personas resultaron heridas en 2015, lo que además se traduce en un coste de aproximadamente 120 billones de euros anuales [131,132].

Los composites de matriz polimérica pueden reducir hasta un 70 % el peso de los vehículos y disipar cinco veces más energía de impacto que los metales [97]. Por lo tanto, no es de extrañar que los composites de matriz polimérica se encuentren en las agendas estratégicas de todos los fabricantes de automóviles [133]. Sin embargo, el alto coste operacional de los procesos de fabricación actuales, unido a que la fabricación representa aproximadamente un 60 % del coste final de la pieza de composite [5], ha reducido el empleo de los composites a aplicaciones nicho. En consecuencia, la industria de los composites está realizando un gran esfuerzo en desarrollar nuevos procesos y técnicas más rentables para la fabricación de composites.

La pultrusión UV podría ser uno de estos procesos, ya que la combinación de la pultrusión tradicional con el curado UV permite la fabricación de piezas 3D complejas con un proceso altamente automatizado. Poder fabricar piezas 3D continuas, reduce las operaciones de ensamblaje y la cantidad de nodos de unión, lo que, unido a la alta automatización del proceso, se traduce en una reducción de los costes. Además, el hecho de que las fuerzas de tiro sean tres ordenes de magnitud menores que en el caso de la pultrusión tradicional implica que la máquina sea de fácil y rápida reconfiguración, reduciendo al mismo tiempo el coste total de la máquina. Por otro lado, la reducción del tamaño y la complejidad del molde permiten la posibilidad de fabricar series cortas y personalizadas. Del mismo modo, el empleo de la radicación UV fuera del molde, en lugar del curado térmico tradicional, reduce considerablemente la energía necesaria para la fabricación de las piezas y, por lo tanto, el proceso es energéticamente más eficiente.

Ha de remarcarse, que esta tecnología es propia y única, por lo que la *Startup* sería la única empresa en el mundo que podría fabricar piezas mediante esta tecnología. No obstante, la pultrusión UV presenta ciertas limitaciones o debilidades, que es necesario tener en cuenta para poder minimizar su impacto:

- El acabado superficial del perfil no presenta la misma calidad que los perfiles fabricados mediante la pultrusión tradicional, debido a que el curado se realiza

fuera del molde. Este hecho, puede reducir las aplicaciones a piezas sin necesidades estéticas, o en su defecto, puede requerir operaciones de mejora de la calidad superficial tras la fabricación.

- El curado UV está limitado a piezas cuyos materiales sean transparentes a la radiación UV. Por lo tanto, mediante esta tecnología no se pueden emplear refuerzos como la fibra de carbono. No obstante, debido al interés de la industria de la automoción en el empleo de refuerzos de carbono, ya se han realizado algunas pruebas de concepto para poder superar esta limitación.
- El alto componente tecnológico y de innovación de la pultrusión UV, implica que actualmente se desconozcan los límites reales del proceso. Estos límites están directamente relacionados con el tipo de pieza objetivo (geometría, refuerzo, sección transversal) y, por lo tanto, cada producto puede presentar sus propias limitaciones.
- Como cualquier otro proceso de fabricación de composites, la pultrusión UV está influenciada por el elevado precio de las materias primas. La solución a esta limitación pasa por crear alianzas con proveedores de resinas, refuerzos y fotoiniciadores.
- Las propiedades de resistencia al fuego de los composites son muy bajas, por lo que su incorporación en aplicaciones donde se precisa un buen comportamiento al fuego es limitada. No obstante, existen diferentes estrategias para mejorar el comportamiento al fuego de los composites, habiendo sido una de ellas motivo de estudio en la presente tesis doctoral.
- Los problemas de reciclabilidad de los composites es un problema latente en el mercado, ya que su empleo masivo en automoción podría generar un problema medioambiental. Aún así, ya pueden encontrarse resinas termoestables reciclables [134,135].
- Tanto Mondragon Unibertsitatea como Iruena Group desconocen el sector de la automoción. Mitigar esta debilidad pasa por aliarse con un compañero industrial que conozca el sector y que pueda guiar a la *Startup* en su inclusión en este mercado.

Por otro lado, todas las *Startups* están sujetas a amenazas externas que no pueden ser controladas, pero sí minimizadas. El caso de la pultrusión UV no es una excepción, ya que otros procesos de fabricación con un concepto similar, como es el caso de la

pultrusión térmica curva, o los materiales metálicos ligeros como el aluminio, magnesio o titanio, podrían ocupar el mismo nicho de mercado. En el primer caso, como ya se ha comentado en la presente tesis doctoral, son procesos que actualmente presentan una baja productividad, las piezas están limitadas a un único radio de curvatura y los moldes son complejos y caros. No obstante, es necesario mantener una vigilancia tecnológica actualizada para conocer la evolución de estas tecnologías. En cuanto a los materiales metálicos, la amenaza podría convertirse en una oportunidad si se estudia la posibilidad de combinar ambos materiales. De hecho, los composites no deben entenderse como una sustitución de los materiales metálicos, sino como un material complementario.

Otra de las amenazas a las que está sujeta cualquier *Startup* con un producto o proceso que todavía no existía en el mercado, consiste en que otra entidad copie la tecnología. Aunque en algunas ocasiones este hecho puede resultar positivo si se traduce en una ampliación del mercado, es recomendable proteger el producto o la tecnología. Es por ello que se pretende patentar la tecnología y los productos fabricados mediante la misma.

Finalmente, tanto la legislación como el precio de las materias primas pueden verse modificados, convirtiéndose en oportunidad si la connotación del cambio es positiva o en una debilidad en caso contrario. El desarrollo de un buen plan de contingencias unido a un conocimiento del mercado y de su legislación, pueden minimizar los efectos negativos y aprovechar los positivos.

8.3. *VALUE PROPOSITION CANVAS*

Mediante el VPC (Figura 84) la futura *Startup* puede resumir sus hipótesis, las cuales se dividen en dos bloques principales: las necesidades del cliente (derecha) y la propuesta de valor (izquierda). El objetivo principal de esta herramienta consiste en poner en contraposición las necesidades y miedos del cliente, con la propuesta de valor que ofrece la *Startup* [126]. Una vez completado el lienzo, el emprendedor o emprendedores deberán evaluar si su propuesta de valor está realmente ligada con las necesidades del cliente.

Como ya se ha comentado, el modelo de negocio desarrollado en este capítulo está enfocado a la industria de la automoción, y concretamente a los OEMs de dicha industria. Por lo tanto, el VPC que se muestra en la Figura 84 está dirigido a este tipo de clientes.

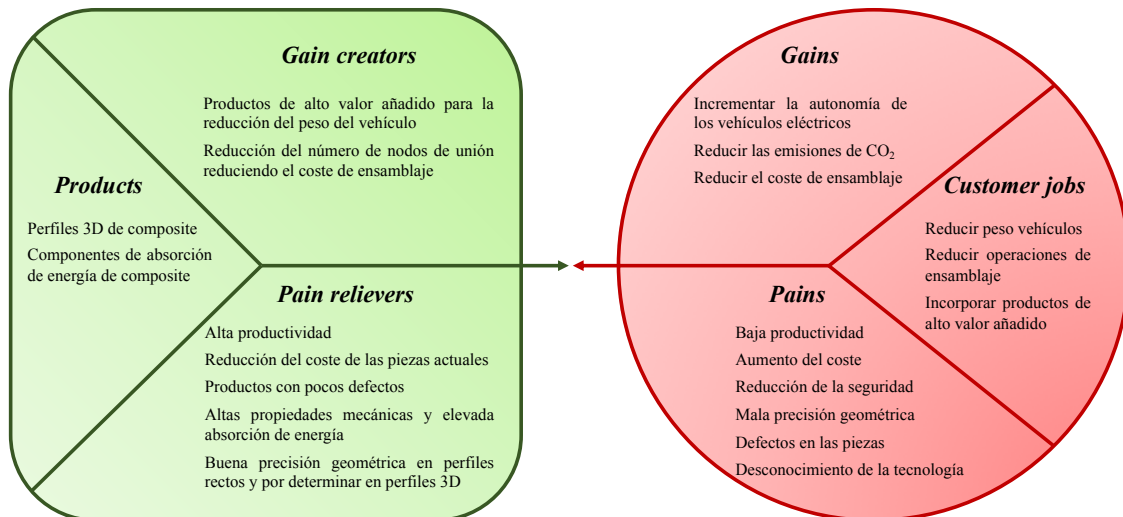


Figura 84. Value proposition canvas.

8.3.1. Necesidades del cliente

En este bloque se establecen las hipótesis relacionadas con los clientes potenciales de la *Startup*. Estas hipótesis deben reflejar qué esfuerzos está realizando el cliente para solucionar una problemática (*customer jobs*), qué problemática se quiere resolver mediante dichos esfuerzos (*gains*) y qué miedos o frustraciones tiene el cliente para adoptar una solución a la problemática (*pains*).

8.3.1.1. Customer jobs

Como ya se ha observado en el apartado del *Business case*, uno de los objetivos de la industria de la automoción está dirigido a la reducción del peso del vehículo. Como se puede ver en la Figura 85a, elementos estructurales como los que componen el chasis, suponen hasta un 27 % del peso total del vehículo. Por lo que, una de las estrategias que el cliente está estudiando, es el empleo de materiales de alto valor añadido, como los composites o los materiales metálicos ligeros (Figura 85b). La incorporación de estos materiales a los vehículos proporciona no solo una posible solución a la reducción del peso, sino que además se convierte en un componente de *marketing* importante. Además, la reducción de los costes ha sido y seguirá siendo uno de los objetivos principales de la industria de la automoción. Por lo tanto, reducir los nodos de unión y, en consecuencia, las operaciones de ensamblaje es un trabajo de diseño continuo en esta industria.

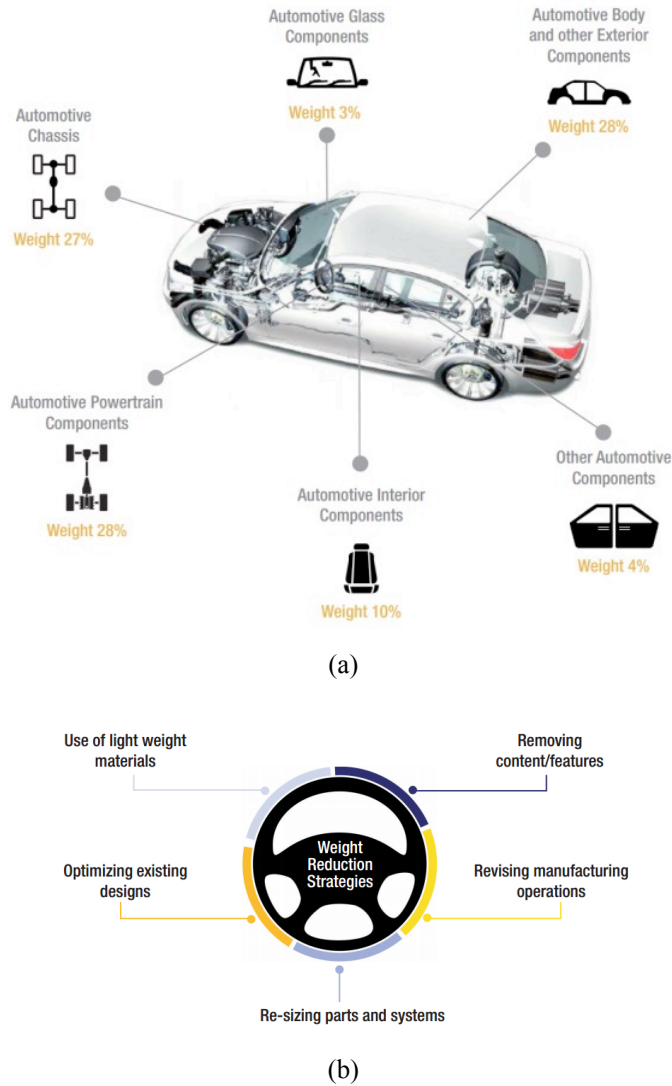


Figura 85. Reducción del peso de los vehículos [136]: (a) porcentaje de reducción del peso total del vehículo por componente; (b) estrategias para la reducción del peso.

8.3.1.2. Gains

La demanda por parte del mercado de vehículos eléctricos ya es una realidad. Sin embargo, los problemas de autonomía unido al peso de las baterías, el cual es un agravante del anterior, han limitado la producción de estos vehículos a pequeños nichos de mercado (vehículos urbanos, de reparto o de alta gama). Los fabricantes de automóviles son conscientes del cambio de paradigma y de las oportunidades que éste genera, lo que ha dado lugar a una carrera por aumentar la autonomía, y, en consecuencia, en reducir el peso de los vehículos. No obstante, la reducción del peso también afecta a los vehículos de combustión interna, pero en este caso, el objetivo consiste en reducir las emisiones de CO₂. De hecho, una reducción de 100 kg del peso total del vehículo, puede suponer una reducción de las emisiones de hasta un 8,5 % [79]. Por lo tanto, la solución

a esta problemática supone una gran oportunidad de negocio, ya que puede ser aplicada indistintamente a ambos tipos de vehículo.

Por otro lado, la elevada competitividad de este mercado, implica que una reducción del precio final del vehículo pueda traducirse en un elemento diferenciador con respecto a los competidores. Es por ello que, la reducción de los costes durante el proceso de fabricación, como la reducción de los nodos de unión o las operaciones de ensamblaje, sea de suma importancia.

8.3.1.3. *Pains*

Una de las mayores frustraciones que tiene la industria de la automoción con respecto al empleo de los composites, es la baja productividad y el alto coste de los procesos de fabricación. Por otro lado, el desconocimiento de las nuevas tecnologías emergentes, se traduce en que los principales OEMs sean reticentes a la hora de invertir. Además, la industria de la automoción se caracteriza por presentar altos estándares de calidad. Un ejemplo de ello es la metodología *Advanced Product Quality Planning* (APQP), la cual es un requisito de la especificación técnica ISO/TS 16949. Esta metodología de calidad, marca las pautas a seguir en el desarrollo de un nuevo producto con el objetivo de satisfacer las necesidades del cliente.

8.3.2. Propuesta de valor

En este bloque se pone de manifiesto la propuesta de valor que ofrece la *Startup* para dar respuesta a las necesidades del cliente. Para tal fin, se deben plantear los productos que la *Startup* propone para afrontar los esfuerzos del cliente (*products*), cómo estos productos son capaces de resolver su problemática (*gain creators*) y las características del producto dirigidas a reducir sus preocupaciones y frustraciones (*pain relievers*).

8.3.2.1. *Products*

Mediante la pultrusión UV se pueden fabricar perfiles rectos y perfiles curvos, es por ello que se proponen dos tipos de productos:

- Piezas 3D de composite.
- Componentes de absorción de energía en caso de impacto frontal.

Ambos son productos de alto valor añadido que pueden afrontar los esfuerzos dirigidos a la reducción del peso total del vehículo. Además, mediante las piezas 3D de composite se podrían reducir los nodos de unión y, en consecuencia, las operaciones de ensamblaje.

8.3.2.2. *Gain creators*

Como se ha indicado anteriormente, mediante las piezas 3D de composite se pueden reducir los nodos de unión, lo que se traduce en una reducción del coste durante el proceso de ensamblaje. Además, la reducción del peso total del vehículo que supone el empleo de materiales como los que se proponen, aumentaría la autonomía de los vehículos eléctricos y reduciría las emisiones de los vehículos de combustión interna. De hecho, ya existen en el mercado vehículos que emplean composites para aumentar su autonomía (Tesla Model S de Mansory), o reducir su consumo (BMW serie 7).

8.3.2.3. *Pains relievers*

El empleo de materiales como los composites aseguran la reducción del peso del vehículo sin que esto se traduzca en una reducción de la seguridad del pasajero, debido a sus altas propiedades mecánicas y capacidad de absorción de energía. Además, el empleo de la pultrusión UV para su fabricación asegura una alta automatización y productividad, lo que implica una reducción del coste de la pieza objetivo con respecto a las piezas actuales de composite.

Por otro lado, la calidad dimensional y geométrica de los perfiles rectos fabricados mediante Pultrusión UV ha sido demostrada tanto en los trabajos desarrollados por Tena *et al.* [16] y Esnaola *et al.* [97], como en la presente tesis doctoral. En lo referente a los perfiles 3D de geometría compleja, esta precisión está por determinar. Sin embargo, para perfiles simples fabricados mediante *roving*, la precisión geométrica ya quedó patente en el trabajo llevado a cabo por Tena *et al.* [17].

8.4. *BUSINESS MODEL CANVAS*

Una vez desarrollada la propuesta de valor, se puede realizar el BMC (Figura 86). Como ya se ha comentado, el modelo de negocio de la *Startup* se ha enfocado en el sector de la automoción y, por lo tanto, el BMC únicamente está dirigido a este sector.










<p>Socios clave</p>  <p>Irurena Group Mondragon Unibertsitatea Proveedor de refuerzos Socio con experiencia en el sector de la automoción</p>	<p>Actividades clave</p>  <p>Diseño Producción I+D+i Marketing</p>	<p>Propuesta de valor</p>  <p>Componentes 3D de alto valor añadido fabricados mediante Pultrusión UV, destinados a la reducción del peso y las operaciones de ensamblaje, sin que la seguridad de los pasajeros se vea afectada</p>	<p>Relación con clientes</p>  <p>TIER-1 Desarrollo de producto personalizado</p>	<p>Segmentos de cliente</p>  <p>Sector de la automoción</p>
	<p>Recursos clave</p>  <p>Resinas Fotoiniciadores Refuerzos Personas Conocimiento</p>		<p>Canales</p>  <p>Comerciales Web y redes sociales Conferencias Foros especializados</p>	
<p>Estructura de costos</p>  <p>Materias primas Fabricación Mano de obra Costes indirectos Inversión inicial (amortización)</p>		<p>Fuentes de ingresos</p>  <p>Venta directa Financiación pública</p>		

Figura 86. Business Model Canvas.

A continuación, se analizan cada uno de los puntos del BMC:

8.4.1. Segmentos de cliente

Este bloque define los diferentes grupos de personas u organizaciones que la *Startup* tiene como objetivo alcanzar y servir. En este caso, el modelo de negocio se ha enfocado en la industria automovilística y concretamente en los OEMs del sector de la automoción. A continuación, se presentan los clientes potenciales:

- Fabricantes de coches (Toyota, Volkswagen, BMW...).
- Fabricantes de autobuses (Vectia, Irizar, Volvo...).
- Fabricantes de camiones (MAN, IVECO, Mercedes-Benz...).

Como ya se ha comentado en la presente tesis doctoral, se ha establecido contacto con un OEM del sector de la automoción. La fase actual está centrada en el PMV, que como se establece en la metodología *Lean Startup*, se está desarrollando en colaboración con el OEM. Producto que además está en proceso de ser patentado de manera conjunta.

8.4.2. Propuesta de valor

Este bloque define la propuesta de valor que se ofrece al cliente. Como ya se ha comentado a lo largo de este capítulo, la propuesta de valor consiste en aportar a la industria de la automoción perfiles 3D fabricados con el proceso de pultrusión UV. Mediante estos perfiles se reducen tanto las operaciones de ensamblaje como el peso del vehículo. Además, como la pultrusión UV es un proceso altamente automatizado, el componente no supone un aumento significativo del coste total del vehículo, si se compara con otros procesos de fabricación de composites.

8.4.3. Canales

En este bloque se muestra el tipo de comunicación que se establecerá entre la *Startup* y los clientes para hacer llegar la propuesta de valor. Dicha comunicación se realizará de manera directa, la *Startup* tendrá su propia red comercial o personal de ventas que estará a cargo de la comunicación con los clientes. Esta red comercial, realizará una distribución y venta directa de los productos. Además, se diseñará una web para la empresa con el objetivo de facilitar la búsqueda de información, productos o servicios al cliente. En la misma vía, la empresa tendrá presencia en diferentes redes sociales como *LinkedIn* o *Twitter*. Por último, pero no menos importante, la empresa estará presente en diferentes conferencias o foros especializados para ampliar la red de contactos y la visibilidad.

8.4.4. Relación con clientes

Este bloque presenta el tipo de relación que tendrá la *Startup* con los clientes. Como se ha comentado en el bloque anterior, el personal de ventas o la red comercial tendrá una relación directa con el cliente. Esta relación será personalizada, donde el producto será diseñado y fabricado según las necesidades del cliente. Al tratarse de un suministrador de componentes directamente al OEM, la *Startup* estará en la primera posición de la cadena de suministro, por lo que será considerada como un proveedor de nivel 1 o TIER-1.

8.4.5. Actividades clave

En este bloque se definen las actividades clave que la *Startup* deberá llevar a cabo para hacer funcionar el modelo de negocio y hacer llegar la propuesta de valor a los OEM. Por lo tanto, las actividades se pueden dividir en actividades técnicas y actividades comerciales.

- Actividades técnicas:
 - Diseño: los clientes definirán el cuaderno de especificaciones de la pieza, donde quedará reflejada la sección transversal del perfil, la geometría de la pieza y las propiedades mecánicas, entre otras. La *Startup* por su parte, se encargará de definir los refuerzos que permitan cumplir con las especificaciones del cliente. En este punto, será donde mayor contacto se producirá con el cliente y tendrá un componente de personalización importante. Así mismo, esta actividad también englobará los ensayos de validación del diseño y los estudios de productividad de la pieza objetivo. En este punto se necesitará un equipo de ingenieros.
 - Producción: una vez diseñada y validada la pieza, la actividad principal consistirá en su fabricación mediante el proceso de pultrusión UV. En esta actividad se necesitarán operarios de máquina y técnicos de calidad. También será necesaria la presencia de un ingeniero, que se encargará de supervisar la correcta fabricación de la pieza y mantendrá al cliente informado de las posibles incidencias. Este ingeniero también estará presente en la fase de diseño.
 - I+D+i: dado el carácter tecnológico e innovador de la tecnología, la inversión en I+D+i tendrá un peso importante dentro de la estructura de la *Startup*. Parte de esta actividad será subcontratada a Mondragon Unibertsitatea, ya que es el que mejor conoce la tecnología (es el desarrollador de la idea). No obstante, deberá existir un departamento de I+D+i compuesto por ingenieros y doctores en ingeniería de materiales y/o procesos de fabricación.
- Actividades comerciales:
 - *Marketing*: esta actividad engloba la búsqueda de clientes potenciales, la presencia en las redes sociales y la página web. Además, la *Startup* tendrá presencia en congresos y foros especializados. El primer punto será

desarrollado por el departamento comercial, mientras que el segundo, será una tarea para el departamento de I+D+i.

8.4.6. Recursos clave

Este bloque define los recursos necesarios para llevar a cabo las actividades clave definidas anteriormente. En primer lugar, se presenta una estimación del personal necesario para el inicio de la *Startup*:

- 3 Doctores: serán los encargados de industrializar la tecnología. Una vez se produzca este hecho, ocuparan puestos de dirección.
- 3 Ingenieros: dos de ellos estarán destinados al equipo de diseño y fabricación, el tercero será el encargado del departamento de calidad.
- 4 Operarios: los operarios serán los encargados del mantenimiento, de la fabricación y del almacenaje de las piezas.
- 1 comercial: se encargará de ponerse en contacto con los clientes, buscando nuevas oportunidades.

Por otro lado, se deben tener en cuenta los recursos clave relacionados con la fabricación, para lo que principalmente serán necesarias las siguientes materias primas:

- Resinas.
- Fotoiniciadores.
- Refuerzos.

Finalmente, debido al alto componente tecnológico y de innovación de la tecnología, el conocimiento se debe considerar como uno de los recursos más importantes, el cual está directamente relacionado con los trabajadores.

8.4.7. Socios clave

Con el objetivo de crear un modelo de negocio estable y fuerte, la *Startup* deberá generar una red de socios y proveedores. Como se ha comentado anteriormente, los proveedores suministrarán las materias primas para la actividad y, por lo tanto, la relación con ellos será decisiva. Es por ello que se plantean las siguientes relaciones con proveedores en función de los recursos clave:

- Resinas y fotoiniciadores: IRURENA Group será parte de la empresa y a su vez será la suministradora de resinas y fotoiniciadores.
- Refuerzos: actualmente no se ha realizado ningún contacto con empresas suministradoras de refuerzos. No obstante, antes de la creación de la empresa, este punto deberá ser cerrado.
- Conocimiento: Mondragon Unibertsitatea será uno de los socios más importantes de la *Startup*, ya que se encargará de formar a futuros ingenieros de la empresa y de seguir generando conocimiento sobre la tecnología.

Por otro lado, se ha de tener en cuenta que las empresas TIER-1 son el miembro más importante de la cadena de suministro y, por lo tanto, deben conocer el mercado. En este aspecto, tanto Mondragon Unibertsitatea como IRURENA Group carecen de la experiencia necesaria. En consecuencia, es necesario asociarse con una empresa que esté asentada en el sector de la automoción. Actualmente, pese a que ya se han realizado reuniones con posibles socios, no se ha cerrado un acuerdo con ninguno.

8.4.8. Estructura de costos

En este bloque se define la estructura de costos de la *Startup*. Se ha de remarcar que la información relativa a los costes y márgenes de beneficio, no va a ser reflejado en este documento por motivos de confidencialidad. No obstante, se presenta un breve análisis de los elementos a tener en cuenta:

- Materias primas: estos costes corresponden a las resinas, fotoiniciadores y refuerzos necesarios para la fabricación de la pieza objetivo.
- Fabricación: los costes correspondientes a la fabricación dependerán del volumen de piezas y de su complejidad, entre otros.
- Mano de obra: los costes correspondientes al capital humano se decidirán internamente en función de cada categoría (doctor, ingeniero, operario y comercial).
- Costes indirectos: los costes indirectos están relacionados con todo el proceso productivo, abarcarían el coste del alquiler de la nave industrial, los costes administrativos, vehículos de empresa o la energía consumida, entre otros.
- Inversión inicial: al tratarse de una *Startup* fabril, la inversión inicial para poner en marcha la empresa sería alta. En un inicio, se montarían dos líneas de fabricación destinadas a producción y otra línea que estaría dirigida a

investigación o posibles incidencias. El coste total de la inversión se realizará de manera interna, así como el cálculo de su amortización.

8.4.9. Fuentes de ingresos

Este bloque representa el flujo de ingresos que la *Startup* generará a partir de la propuesta de valor ofertada al segmento de clientes. En esta primera etapa, la única fuente de ingresos será la venta directa. No obstante, la *Startup* financiará los proyectos destinados a la generación de conocimiento e investigación mediante financiación pública, tanto a nivel nacional como internacional. Además, no se descarta acogerse a los programas de emprendimiento.

8.5. ANÁLISIS DE RIESGOS

Como se ha comentado a lo largo de este capítulo, la creación de una *Startup* tiene un componente de riesgo elevado. Por lo tanto, resulta imprescindible realizar un análisis de riesgos para conocerlos y mitigarlos. Para tal fin, se ha empleado la herramienta que describe Glenn Koller [137], donde se evalúa el nivel de riesgo del 1 al 5, siendo 1 el nivel más bajo de riesgo y 5 el nivel más alto. A continuación, se presenta el nivel de riesgo seleccionado para cada una de las categorías analizadas:

8.5.1. Ajuste del producto al mercado

En esta categoría se analiza el riesgo que tiene el producto de encajar en el mercado. Como se ha comentado, se está trabajando en un prototipo como PMV en colaboración con una OEM del sector de la automoción. En consecuencia, se puede afirmar que existe cierto interés por parte del sector de la automoción en introducir dicho producto en el mercado. Sin embargo, el PMV está en fase de desarrollo y no ha sido implementado en ninguno de sus vehículos. Por lo tanto, el nivel de riesgo seleccionado ha sido de 2.

8.5.2. Calidad del producto

Esta categoría define la calidad del producto que se desea comercializar, lo que a su vez está relacionado con su nivel de madurez. En este caso, el nivel de madurez del PMV podría considerarse intermedio, ya que se han realizado y validado las pruebas de concepto. No obstante, su comercialización y fabricación en masa todavía requiere de mucho trabajo. Por lo tanto, el nivel de riesgo seleccionado para esta categoría es de 3.

8.5.3. Equipo de trabajo

Esta categoría define la capacidad que tiene el equipo de trabajo actual para desempeñar las actividades necesarias para la creación de la *Startup*. En este sentido, actualmente el equipo consta de 4 personas, las cuales podrían cubrir las actividades relacionadas con el diseño, fabricación e I+D+i. Sin embargo, no existe en el equipo personal especializado en marketing o administración, aunque algunos inversores o socios podrían cubrir estas áreas. Por lo tanto, se ha establecido un nivel de riesgo 3.

8.5.4. Reclutamiento de personal

En esta categoría se establece el nivel de riesgo que tiene la *Startup* para aumentar el equipo de trabajo de manera efectiva. En ella se tiene en cuenta la capacidad del emprendedor para encontrar trabajadores capaces de desempeñar las actividades clave. En este sentido, uno de los socios principales es Mondragon Unibertsitatea, por lo que se tiene contacto directo con el mundo formativo. Por lo tanto, el nivel de riesgo que se le ha asignado a esta categoría ha sido de 1.

8.5.5. Experiencia en ventas

La experiencia en ventas describe la capacidad que tiene el equipo de vender el producto de manera efectiva. La experiencia en ventas de productos finales es baja, dado que todos los componentes del equipo de industrialización de la tecnología pertenecen al mundo académico. No obstante, el nivel de riesgo seleccionado ha sido de 3, debido a que se ha tenido en cuenta la experiencia obtenida en la búsqueda de financiación y la experiencia en venta de productos de Irurena Group.

8.5.6. Tamaño del mercado

Esta categoría establece la capacidad de ventas del producto a través de la medición del tamaño del mercado al que está dirigido. Según el instituto nacional de estadística [138], la industria de la automoción se encuentra entre las tres principales industrias españolas, siendo la industria que mayor porcentaje de ventas realiza fuera de España. Por lo tanto, el nivel de riesgo en esta categoría es de 1.

8.5.7. Financiación

En esta categoría se analiza el riesgo que tiene la empresa para poder financiarse. Como ya se ha comentado a lo largo de este capítulo, la inversión inicial necesaria es elevada debido a que se trata de una empresa fabril. Por lo tanto, se le ha asignado el nivel de riesgo más alto.

8.5.8. Competidores a corto plazo

Esta categoría define la cantidad de empresas que pueden cubrir las mismas necesidades del mercado que la *Startup* en un periodo de plazo corto. En este sentido y como se ha recalado en los apartados anteriores, el componente de diferenciación entre las tecnologías actuales y la pultrusión UV es alto. En consecuencia, el nivel de riesgo a corto plazo es de 2.

8.5.9. Competidores a largo plazo

Los competidores a largo plazo podrían alcanzar a la pultrusión UV e incluso copiar la tecnología, dado que actualmente no existe ninguna patente que la proteja. No obstante, ya se está trabajando en esta vía, por lo que se le ha asignado un nivel de riesgo 4 a esta categoría.

A modo de resumen, la Figura 87 muestra el nivel de riesgo de las diferentes categorías que se han analizado.

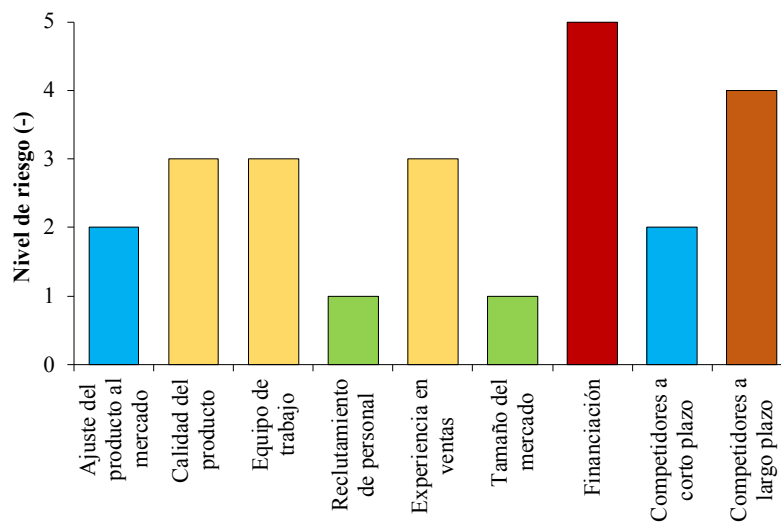


Figura 87. Resumen del análisis de riesgos.

8.6. CONSTITUCIÓN DE LA *STARTUP*

La *Startup* que se creará a partir de esta tecnología será una empresa de sociedad limitada (SL). Según la Dirección General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa del Gobierno de España [139], en este tipo de sociedades de carácter mercantil, la responsabilidad está limitada al capital aportado, el cual es aportado por los socios y debe ser de un mínimo de 3000 euros. Este tipo de empresa está formada por la junta general de socios y los administradores, que son elegidos por los primeros. Los socios tendrán derecho al reparto de beneficios y al patrimonio resultante de la liquidación de la sociedad. Además, tendrán derecho a participar en las decisiones sociales y ser elegidos como administradores.

Los socios podrán ser personas físicas o personas jurídicas. El capital aportado por cada socio se establecerá conforme a las decisiones tomadas en futuras reuniones. No obstante, hasta la fecha, la junta general de socios estará compuesta por:

- Irurena Group.
 - o Gerardo Olea Ansoalde.
- Mondragon Unibertsitatea.
 - o Iosu Tena Merino.
 - o Jon Aurrekoetxea Narbarte.
 - o M^a Asun Sarrionandia Ariznabarreta.
- Iván Sáenz Domínguez.

Este último será el emprendedor y tomará el rol de oficial ejecutivo en jefe (CEO).

8.7. CONCLUSIONES

En este apartado se ha desarrollado un modelo de negocio basado en la metodología *Lean Startup*. A través del *Business case*, se han establecido las oportunidades que ofrece la industria de la automoción y se han comparado con las debilidades, fortalezas y amenazas que presenta la pultrusión UV. Se ha observado una ventaja competitiva en el mercado, por lo que se ha desarrollado un *Business Model Canvas* basado en la propuesta de valor que puede ofrecer la tecnología a la industria de la automoción. Además, se ha realizado un análisis de los riesgos que presenta la tecnología para su industrialización y se ha

establecido el tipo de configuración que presentará la *Startup*. Las principales conclusiones se presentan a continuación:

- La propuesta de valor de los productos fabricados mediante pultrusión UV encajan con las necesidades del sector de la automoción.
- Se está desarrollando un PMV con un OEM del sector de la automoción. Además, se pretende realizar una patente conjunta para proteger el PMV y la tecnología.
- El mayor riesgo en la industrialización de la tecnología corresponde al capital necesario en la inversión inicial, debido al carácter fabril de la *Startup*. Por lo tanto, se deberá buscar financiación.
- La *Startup* se constituirá como una SL, donde los principales socios serán Gerardo Olea Ansoalde de Irurena Group, Jon Aurrekoetxea Narbarte, Iosu Tena Merino y M^a Asun Sarrionandia Ariznabarreta de Mondragon Unibertsitatea, e Iván Sáenz Domínguez, este último, como emprendedor principal. Se ha de remarcar la necesidad de encontrar un socio que conozca el mercado de la automoción.

Como conclusión final, a través del análisis desarrollado en este capítulo, se puede afirmar que la creación de una *Startup* de la pultrusión UV es viable. De hecho, ya se han realizado los primeros pasos para su creación.

Capítulo 9

Conclusiones generales y líneas futuras

CAPÍTULO 9

Conclusiones generales y líneas futuras

En este capítulo se muestran las conclusiones generales resultantes del trabajo desarrollado, se exponen las futuras líneas de estudio en las que se considera interesante seguir trabajando y, finalmente, se listan las contribuciones científicas derivadas de los resultados obtenidos en este trabajo.

9.1. CONCLUSIONES

A lo largo de la presente tesis doctoral, se ha desarrollado una nueva formulación fotocurable con una resina viniléster que ha presentado propiedades mecánicas más elevadas que la formulación de poliéster insaturada empleada hasta la fecha. Por lo tanto, se ha demostrado la viabilidad de emplear otro tipo de resinas en la pultrusión UV. Además, se ha demostrado la posibilidad de emplear ATH en composites curados mediante radiación UV, lo que da pie a emplear cargas ignífugas en los perfiles fabricados mediante pultrusión UV.

Así mismo, se ha desarrollado y validado un modelo cinético capaz de predecir la evolución del grado de curado a través del espesor del composite durante el proceso de curado UV. Para ello, la idea principal ha sido combinar el modelo autocatalítico con un modelo óptico, el cual divide la intensidad teórica en valores discretos de longitud de onda. Como resultado, el modelo cinético considera todos los factores principales del proceso de curado UV: el espectro de emisión de la fuente de luz UV, el material del composite (resina y refuerzo), el sistema fotoiniciador (rango de absorción y su consumo) y el espesor.

Por otro lado, se ha demostrado la posibilidad de diseñar y validar estructuras de absorción de energía celulares de composite en base a los resultados de los ensayos de compresión dinámicos de las celdas unitarias.

Finalmente, se ha realizado un modelo de negocio mediante la metodología *Lean Startup*, para la industrialización de la pultrusión UV a través de la creación de una *Startup*, que ha demostrado ser viable. Además, se ha de remarcar que, pese a que no se han mostrado resultados referentes a la fabricación de perfiles curvos por motivos de confidencialidad, se está realizando una patente conjunta con un OEM de la industria de la automoción.

Por lo tanto, se puede afirmar que el desarrollo de la presente tesis doctoral ha supuesto un avance considerable para su empleo en la fabricación de componentes dirigidos a la industria de la automoción. A continuación, se desglosan las conclusiones generales del trabajo en función de los objetivos planteados:

9.1.1. Desarrollar y validar nuevas formulaciones fotocurables para el proceso de pultrusión UV

- La resina poliéster insaturada formulada con una concentración de 0,4 % de BAPO y 1,2 % de α -aminocetona (UP) ha obtenido resultados positivos en cuanto a su procesabilidad y propiedades mecánicas. Por el contrario, la formulación de viniléster (VEB) no presentaba la cinética de curado suficiente para evitar la expansión a la salida del molde. Pese a este hecho, sus propiedades mecánicas eran similares o ligeramente superiores a las de los dos poliésteres insaturados.
- La modificación de la concentración de fotoiniciadores en la formulación de viniléster (0,8 % de BAPO y 0,6 % de α -aminocetona) ha incrementado su cinética de curado. Como resultado, la formulación de viniléster optimizada (VE) presenta un aumento con respecto a la formulación base UPB de aproximadamente un 34,5 % en las propiedades de resistencia interlaminar, un 20 % en el módulo a flexión y un 35 % del valor de SEA.
- En los rangos analizados en este estudio, se puede concluir que la carga ignífuga ATH puede ser empleada en composites curados mediante radiación UV. Para su empleo en pultrusión UV, la concentración máxima de ATH se ha establecido en 40 phr debido al aumento de viscosidad que su empleo supone en la formulación.

9.1.2. Desarrollar y validar un modelo analítico de la cinética de curado UV a través del espesor del composite

- Para el cálculo de los valores principales del modelo se deben emplear dos técnicas de análisis durante el proceso de curado UV: espectrometría para los parámetros ópticos y el análisis de la resistencia eléctrica para los cinéticos.
- Las propiedades ópticas del composite durante el proceso de curado UV se pueden dividir en dos grupos:
 - o Independientes del tiempo: el espectro de emisión de la fuente de luz UV, la resina y el refuerzo del composite, ya que todas ellas permanecen constantes durante el proceso de curado UV.
 - o Dependientes del tiempo: el sistema fotoiniciador, debido a su consumo durante el proceso de curado UV.
- El espesor del composite tiene influencia en ambos grupos, ya que un espesor mayor se traduce en mayor cantidad de resina y/o refuerzo, así como de fotoiniciadores.
- El empleo de valores discretos de longitud de onda permite utilizar el modelo óptico para diferentes fotoiniciadores y fuentes de luz UV.
- Las propiedades cinéticas son dependientes de la velocidad de absorción de la intensidad por parte del sistema fotoiniciador y de la temperatura durante el proceso de curado UV. A mayor intensidad absorbida y/o temperatura, se necesita menor tiempo de exposición a la luz UV para obtener un curado completo del composite.

9.1.3. Diseñar componentes celulares de absorción de energía para automoción, basados en la caracterización de las celdas unitarias

- Se ha registrado una disminución de los valores *SEA* de los ensayos de compresión dinámicos con respecto a los cuasi-estáticos, debido a los diferentes modos de fallo predominantes en cada tipo de ensayo. Siendo el Modo I el predominante en el primer caso y una combinación del Modo I y Modo II en el segundo.
- El efecto de la velocidad de compresión es el mismo en las celdas unitarias y en el prototipo celular. Por lo tanto, el diseño de la estructura de absorción de energía para automoción puede basarse en los resultados de los ensayos de compresión

dinámicos de las celdas unitarias. Este hecho implica una reducción de los costes correspondientes a la etapa de diseño y validación de este tipo de componentes.

9.2. LÍNEAS FUTURAS

A través del conocimiento adquirido durante el desarrollo de la presente tesis doctoral, se proponen las siguientes líneas de trabajo para los próximos años:

- Como se ha comentado a lo largo de la presente tesis doctoral, se ha desarrollado y fabricado un PMV curvo en colaboración con un OEM de la industria de la automoción. Dado el carácter público de este trabajo, los resultados obtenidos no pueden ser presentados. No obstante, los resultados serán públicos una vez la patente haya sido aceptada.
- Realizar un estudio en profundidad para mejorar las propiedades contra el fuego de los perfiles fabricados mediante pultrusión UV. Para ello se sugiere el análisis del empleo de ATH en la pultrusión UV, así como analizar otras estrategias de ignifugación en combinación con la utilización de ATH, como los compuestos reactivos o los recubrimientos intumescentes.
- Desarrollar una formulación de curado dual que permita fabricar perfiles híbridos vidrio/carbono mediante pultrusión UV. La idea principal consiste en el empleo de un curado dual, donde la fibra de vidrio actúe como cáscara evitando la expansión del núcleo de fibra de carbono. En este sentido, ya se han realizado unos ensayos preliminares, con un 60 % de fibra de carbono y un 40 % de fibra de vidrio, que demuestran la viabilidad de esta estrategia (Figura 88).

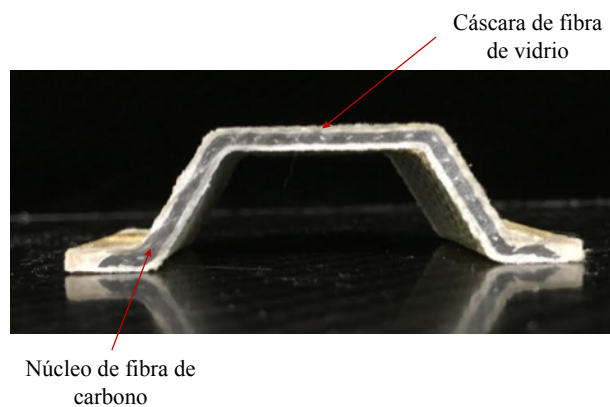


Figura 88. Perfil híbrido vidrio/carbono fabricado mediante pultrusión UV.

- Combinar el modelo cinético desarrollado en este trabajo con un modelo de transferencia de calor. El objetivo principal de esta propuesta consiste en poder generalizar el modelo a espesores superiores a 2 mm. Para alcanzar dicho objetivo, también se deberá analizar con mayor detalle el efecto de la temperatura en la cinética de curado UV.
- Analizar el efecto sobre las propiedades ópticas de superficies inclinadas, con el objetivo de simular el proceso de curado UV de geometrías complejas, como por ejemplo del perfil semi-hexagonal.
- Continuar con el desarrollo del modelo de negocio presentado, concretamente se sugiere realizar un análisis de los costes correspondientes al componente que se pretende patentar.

9.3. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

En el marco de la presente tesis doctoral se han realizado las siguientes contribuciones científicas:

9.3.1. Artículos indexados

Como autor principal se ha publicado los siguientes artículos en el primer cuartil (Q1) de *Materials science-composites*:

- Saenz-Dominguez I, Tena I, Sarrionandia M, Torre J, Aurrekoetxea J. Effect of ultraviolet curing kinetics on the mechanical properties of out of die pultruded vinyl ester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2018;109:280–9.
- Saenz-Dominguez I, Tena I, Esnaola A, Sarrionandia M, Torre J, Aurrekoetxea J. Design and characterisation of cellular composite structures for automotive crash-boxes manufactured by out of die ultraviolet cured pultrusion. *Composites Part B: Engineering* 2019;160:217–24.
- Saenz-Dominguez I, Tena I, Sarrionandia M, Torre J, Aurrekoetxea J. An analytical model of through-thickness photopolymerisation of composites: ultraviolet light transmission and curing kinetics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. (En revisión).

Como coautor se ha publicado el siguiente artículo en el mismo cuartil (Q1) que los anteriores:

- Esnaola A, Tena I, Saenz-Dominguez I, Aurrekoetxea J, Gallego I, Ulacia I. Effect of the manufacturing process on the energy absorption capability of GFRP crush structures. *Composite structures* 2018, 187, 316-324.

9.3.2. Participación en congresos

Como autor principal se han presentado en comunicación oral los siguientes trabajos:

- Saenz-Dominguez I, Tena I, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Curado infrarrojo de laminados epoxi/fibra de carbono para automoción. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP15), Madrid 2015.
- Saenz-Dominguez I, Tena I, Mateos M, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Characterisation of ultraviolet curing resins for 3D pultrusion. 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17), Munich 2016.
- Saenz-Dominguez I, Tena I, Sarrionandia M, Torre J, Aurrekoetxea J. Nuevas formulaciones para composites curados mediante radiación ultravioleta. XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP17), San Sebastián 2017.
- Saenz-Dominguez I, Tena I, Esnaola A, Sarrionandia M, Torre J, Aurrekoetxea J. Analysis of axial crushing behaviour of unsaturated polyester and vinyl ester composites manufactured by out of die ultraviolet cured pultrusion. 18th European Conference on Composite Materials (ECCM18), Atenas 2018.

Como coautor se ha participado en el desarrollo de los siguientes trabajos:

- Tena I, Saenz-Dominguez I, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Comparación entre el curado ultravioleta y el infrarrojo. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP15), Madrid 2015.
- Esnaola A, Saenz-Dominguez I, Tena I, Iragi M, Morales U, Aretxabaleta L, Aurrekoetxea J. XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP17), San Sebastián 2017.
- Tena I, Saenz-Dominguez I, Mateos M, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Out of die ultraviolet pultrusion process set-up: limitations of photo-differential scanning

- calorimetry analysis. 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17), Munich 2016.
- Tena I, Saenz-Dominguez I, Mateos M, Torre J, Aurrekoetxea J, Sarrionandia M. Pultrusiozko profil kurboak automoziorako. Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua, Markina-Xemein 2016.
 - Tena I, Saenz-Dominguez I, Esnaola A, Aretxabaleta L, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Concepción de chasis de vehículo para su fabricación mediante pultrusión 3D. XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP17), San Sebastián 2017.
 - Tena I, Saenz-Dominguez I, Torre J, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Effect of alumina tri-hydrate filler on the mechanical and optical properties of flame-retardant ultraviolet cured vinyl ester composites. 18th European Conference on Composite Materials (ECCM18), Atenas 2018.
 - Dominguez-Macaya A, Saenz-Dominguez I, Abete J M, Aurrekoetxea J, Iturrospe A. In-process ultrasonics inspection method for ultraviolet (UV) out of die curing pultrusion process. 12th ECNDT, Gothenburg 2018.

9.3.3. Proyectos de I+D

A continuación, se listan los proyectos de investigación en los que se ha colaborado durante el desarrollo de la presente tesis doctoral:

- **PULAUTO**: PULtrusión 3D para componentes en AUTOmoción – I6-2014/0000947; I6-2015/0000839 (GAITEK 2014/2015)
- **WEEVIL**: *Ultralight and Ultrasafe Efficient Electric Vehicle* - Nº: 653962 (Proyecto Europeo del programa Horizon 2020).
- **PUL3D**: Perfiles de PULtrusión 3D fabricados mediante curado fuera del molde y sistemas de tiro basados en robots – UE 2015-2 (Universidad-Empresa 2015)
- **ICUV**: Inspección online del grado de Curado UltraVioleta de perfiles de pultrusión 3D – ZL-2016/00349 (Hazitek 2017).
- **PARACOM**: Fabricación de PARAchoques de automoción mediante Pultrusión 3D e impresión 3D de COMposites – Exp. 92/17 (Diputación Foral de Gipuzkoa 2017).
- **IGNUV**: IGNifugación de perfiles de pultrusión curados mediante radiación UltraVioleta – ZL - 2018/00549 (Hazitek 2018).

Capítulo 10

Referencias bibliográficas

CAPÍTULO 10

Referencias bibliográficas

- [1] MATERPLAT. Estrategia tecnológica española de materiales avanzados y nanomateriales 2017. Available in: <http://xurl.es/MATERPLAT2017>. Visited in: March 2019.
- [2] EPTA. Growing opportunities for pultruded composites in the rail market. EPTA Industry Briefing: Rail 2018:1–12. Available in: <https://bit.ly/2OyobUn>. Visited in: March 2019.
- [3] EPTA. Attractive long-term prospects for pultruded composites. Vienna: 2018.
- [4] Sloan J. 2018 Operations Report. *CompositesWorld* 2018:26–8.
- [5] Bader MG. Selection of composite materials and manufacturing routes for cost-effective performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2002;33:913–34.
- [6] Meyer RW. *Handbook of Pultrusion Technology*. London: Chapman and Hall; 1985.
- [7] Tena I. Pultrusión de perfiles 3D en base al curado UV fuera del molde y sistemas de tiro por robot (tesis doctoral). Mondragon Unibertsitatea, 2015.
- [8] Lackey E, Vaughan JG. An Analysis of Factors Affecting Pull Force for the Pultrusion of Graphite/Epoxy Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1994;13:188–98.
- [9] Suratno BR, Ye L, Mai YW. Simulation of temperature and curing profiles in pultruded composite rods. *Composites Science and Technology* 1998;58:191–7.
- [10] Brosius D. ADvanced Pultrusion (ADP) takes off in commercial aircraft structures. *Composites World* 2003. Available in: <http://xurl.es/compworld2003>. Visited in: March 2019.

- [11] Ringenbach S, Richeton J, Coulton J. Hyundai 's breakthrough front bumper crash beam. *JEC Composites Magazine* 98 2015:39–41.
- [12] Baran I. *Pultrusion: state-of-the-art process models*. Shropshire: Smithers Rapra Technology Ltd; 2015.
- [13] Milberg E. Bed, Bath and Bump. *Composites Manufacturing* 2018. Available in: <http://xurl.es/compmanuf>. Visited in: March 2019.
- [14] Jansen IK. Mass production of curved profiles for car bodies-Process and machines. *Automotive Composites Conference and Exhibition*. Novi, 2016, p. 1–13.
- [15] Britnell DJ, Tucker N, Smith GF, Wong SSF. Bent pultrusion - A method for the manufacture of pultrudate with controlled variation in curvature. *Journal of Materials Processing Technology* 2003;138:311–5.
- [16] Tena I, Esnaola A, Sarrionandia M, Ulacia I, Torre J, Aurrekoetxea J. Out of die ultraviolet cured pultrusion for automotive crash structures. *Composites Part B: Engineering* 2015;79:209–16.
- [17] Tena I, Sarrionandia M, Torre J, Aurrekoetxea J. The effect of process parameters on ultraviolet cured out of die bent pultrusion process. *Composites Part B: Engineering* 2016;89:9–17.
- [18] Kumar PK, Raghavendra N V, Sridhara BK. Optimization of infrared radiation cure process parameters for glass fiber reinforced polymer composites. *Materials & Design* 2011;32:1129–37.
- [19] Papargyris DA, Day RJ, Nesbitt A, Bakavos D. 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;68:1854–61.
- [20] Li N, Li Y, Hao X, Gao J. A comparative experiment for the analysis of microwave and thermal process induced strains of carbon fiber/bismaleimide composite materials. *Composites Science and Technology* 2015;106:15–9.
- [21] Spadaro G, Alessi S, Dispenza C, Sabatino MA, Pitarresi G, Tumino D, et al. Radiation curing of carbon fibre composites. *Radiation Physics and Chemistry* 2014;94:14–7.

- [22] Ito K, Nomura A, Nomura S, Watanabe K. Effects of low-energy electron beam irradiation on flexural properties of self-curing acrylic resin. *Journal of Prosthodontic Research* 2014;58:55–61.
- [23] Endruweit A, Johnson MS, Long AC. Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review. *Polymer Composites* 2006;27:119–28.
- [24] Compston P, Schiemer J, Cvetanovska A. Mechanical properties and styrene emission levels of a UV-cured glass-fibre/vinylester composite. *Composite Structures* 2008;86:22–6.
- [25] He F, Wang Y, Huang Y, Wan Y. Preparation and mechanical properties of 3-D braided glass fiber reinforced light-cured resin composites. *Materials Letters* 2006;60:3339–41.
- [26] Adewuyi OS, Okoli OI, Jack DA. Optimization of lamp positions in the UV curing of 3-dimensional composite components manufactured using the RIDFT process. *ICCM International Conferences on Composite Materials* 2009.
- [27] Abulizi D, Duan Y, Li D, Lu B. A new method for glass-fiber reinforced composites manufacturing: Automated fiber placement with in-situ UV curing. *Proceedings - 2011 IEEE International Symposium on Assembly and Manufacturing, ISAM 2011* 2011.
- [28] Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J, Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering* 2017;110:442–58.
- [29] Hong SY, Kim YC, Wang M, Kim H-I, Byun D-Y, Nam J-D, et al. Experimental investigation of mechanical properties of UV-Curable 3D printing materials. *Polymer* 2018;145:88–94.
- [30] Shukla V, Bajpai M, Singh DK, Singh M, Shukla R. UV curing-Technical principle and mechanism. *Ciba Specialty Chemicals* 2004.
- [31] Green W. *Industrial Photoinitiators: a technical guide*. Boca Raton: CRC press; 2010.
- [32] Bartolo P. *Optical approaches to macroscopic and microscopic engineering (PhD thesis)*. University of reading, Reading, UK, 2001.

- [33] Dietliker K, Hüsler R, Birbaum JL, Ilg S, Villeneuve S, Studer K, et al. Advancements in photoinitiators-Opening up new applications for radiation curing. *Progress in Organic Coatings* 2007;58:146–57.
- [34] Figueras Atienza M. *Óptica y fotónica La ciencia de la luz*. Barcelona: Universitat Oberta de Catalunya (UOC); 2012.
- [35] Butcher G, Mottar J, Wollack EJ. *Tour of the Electromagnetic Spectrum*. Washington DC: National Aeronautics and Space Administration; 2016.
- [36] Dalle Vacche S, Geiser V, Leterrier Y, Månson JAE. Time-intensity superposition for photoinitiated polymerization of fluorinated and hyperbranched acrylate nanocomposites. *Polymer* 2010;51:334–41.
- [37] Park JM, Kong JW, Kim DS, Lee JR. 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;64:2565–75.
- [38] Granta Design Limited. *CES EduPack* 2018.
- [39] Adanur S, Arumugham Y. Characteristics of ultraviolet cured glass-epoxy textile composites: Part 1: Experimental procedures and testing. *Journal of Industrial Textiles* 2002;32:93–106.
- [40] Adanur S, Arumugham Y. Characteristics of ultraviolet cured glass-epoxy composites part 2: Results and discussion. *Journal of Industrial Textiles* 2002;32:107–18.
- [41] Duan Y, Wang Y, Tang Y, Li D, Lu B. Fabrication and mechanical properties of UV-curable glass fiber-reinforced polymer-matrix composite. *Journal of Composite Materials* 2011;45:565–72.
- [42] Starr T. *Pultrusion for engineers*. Boca Raton: CRC Press; 2000.
- [43] Jung T, Koehler M, Wostratzky. Photocuring of glass-reinforced polyester composites. *SAMPE Journal* 1998;34.
- [44] Shi W, Ranby B. UV Curing of Composites Based on Modified Unsaturated Polyester. *Journal of Applied Polymer Science* 1994;51:1129–39.

- [45] Cardona F, Rogers D, Davey S, Van Erp G. Investigation of the Effect of Styrene Content on the Ultimate Curing of Vinylester Resins by TGA-FTIR. *Journal of Composite Materials* 2006;41:137–52.
- [46] Warrior NA, Turner TA, Robitaille F, Rudd CD. The effect of interlaminar toughening strategies on the energy absorption of composite tubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2004;35:431–7.
- [47] Nwabuzor AO, Okoli OI. Preliminary assessment of the ultra violet curing of composites manufactured by the resin infusion between double flexible tooling process. *Polymer Composites* 2006;27:417–24.
- [48] Di Pietro A, Compston P. Resin hardness and interlaminar shear strength of a glass-fibre/vinylester composite cured with high intensity ultraviolet (UV) light. *Journal of Materials Science* 2009;44:4188–90.
- [49] Coons LS, Rangarajan B, Godshall D, Scranton AB. *Photopolymerizations of vinyl ester: glass fiber composites*, ACS Publications; 1997.
- [50] Mouritz AP, Gibson AG. *Fire properties of polymer composite materials*. vol. 143. Springer Science & Business Media; 2007.
- [51] Santiago, M Olivares. Galán Marín, C. Roa Fernández J. *Composites: Characteristics and Applications in Building*. *Informes de Construcción* 2003;54:45–62.
- [52] Petersen MR, Chen A, Roll M, Jung SJ, Yossef M. Mechanical properties of fire-retardant glass fiber-reinforced polymer materials with alumina tri-hydrate filler. *Composites Part B: Engineering* 2015;78:109–21.
- [53] Malik M, Choudhary V, Varma IK. Effect of non-halogen flame retardant additives on the properties of vinyl ester resins and their composites. *Journal of Fire Sciences* 2002;20:329–42.
- [54] Pereira CMC, Marques AT. Kinetic Studies of Flame-Retardant Unsaturated Polyester Nanocomposites: the Effect of Aluminum Hydroxide (Ath), Ammonium Polyphospahte (App) and Nanoclays. 16Th International Conference on Composite Materials, Kyoto 2007.

- [55] Morchat RM. The Effects of Alumina Trihydrate on the Flammability Characteristics of Polyester, Vinyl Ester and Epoxy Glass Reinforced Plastics. 1991.
- [56] Scott TF, Cook WD, Forsythe JS. Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature. *Polymer* 2002;43:5839–45.
- [57] Scott TF, Cook WD, Forsythe JS. Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins II: influence of diluent concentration. *Polymer* 2003;44:671–80.
- [58] Zhao L, Hu X. Autocatalytic curing kinetics of thermosetting polymers: A new model based on temperature dependent reaction orders. *Polymer* 2010;51:3814–20.
- [59] Nebioglu A, Soucek MD. Reaction kinetics and network characterization of UV-curing polyester acrylate inorganic/organic hybrids. *European Polymer Journal* 2007;43:3325–36.
- [60] Khudyakov I V., Legg JC, Purvis MB, Overton BJ. Kinetics of photopolymerization of acrylates with functionality of 1-6. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1999;38:3353–9.
- [61] Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science* 2001;26:605–65.
- [62] Perry MF, Young GW. A mathematical model for photopolymerization from a stationary laser light source. *Macromolecular Theory and Simulations* 2005;14:26–39.
- [63] Golaz B, Michaud V, Leterrier Y, Mnson JAE. UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photo-polymerization of a cycloaliphatic epoxy resin. *Polymer* 2012;53:2038–48.
- [64] Kamal MR, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science* 1973;13:59–64.
- [65] Kamal MR. Thermoset characterization for moldability analysis. *Polymer Engineering & Science* 1974;14:231–9.
- [66] Vargas MA, Sachsenheimer K, Guthausen G. In-situ investigations of the curing of a polyester resin. *Polymer Testing* 2012;31:127–35.

- [67] Díaz NA, Bárcena Ruiz JA, Reyes EF, Cejudo AG, Novo JJ, Peinado JP, et al. Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular; Campo Universitario de Rabanales 2008:2–4.
- [68] Swinehart DF. The Beer-Lambert law. *Journal of Chemical Education* 1962;39:335.
- [69] Endruweit A, Ruijter W, Johnson MS, Long A. Transmission of Ultraviolet Light Through Reinforcement Fabrics and Its Effect on Ultraviolet Curing of Composite Laminates. *Polymers and Polymer Composites* 2008;29:818–29.
- [70] Howard B, Wilson ND, Newman SM, Pfeifer CS, Stansbury JW. Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization. *Acta Biomaterialia* 2010;6:2053–9.
- [71] Yebi A, Ayalew B, Pilla S. Control-Oriented Model Verification for Uv. Soc. Adv. Matrial Process. Eng., Baltimor: 2015.
- [72] Yebi A, Ayalew B, Pilla S, Yu X. Model-Based Robust Optimal Control for Layer-By-Layer Ultraviolet Processing of Composite Laminates. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control* 2016;139:021008.
- [73] Arakama JA, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J, López-Arraiz A. Características a impacto del compuesto de poliéster reforzado con fibra de vidrio curado mediante curado ultravioleta. IX Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Girona 2011.
- [74] Kennedy KC, Kusy RP. UV-cured pultrusion processing of glass-reinforced polymer composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 1995;1:182–6.
- [75] Kenning NS, Ficek BA, Hoppe CC, Scranton AB. Spatial and temporal evolution of the photoinitiation rate for thick polymer systems illuminated by polychromatic light: Selection of efficient photoinitiators for LED or mercury lamps. *Polymer International* 2008;57:1134–40.
- [76] Lackey E, Vaughan JG, Patki R. Enhanced Pultrusion Using Photocure to Supplement Standard Thermal Cure. Convention and Trade Show Composites Fabricators Association, California: 2003, p. 1–9.

- [77] Kusy RP, Kenneth CKII. Pultruded fiber-reinforced plastic and related apparatus and method. B29C 70/52, 1999.
- [78] European Commission. Second Biennial Report of the European Union under UN Framework Convention on Climate Change. 2017. Available in: <http://xurl.es/climate>. Visited in: March 2019
- [79] Bein T. Body Engineering Trends - The FP7 SEAM Cluster. Automotive Workshop BiW-Structures, Mondragon (Spain): 2013.
- [80] Palanivelu S, Van Paepegem W, Degrieck J, Van Ackeren J, Kakogiannis D, Van Hemelrijck D, et al. Experimental study on the axial crushing behaviour of pultruded composite tubes. *Polymer Testing* 2010;29:224–34.
- [81] Hyundai. Hyundai n.d. (web) Available in: <http://www.hyundaipedregal.mx/Modelo/72408.html>. Visited in: March 2019.
- [82] Toksoy AK. (TEZ) Optimization Of The Axial Crushing Behavior Of Closed-Cell Aluminum Foam Filled Welded 1050 Al Square- Cross Section Crash Boxes 2009:232.
- [83] Hull D. A Unified Approach to Progressive Crushing of Fiber-Reinforced Composite Tubes. *Composites Science and Technology* 1991;40:377–421.
- [84] Thornton PH. Energy Absorption in Composite Structures. *Journal of Composite Materials* 1979;13:247–62.
- [85] Farley GL. Energy Absorption of Composite Materials. *Journal of Composite Materials* 1983;17:267–79.
- [86] Carruthers JJ, Kettle AP, Robinson AM. Energy absorption capability and crashworthiness of composite material structures: A review. *Applied Mechanics Reviews* 1998;51:635.
- [87] Mamalis AG, Manolakos DE, Ioannidis MB, Papapostolou DP. On the response of thin-walled CFRP composite tubular components subjected to static and dynamic axial compressive loading: Experimental. *Composite Structures* 2005;69:407–20.

- [88] Ochelski S, Gotowicki P. Experimental assessment of energy absorption capability of carbon-epoxy and glass-epoxy composites. *Composite Structures* 2009;87:215–24.
- [89] Kakogiannis D, Chung Kim Yuen S, Palanivelu S, Van Hemelrijck D, Van Paepegem W, Wastiels J, et al. Response of pultruded composite tubes subjected to dynamic and impulsive axial loading. *Composites Part B: Engineering* 2013;55:537–47.
- [90] Hamada H, Ramakrishna S. Scaling effects in the energy absorption of carbon-fiber/PEEK composite tubes. *Composites Science and Technology* 1995;55:211–21.
- [91] Lau STW, Said MR, Yaakob MY. On the effect of geometrical designs and failure modes in composite axial crushing: A literature review. *Composite Structures* 2012;94:803–12.
- [92] Ramakrishna S. Microstructural design of composite materials of crashworthy structural applications. *Materials & Design* 1997;18:167–73.
- [93] Czaplicki M, Robertson R, Thornton P. Collapse triggering of polymer composite energy absorbing structures. *How to Apply Advanced Composites Technology* 1988:39–46.
- [94] Jiménez MA, Miravete A, Larrod E, Revuelta D. Effect of trigger geometry on energy absorption in composite profiles. *Composite Structures* 2000;48:107–11.
- [95] Sigalas I, Kumosa M, Hull D. Trigger mechanisms in energy-absorbing glass cloth/epoxy tubes. *Composites Science and Technology* 1991;40:265–87.
- [96] Palanivelu S, Paepegem W Van, Degrieck J, Vantomme J, Kakogiannis D, Ackeren J Van, et al. Crushing and energy absorption performance of different geometrical shapes of small-scale glass/polyester composite tubes under quasi-static loading conditions. *Composite Structures* 2011;93:992–1007.
- [97] Esnaola A, Ulacia I, Elguezabal B, Del Pozo de Dios E, Alba JJ, Gallego I. Design, manufacturing and evaluation of glass/polyester composite crash structures for lightweight vehicles A. *International Journal of Automotive Technology* 2016;17:1013–22.

- [98] Mamalis AG, Manolakos DE, Demosthenous GA, Ioannidis MB. Analysis of failure mechanisms observed in axial collapse of thin-walled circular fibreglass composite tubes. *Thin-Walled Structures* 1996;24:335–52.
- [99] Farely GL. Effect of specimen geometry on the energy absorption of composite materials. *Journal of Composite Materials* 1986;20:390.
- [100] Jacob GC, Fellers JF, Simunovic S, Starbuck JM. Energy absorption in polymer composites for automotive crashworthiness. vol. 36. 2002.
- [101] Cheung KC, Gershenfeld N. Reversibly Assembled Cellular Composite Materials. *SCIENCE* 2013;341:1219–21.
- [102] Goren A, Atas C. Manufacturing of polymer matrix composites using vacuum assisted resin infusion molding. *Archives of Materials Science* 2008;34:117–20.
- [103] Grauers L, Olsson R, Gutkin R. Energy absorption and damage mechanisms in progressive crushing of corrugated NCF laminates: Fractographic analysis. *Composite Structures* 2014;110:110–7.
- [104] Tarlochan F, Ramesh S, Harpreet S. Advanced composite sandwich structure design for energy absorption applications: blast protection and crashworthiness. *Composites Part B: Engineering* 2012;43:2198–208.
- [105] Assaee H, Rouzegar J, Fagher MSS, Niknejad A. Axial splitting of composite columns with different cross sections. *Thin-Walled Structures* 2016;99:109–18.
- [106] Ghasemnejad H, Hadavinia H, Aboutorabi A. Effect of delamination failure in crashworthiness analysis of hybrid composite box structures. *Materials & Design* 2010;31:1105–16.
- [107] Ghasemnejad H, Blackman BRK, Hadavinia H, Sudall B. Experimental studies on fracture characterisation and energy absorption of GFRP composite box structures. *Composite Structures* 2009;88:253–61.
- [108] Melo JDD, Silva ALS, Villena JEN. The effect of processing conditions on the energy absorption capability of composite tubes. *Composite Structures* 2008;82:622–8.

- [109] Othman A, Abdullah S, Ariffin AK, Mohamed NAN. Investigating the quasi-static axial crushing behavior of polymeric foam-filled composite pultrusion square tubes. *Materials and Design* 2014;63:446–59.
- [110] Saito H, Chirwa EC, Inai R, Hamada H. Energy absorption of braiding pultrusion process composite rods. *Composite Structures* 2002;55:407–17.
- [111] Paruka P, Shah MKM, Mannan MA. Influence of axial and oblique impact loads on crush response properties of square tube structures made with FRP pultruded composites. *Procedia Engineering* 2013;68:572–8.
- [112] Baguley P, Roy R, Watson J. Cost of physical vehicle crash testing. *Proceedings of the 15th ISPE International Conference on Concurrent Engineering, CE 2008* 2008:18–22.
- [113] Ramakrishna S. Energy absorption behaviors of knitted fabric reinforced composite tubes. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1995;14:1121–41.
- [114] Liu Q, Ou Z, Mo Z, Li Q, Qu D. Experimental investigation into dynamic axial impact responses of double hat shaped CFRP tubes. *Composites Part B: Engineering* 2015;79:494–504.
- [115] Mamalis AG, Manolakos DE, Demosthenous GA, Ioannidis MB. The static and dynamic axial collapse of fibreglass composite automotive frame rails. *Composite Structures* 1996;34:77–90.
- [116] Chen J, Hojjati M. Microdielectric analysis and curing kinetics of an epoxy resin system. *Polymer Engineering & Science* 2007;47:150–8.
- [117] Kim HG, Lee DG. Dielectric cure monitoring for glass/polyester prepreg composites. *Composite Structures* 2002;57:91–9.
- [118] Maffezzoli A, Trivisano A, Opalicki M, Mijovic J, Kenny JM. Correlation between dielectric and chemorheological properties during cure of epoxy-based composites. *Journal of Materials Science* 1994;29:800–8.
- [119] Zhang J, Pantelidis NG. Modelling and optimisation control of polymer composite moulding processes using bootstrap aggregated neural network models. *2011 International Conference on Electric Information and Control Engineering* 2011;1:2363–6.

- [120] Esnaola A, Ulacia I, Aretxabaleta L, Aurrekoetxea J, Gallego I. Quasi-static crush energy absorption capability of E-glass/polyester and hybrid E-glass-basalt/polyester composite structures. *Materials and Design* 2015;76:18–25.
- [121] Tena I, Sáenz-Domínguez I, Mateos M, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Out of die ultraviolet pultrusion process set-up: Limitations of photo-differential scanning calorimetry analysis. *ECCM 2016 - Proceeding 17th European Conference on Composite Materials*, 2016.
- [122] Farley GL. *Energy absorption of composite material and structure* 1987.
- [123] Mamalis AG, Manolakos DE, Ioannidis MB, Papapostolou DP. The static and dynamic axial collapse of CFRP square tubes: Finite element modelling. *Composite Structures* 2006;74:213–25.
- [124] Esnaola A, Tena I, Aurrekoetxea J, Gallego I, Ulacia I. Effect of fibre volume fraction on energy absorption capabilities of E-glass/polyester automotive crash structures. *Composites Part B: Engineering* 2016;85:1–7.
- [125] Hadavinia H, Ghasemnejad H. Effects of Mode-I and Mode-II interlaminar fracture toughness on the energy absorption of CFRP twill/weave composite box sections. *Composite Structures* 2009;89:303–14.
- [126] York JM. Putting Lean Startup into Perspective: A Novel Approach for Discovering and Developing a Successful Business Model. *Arch Bus Adm Manag: ABAM-104 DOI* 2018;10.
- [127] Rancic Moogk D. Minimum Viable Product and the Importance of Experimentation in Technology Startups. *Technology Innovation Management Review* 2012;2:23–6.
- [128] Llamas Fernández J, Fernández Rodríguez JC. Lean Startup methodology: development and application to develop entrepreneurship. *Revista EAN* 2018:79–95.
- [129] Steve Blank. Why the Lean Start-Up Changes Everything. *Harvard Business Review* 2013;91:63-72.
- [130] Osterwalder A, Pigneur Y. *Business model generation: a handbook for visionaries, game changers, and challengers*. Ney Yersey: John Wiley & Sons; 2010.

- [131] European Commission. Road Safety in the European Union: trends, statistics and main challenges 2018.
- [132] National Technical University of Athens. Austrian Road Safety, Federation, European Union Road. Annual Accident Report 2017 2017:1–86.
- [133] Mallick PK. Advanced materials for automotive applications: an overview. *Adv. Mater. Automot. Eng.*, Elsevier; 2012, p. 5–27.
- [134] Ma S, Webster DC. Degradable thermosets based on labile bonds or linkages: A review. *Progress in Polymer Science* 2018;76:65–110.
- [135] Pickering SJ. Recycling technologies for thermoset composite materials-current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006;37:1206–15.
- [136] Mhapankar M. *Weight Reduction Technologies in the Automotive Industry*. Aranca 2015.
- [137] Koller G, Crc H, Group F. *Risk Assessment A Practical Guide — Second Edition*. 2005.
- [138] Estadística IN de. *Estadística Estructural de Empresas: Sector Industrial Año 2015*. Nota de Prensa 2017.
- [139] Empresa DG de I y de la P y M. *Centro de Información y Red de Creación de Empresas n.d*. Available in: <http://xurl.es/circe>. Visited in: March 2019.