

CURADO MICROONDAS DE RESINAS FURÁNICAS REFORZADAS CON FIBRA DE BASALTO: CARACTERIZACIÓN A FUEGO Y A IMPACTO

Unai López de Vergara Vicente

Directores de Tesis:

Dra. D^a. Mariasun Sarrionandia Ariznabarreta

Dr. D. Koldo Gondra Zubieta



Para obtener el título de DOCTOR en INGENIERIA por MONDRAGON UNIBERTSITATEA

Departamento de Mecánica y Producción Industrial

Mondragón Unibertsitatea

Febrero 2014

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer y recordar a aquellas personas que han estado ahí, ayudándome y apoyándome, ya que sin ell@s este trabajo no habría sido posible.

Primero, me gustaría dar las gracias a mis tutores, Koldo y Mariasun, que me han guiado, aconsejado y ayudado, siempre pendientes y dispuestos a buscar solución a cualquier tipo de problema que pudiese surgir a lo largo de la tesis. En segundo lugar, aunque no por ello menos importantes, Jesus y Jon que, cada uno en su temática, me han traspasado su conocimientos para poder avanzar y quemar/golpear todas las posibles dudas del camino.

Me gustaría agradecer a mis compis de Gaiker toda su ayuda y su compañía en estos años. Mi queridísimo Comando Fuego (Edgar, Ander y Goyoaga), cuánto voy a echar de menos esos descansos con panojitos, esas comidas en el kokoxily o esas charlas en el laboratorio. A la mesa de los Becari@s (Vic, Seo, Esti, Alazne, Dusko, Itxaso,...), muchas gracias por todo. Menos mal que nos hemos tenido los unos a los otros, porque ¿qué sería de nosotros si no? Y por último, a los “viejos” (y no tan viejos) del lugar: Santi, Jose, Mancha, Willy, Txerra, Lore, Goi, Asu, Iribarne, Barriuso, Lina, Laura, Raquel, Rafa, Pepelu, VaneBeni, Manjón, Pipe, Txentxo, Joni White, Chapi, Potxe, Gorka... ha sido un placer conocerlos a tod@s.

Quisiera agradecer también a toda la gente de Eskola que, siempre de buena gana y sin ponerme ningún tipo de inconveniente, me ha ayudado y me ha tratado como a uno más de su grupo. Iñigo, losu, Joseba, Modesto,... eskerrik asko denoi.

Y mis agradecimientos más sinceros y especiales a mi Family. Aita, Ama y Eriz. Soy lo que soy, soy como soy, por vosotros. Esto también es vuestro. Y como no, Rake. Muchísimas gracias por estar ahí, por tu apoyo incondicional y por animarme en los peores momentos, que sobre todo en la última etapa, no han sido pocos.

Eskerrik asko a tod@s!!!!

RESUMEN

RESUMEN

En esta tesis se ha llevado a cabo el estudio de las resinas furánicas provenientes de materias primas de origen natural y renovable, que han sido empleadas en el desarrollo de materiales compuestos mediante el curado por microondas para aplicaciones de fuego e impacto.

El trabajo se ha dividido en dos partes. Por un lado, se ha caracterizado químicamente la resina empleada y se ha realizado un estudio cinético de su reticulación. Por otro lado, se han analizado las propiedades tanto a impacto como a fuego de los materiales compuestos formados por la propia resina y refuerzo de basalto.

Inicialmente, se ha caracterizado la resina furánica mediante las técnicas analíticas de resonancia magnética nuclear (tanto de carbono como de hidrogeno), espectroscopía infrarroja, análisis elemental, termogravimetría, cromatografía de permeación en gel, etc. Se ha determinado que es una resina con bajo contenido en alcohol furfúrico (<1%), modificada con urea, peso molecular medio numérico de 139 Da, peso molecular medio másico de 324 Da, de estructura con puentes éter y metileno entre anillos furánicos y un 15% de contenido en agua.

Posteriormente, se han estudiado los mecanismos de reacción y curado de la resina furánica mediante métodos calorimétricos. Se ha observado que los parámetros cinéticos varían ligeramente en función del método empleado. De acuerdo con la variación de la energía de activación con la conversión, se puede deducir que la polimerización se desarrolla en base a cinéticas multi-etapa: formación inicial de especies activas, reacciones de condensación, reacciones en paralelo (Diels-Alder, conjugación, etc.) y el cambio final al control difusional.

Además, se ha analizado el curado por microondas de la resina furánica y se ha comparado con el curado térmico. Los resultados han mostrado que el curado por microondas requiere tiempos de curado y costes energéticos inferiores (se reducen ambos a la mitad).

Se han fabricado compuestos furánicos reforzados con tejido bidireccional de basalto mediante la tecnología de laminado manual curado térmicamente y laminado manual curado por microondas. Los materiales compuestos obtenidos han sido caracterizados física, mecánica y térmicamente.

En lo que se refiere a la caracterización mecánica, los materiales han sido sometidos a ensayos de impacto biaxial instrumentado de baja energía. Los materiales compuestos curados por microondas presentan valores superiores de resistencia a cortadura interlaminar (13%), de umbral de delaminación (5%), de carga máxima (18%) y de umbral de penetración (15%). En este apartado, también se ha evaluado el comportamiento frente al fuego de los materiales compuestos desarrollados utilizando el cono calorimétrico, donde el efecto del microondas es mínimo.

De esta manera se han desarrollado estos nuevos *eco-composites* y se han estudiado sus características principales en lo que se refiere al comportamiento a impacto y reacción al fuego, dos de los requisitos más exigentes y demandados hoy en día.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ENMARQUE DE LA TESIS	2
1.2. ESTADO DEL ARTE	4
1.2.1. Materiales compuestos de matriz polimérica.....	4
1.2.2. Eco-composites.....	4
1.2.3. Resinas furánicas.....	4
1.2.3.1. <i>Polimerización de las resinas furánicas</i>	5
1.2.3.2. <i>Catálisis de las resinas furánicas</i>	7
1.2.4. Fibra de basalto	7
1.2.5. Estudio cinético	8
1.2.5.1. <i>Cinética de curado de las resinas furánicas</i>	8
1.2.5.2. <i>Calorimetría diferencial de barrido</i>	9
1.2.5.3. <i>Modelos cinéticos</i>	9
1.2.5.4. <i>Determinación de parámetros cinéticos</i>	10
1.2.5.5. <i>Métodos isoconversionales</i>	12
1.2.5.6. <i>Métodos de ajuste de modelo. Coats-Redfern</i>	15
1.2.5.7. <i>Métodos de ajuste de modelo. Efecto de compensación</i>	15
1.2.5.8. <i>Métodos no isoconversionales</i>	16
1.2.6. Tecnología de microondas.....	16
1.2.6.1. <i>Las microondas</i>	17
1.2.6.2. <i>Aplicaciones de las microondas</i>	18
1.2.7. Caracterización a impacto del material compuesto	18
1.2.7.1 <i>Ensayo de impacto de baja energía</i>	19
1.2.8. Caracterización a fuego del material compuesto.....	19
1.2.8.1. <i>Retardantes de llama</i>	20

1.2.8.2. Reacción al fuego de los materiales compuestos.....	20
1.2.8.3. Cono calorimétrico.....	21
1.3. ANÁLISIS CRÍTICO DEL ESTADO DEL ARTE	22
1.4. OBJETIVOS	24
1.5. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA DE LA TESIS	25
2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	27
2.1. MATERIAS PRIMAS	28
2.1.1. Resina furánica	28
2.1.2. Catalizador	28
2.1.3. Fibra de basalto	28
2.1.4. Aditivos ignifugantes.	29
2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ	31
2.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	31
2.2.2. Resonancia magnética nuclear.....	31
2.2.3. Termogravimetría.....	31
2.2.4. Análisis elemental	32
2.2.5. Cromatografía de permeación en gel	32
2.2.6. Métodos espectroscópicos de correlación heteronuclear.....	32
2.2.7. Calorímetro diferencial de barrido.....	33
2.3. MÉTODOS DE PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.....	34
2.3.1. Curado convencional	34
2.3.2. Curado microondas.....	34
2.3.3. Laminado manual.....	35
2.3.4. Densidad, porcentaje de fibras y vacíos	35
2.3.5. Microscopía electrónica de barrido	36
2.3.6. Microscopía óptica	36

2.4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	37
2.4.1. Resistencia a cortadura interlaminar	37
2.4.2. Ensayo de impacto biaxial de baja energía instrumentado	37
2.4.2.1. <i>Medida de la deformación residual</i>	41
2.5. CARACTERIZACIÓN A FUEGO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	42
2.5.1. Ensayo de cono calorimétrico.....	42
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1. CARACTERIZACIÓN	46
3.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	46
3.1.2. Resonancia magnética nuclear.....	47
3.1.3. Métodos espectroscópicos de correlación heteronuclear.....	49
3.1.4. Termogravimetría.....	51
3.1.5. Cromatografía de permeación en gel	52
3.1.6. Análisis elemental	53
3.2. ESTUDIO CINÉTICO	54
3.2.1. Ensayos calorimétricos	54
3.2.2. Método isoconversional avanzado de Vyazovkin	56
3.2.2.1. <i>Efecto del catalizador</i>	61
3.2.3. Estudio de los métodos cinéticos dinámicos	63
3.2.3.1. <i>Métodos isoconversionales</i>	63
3.2.3.2. <i>Método de Coats-Redfern</i>	64
3.2.3.3. <i>Método del efecto de compensación</i>	65
3.2.3.4. <i>Métodos no isoconversionales</i>	66
3.2.4. Resumen de los resultados	67
3.3. ESTUDIO DEL CURADO POR MICROONDAS.....	71
3.3.1. Evolución de la conversión con el tiempo.....	71

3.3.2. Evolución de la velocidad de curado con la conversión	73
3.3.3. Determinación de los parámetros cinéticos	74
3.3.4. Consumo energético	75
3.3.5. Elección de la potencia en el curado microondas de los laminados	76
3.4. PROCESADO DE LOS LAMINADOS	78
3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS A IMPACTO DE BAJA ENERGÍA	80
3.5.1. Resistencia a cortadura interlaminar	80
3.5.1.1. Resultados de los ensayos de ILSS de viga corta para MW	80
3.5.1.2. Resultados de los ensayos de ILSS de viga corta para CC	81
3.5.1.3. Valores de ILSS de viga corta. Resultados obtenidos	82
3.5.2. Ensayo de impacto biaxial de baja energía	83
3.5.2.1. Ensayos de impacto biaxial de baja energía MW	83
3.5.2.2. Ensayos de impacto biaxial de baja energía CC	86
3.5.2.3. Umbral de delaminación de los laminados	89
3.5.2.4. Análisis de los diagramas de fuerza de pico	90
3.5.2.5. Análisis del diagrama de perfil energético	91
3.5.2.6. Análisis de las curvas de deformación	92
3.5.2.7. Efecto del ignifugante	93
3.6. COMPORTAMIENTO AL FUEGO	95
3.6.1. Caracterización a fuego mediante el cono calorimétrico	95
3.6.1.1. Generación de calor	95
3.6.1.2. Tiempo de ignición	98
3.6.1.3. Pérdida de masa	99
3.6.1.4. Generación de humos	101
3.6.1.5. Toxicidad de los gases	102
3.6.1.6. Análisis global de la descomposición de las furánicas	104

4. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	113
4.1. CONCLUSIONES	114
4.1.1. Caracterización química y cinética	114
4.1.2. Caracterización a impacto	114
4.1.3. Caracterización a fuego	115
4.2. APORTACIONES	116
4.3. LÍNEAS FUTURAS	116

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Molécula del alcohol furfurílico.....	5
Figura 1.2. Molécula del furfural.....	5
Figura 1.3. Esquema de la polimerización del alcohol furfurílico mediante catálisis ácida.	6
Figura 1.4. Apertura del anillo y la formación de estructuras de diacetona.....	7
Figura 2.1. Tejido de basalto TBR-600	29
Figura 2.2. Estufa AFA 200/3000 empleada en el curado convencional de los materiales compuestos furánicos.	34
Figura 2.3. Horno microondas Hephaistos VHM 100/100 empleado en el curado microondas de los materiales compuestos furánicos: a) horno, b) terminal de control.....	34
Figura 2.4. Equipo de ensayos de impacto biaxial instrumentado.....	38
Figura 2.5. Configuración del ensayo de impacto biaxial: a) dispositivo de sujeción, b) impactor, c) zona de colocación de la probeta.	39
Figura 2.6. Diagrama esquemático de las curvas típicas de $F-t$ y $E-t$ para un ensayo de impacto biaxial [1].	40
Figura 2.7. Diagrama del perfil energético típico de un material compuesto ensayado a impacto biaxial [1].	41
Figura 2.8. Configuración del ensayo de cono calorimétrico: a) equipo, b) zona de medida, c) cono (fuente de radiación).....	42
Figura 3.1. Espectros de FTIR de la resina furánica (línea continua) y de la resina furánica curada (línea discontinua).	46
Figura 3.2. Espectro de ^1H NMR de la resina furánica.	47
Figura 3.3. Espectro de ^{13}C NMR de la resina furánica.....	47
Figura 3.4. Diagrama de HMBC de la resina furánica.	49
Figura 3.5. Diagrama de HSQC de la resina furánica.....	50
Figura 3.6. Curvas termogravimétricas de la resina furánica: a) resina sin catalizar, b) resina catalizada.	51
Figura 3.7. Gases cuantificados mediante el FTIR en la descomposición a 200 °C de la resina furánica sin catalizar.....	52
Figura 3.8. Curva de la distribución de pesos moleculares de la resina furánica.....	52
Figura 3.9. Curvas calorimétricas de la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) flujo de calor vs. tiempo, b) flujo de calor vs. temperatura.	55

Figura 3.10. Curvas de conversión obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) conversión vs. temperatura, b) velocidad de curado vs. conversión.....	57
Figura 3.11. Curva de energía de activación vs. conversión de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.....	58
Figura 3.12. Curvas calorimétricas experimentales y simuladas de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.....	59
Figura 3.13. Curvas conversión vs. tiempo a diferentes velocidades de calentamiento de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.....	60
Figura 3.14. Curva de conversión vs. tiempo a diferentes temperaturas de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.....	60
Figura 3.15. Curvas isoconversionales de la resina furánica empleando 4 % de catalizador....	60
Figura 3.16. Curvas calorimétricas obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica a 4 °C/min y empleando 4%, 6%, 8% y 10% de catalizador.....	62
Figura 3.17. Curvas de energía de activación vs. conversión de la resina furánica empleando 4%, 6%, 8% y 10% de catalizador.....	62
Figura 3.18. Energía de activación en función de la conversión de la resina furánica empleando 4% de catalizador, calculada a partir de los métodos isoconversionales.....	64
Figura 3.19. Método del efecto de compensación. Representación del $\ln A$ vs. E_a para cada velocidad de calentamiento y todos los $g(\alpha)$	65
Figura 3.20. Método del efecto de compensación. Representación de α^* vs. β^* para cada velocidad de calentamiento.....	66
Figura 3.21. Aplicación de los métodos no isoconversionales para la obtención de los parámetros cinéticos de la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ (Kissinger), b) $\log \beta$ vs. $1/T_p$ (Ozawa).....	67
Figura 3.22. Energías de activación medias obtenidas mediante los diferentes métodos estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.....	68
Figura 3.23. Logaritmos neperianos medios del factor pre-exponencial obtenidos mediante los diferentes métodos estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.....	69
Figura 3.24. Variación de la energía de activación con la conversión obtenida mediante los diferentes métodos isoconversionales estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.....	69
Figura 3.25. Variación del logaritmo neperiano del factor pre-exponencial con la conversión obtenida mediante los diferentes métodos isoconversionales estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) modelo F1, b) modelo F2.....	70
Figura 3.26. Espectros de FTIR de la resina furánica curada térmicamente (línea discontinua) y la resina curada por microondas (línea continua).....	71

Figura 3.27. La influencia del tipo de curado sobre la resina furánica empleando 4 % de catalizador para diferentes velocidades de calentamiento. Curvas de conversión vs. tiempo...	73
Figura 3.28. La influencia del tipo de curado sobre la velocidad de reacción de la resina furánica empleando 4 % de catalizador y diferentes velocidades de calentamiento: a) MW, b) CC.	74
Figura 3.29. La influencia sobre el consumo energético del tipo de curado al que se realizan los laminados furánicos: a) CC, b) MW.	75
Figura 3.30. Consumo por hora del equipo microondas a 10% de potencia para la realización de los laminados furánicos.	77
Figura 3.31. Micrografías de SEM de las superficies pulidas mostrando la distribución geométrica 2D de las fibras, la dispersión y la calidad de la impregnación de las fibras en los materiales compuestos desarrollados: a) MW, b) MW+I, c) CC.	79
Figura 3.32. a) Curvas $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta de los laminados curados por microondas, b) sección transversal de una de las probetas ensayadas.	81
Figura 3.33. a) Curvas $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta de los laminados curados en una estufa convencional, b) sección transversal de una de las probetas ensayadas.	82
Figura 3.34. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos de los laminados curados por microondas a una energía de impacto de: a) 2 J, b) 5 J.	84
Figura 3.35. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos de los laminados curados por microondas a una energía de impacto de: a) 60 J, b) 70 J, c) 80 J.	85
Figura 3.36. Fotografías representativas del modo de fallo de las probetas curadas por microondas después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: a) 2 J, b) 5 J, c) 20 J, d) 60 J, e) 70 J, f) 80 J.	86
Figura 3.37. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos de los laminados curados por calentamiento convencional a una energía de impacto de: a) 2 J, b) 5 J.	87
Figura 3.38. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos de los laminados curados por calentamiento convencional a una energía de impacto de: a) 60 J, b) 70 J, c) 80 J.	88
Figura 3.39. Fotografías representativas del modo de fallo de las probetas curadas por calentamiento convencional después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: a) 2 J, b) 5 J, c) 20 J, d) 60 J, e) 70 J, f) 80 J.	89
Figura 3.40. Evolución del tiempo de contacto en función de la energía de impacto para los materiales compuestos MW y CC.	90
Figura 3.41. Evolución de la fuerza pico en función de la energía de impacto para los materiales compuestos MW y CC.	90
Figura 3.42. Diagrama del perfil energético de los materiales compuestos MW y CC.	92

Figura 3.43. Curvas de deformación de los materiales compuestos MW y CC: a) deformación máxima, b) deformación residual.	93
Figura 3.44. Evolución del tiempo de contacto, de la fuerza pico, de la energía absorbida (perfil energético) y de la deformación (máxima y residual) en función de la energía de impacto de los materiales MW y MW+I.	94
Figura 3.45. Curva de velocidad de generación de calor típica de materiales furánicos o fenólicos.	96
Figura 3.46. Curva de velocidad de generación de calor de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2	97
Figura 3.47. Fotografías representativas de los residuos generados por los tres laminados después de ser ensayados mediante el cono calorimétrico: a) MW, b) MW+I, c) CC.....	97
Figura 3.48. Curva típica de la pérdida de masa de materiales furánicos o fenólicos.	99
Figura 3.49. Curva de la pérdida de masa de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2	100
Figura 3.50. Curva típica de la velocidad de pérdida de masa de materiales furánicos o fenólicos.	100
Figura 3.51. Curva de la velocidad de pérdida de masa de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2	101
Figura 3.52. Curva de generación de humo (o <i>EC</i>) de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2	102
Figura 3.53. Perfiles de reducción de O_2 , y producción de CO_2 y CO para los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2	103
Figura 3.54. Curvas de <i>HRR</i> y <i>MLR</i> del laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2	105
Figura 3.55. Curvas de <i>HRR</i> y <i>EC</i> del laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2	106
Figura 3.56. Gases combustibles principales emitidos por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2	106
Figura 3.57. Gases combustibles secundarios emitidos por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2	107
Figura 3.58. Productos de la combustión emitidos por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2	107
Figura 3.59. Vapor de agua emitido por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2	108

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades físicas y mecánicas de las fibras de basalto, fibras de vidrio E, fibras de vidrio S, fibras de carbono y fibras de aramida [59-61,64].	8
Tabla 1.2. Modelos utilizados y las expresiones de las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ asociadas [73-76].	11
Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas de la resina furánica Furolite® 050915C.	28
Tabla 2.2. Propiedades físico-químicas del catalizador ácido PTS S type.	28
Tabla 2.3. Propiedades físico-químicas del tejido de basalto TBR-600®.	29
Tabla 2.4. Propiedades físico-químicas del aditivo ignifugante de naturaleza fosfórica Levagard® DMPP.	29
Tabla 2.5. Propiedades físico-químicas de los aditivos ignifugantes de naturaleza nitrógeno-fosfórica FR Cross 484® APP y Budit 3141® MPP.	30
Tabla 2.6. Formulaciones preparadas de los materiales compuestos furánicos analizados.	35
Tabla 3.1. Desplazamientos químicos más comunes asignados a la resina furánica en sus espectros de ^1H NMR y de ^{13}C NMR.	48
Tabla 3.2. Peso molecular de la resina furánica.	52
Tabla 3.3. Porcentajes de C, H, N y O presentes en la resina furánica.	53
Tabla 3.4. Conjunto de experimentos llevados a cabo para la realización del estudio cinético de la resina furánica.	54
Tabla 3.5. Temperaturas de pico y entalpía media de reacción obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.	56
Tabla 3.6. Temperaturas de pico y entalpías medias de reacción obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica empleando 4%, 6%, 8% y 10% de catalizador.	61
Tabla 3.7. Métodos utilizados en el estudio cinético de la resina furánica y sus respectivas ecuaciones linealizadas.	63
Tabla 3.8. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del método Coats-Redfern para 4 % de catalizador.	64
Tabla 3.9. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el método del efecto de compensación, empleando 4 % de catalizador.	66
Tabla 3.10. Parámetros cinéticos obtenidos mediante los diferentes métodos estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.	68
Tabla 3.11. Parámetros cinéticos obtenidos mediante los métodos de Kissinger y Ozawa para ambos tipos de curado, empleando 4 % de catalizador.	74

Tabla 3.12. Consumo energético requerido para el curado de los laminados furánicos en función del tipo de proceso.	76
Tabla 3.13. Espesor, densidad, porcentaje de fibra y contenido en vacíos de los materiales compuestos desarrollados.	78
Tabla 3.14. Valores de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta para los materiales compuestos furánicos curados por microondas y en estufa convencional.....	82
Tabla 3.15. Valores de E_0 , F_p , t_c y E_{ab} para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados curados por microondas.....	83
Tabla 3.16. Valores de E_0 , F_p , t_c y E_{ab} para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados curados por calentamiento convencional.....	86
Tabla 3.17. Valores de E_{cri} , F_d y F_p para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados MW y CC.	91
Tabla 3.18. Valores del umbral de penetración para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados MW y CC.	92
Tabla 3.19. Valores de E_{cri} , F_d , F_p y P_n para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los materiales MW y MW+I.....	94
Tabla 3.20. Valores de las propiedades de generación de calor para los ensayos de cono calorimétrico de los diferentes laminados desarrollados.	95
Tabla 3.21. Tiempos de ignición de los materiales desarrollados y estudiados.....	98
Tabla 3.22. Emisiones de CO_2 y CO de los laminados desarrollados y estudiados.	102
Tabla 3.23. Valores de concentración de los gases de combustión liberados por los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2	104
Tabla 3.24. Valores de concentración de las diferentes especies gaseosas en cada etapa de la combustión del laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2	108

ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

AMFK	Cinética avanzada libre de modelo (<i>Advanced model free kinetics</i>)
APP	Polifosfato amónico (<i>Ammonium polyphosphate</i>)
ATR	Reflectancia total atenuada (<i>Attenuated total reflectance</i>)
CC	Curado convencional
DMPP	Fosfato de dimetilo de propano (<i>Dimethyl propane phosphonate</i>)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
FA	Alcohol furfurílico (<i>Furfuryl alcohol</i>)
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografía de permeación en gel (<i>Gel permeation chromatography</i>)
HMBC	Espectroscopía 2D de correlación heteronuclear de múltiples enlaces (<i>Heteronuclear multiple bond correlation</i>)
HSQC	Espectroscopía 2D de correlación heteronuclear de cuanto simple (<i>Heteronuclear single quantum correlation</i>)
IKP	Parámetros cinéticos invariables (<i>Invariant kinetic parameter</i>)
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
MFK	Cinética libre de modelo (<i>Model free kinetics</i>)
MPP	Polifosfato de melamina (<i>Melamine polyphosphate</i>)
MW	Microondas (<i>Microwave</i>)
NMR	Resonancia magnética nuclear (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
OFW	Ozawa-Flynn-Wall
P/N	Relación fósforo/nitrógeno
PDI	Dispersidad de pesos moleculares (<i>Polydispersity index</i>)
PLC	Controlador lógico programable (<i>Programmable logic controller</i>)
PS	Poliestireno
PTS	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños (<i>Size exclusion chromatography</i>)

SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning electron microscope</i>)
TGA	Termogravimetría (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
VLA-ED	Valor límite ambiental - Exposición diaria

GLOSARIO

GLOSARIO

A	[1/min]	Factor pre-exponencial (o de frecuencia)
b	[mm]	Anchura de la probeta
e	[mm]	Espesor de la probeta
E	[J]	Energía
E_0	[J]	Energía de impacto o incidente
E_a	[kJ/mol]	Energía de activación
E_{ab}	[J]	Energía absorbida
E_{cri}	[J]	Energía crítica
E_D	[J]	Energía disipada en la generación de daño
E_e	[J]	Energía elástica
E_{max}	[J]	Energía máxima
E_{NC}	[J]	Energía del trabajo de las fuerzas no conservativas
EC	[1/m]	Coefficiente de extinción (<i>Extinction coefficient</i>)
EHC	[MJ/kg]	Calor de combustión efectivo (<i>Effective heat of combustion</i>)
$f(\alpha)$	[-]	Modelo de reacción
F	[N]	Carga o Fuerza
F_d	[N]	Umbral de delaminación o daño
F_{max}	[N]	Fuerza máxima de los ensayos de <i>ILSS</i>
F_p	[N]	Fuerza de pico de los ensayos de impacto biaxial
FT	[s]	Tiempo de combustión con llama (<i>Flaming time</i>)
$g(\alpha)$	[-]	Forma integral del modelo de reacción
h	[mm]	Altura del ensayo de impacto biaxial
ΔH_0	[J/g]	Calor total de reacción o entalpía
ΔH_p	[J/g]	Calor parcial de reacción
ΔH_{res}	[J/g]	Calor de reacción residual o entalpía residual

HRR	[kW/m ²]	Tasa de liberación de calor (<i>Heat release rate</i>)
HRR_{max}	[kW/m ²]	Tasa de liberación de calor máxima
HRR_{media}	[kW/m ²]	Tasa de liberación de calor media
$ILSS$	[MPa]	Resistencia interlaminar de viga corta (<i>Interlaminar shear strength</i>)
$k(T)$	[1/min]	Constante de velocidad
l	[mm]	Longitud de la probeta
L	[mm]	Luz o distancia entre apoyos
m	[kg]	Masa
m_i	[kg]	Masa de la probeta con llama persistente
m_{imp}	[kg]	Masa del impactor
m_f	[kg]	Masa al final del ensayo de cono calorimétrico
M_n	[Da]	Peso molecular promedio numérico
M_w	[Da]	Peso molecular promedio másico
$mARHE$	[kW/m ²]	Valor máximo de la tasa media de emisión de calor (<i>Maximum average rate of heat emission</i>)
MLR	[g/s]	Velocidad de pérdida de masa (<i>Mass loss rate</i>)
P_{imp}	[N]	Peso del impactor
P_n	[J]	Umbral de penetración
P_r	[J]	Umbral de perforación
$q(t)$	[MJ]	Tasa de generación de calor
R	[J/mol·K]	Constante universal de los gases
t	[s]	Tiempo
t_c	[ms]	Tiempo de contacto
t_{HRRmax}	[s]	Tiempo de la tasa de liberación de calor máxima
T	[°C]	Temperatura
T_α	[°C]	Temperatura a una conversión α determinada

T_p	[°C]	Temperatura del pico exotérmico
THR	[kW/m ²]	Generación de calor total (<i>Total heat release</i>)
TTE	[s]	Tiempo de extinción (<i>Time to extinction</i>)
TTI	[s]	Tiempo de ignición (<i>Time to ignition</i>)
v	[m/s]	Velocidad
v_{imp}	[m/s]	Velocidad en el instante inicial del impacto
x	[m]	Desplazamiento
α	[-]	Grado de curado o conversión
da/dt	[1/min]	Velocidad de curado o de reacción
β	[°C/min]	Velocidad de calentamiento
α^*, β^*	[-]	Parámetros de activación invariantes
α_p	[-]	Conversión del pico exotérmico
δ	[ppm]	Desplazamiento químico del NMR
$\alpha_{t,MW}$	[-]	Conversión de las muestras de resina parcialmente curada por microondas
δ_{max}	[mm]	Deformación máxima
δ_{res}	[mm]	Deformación residual

1. INTRODUCCIÓN

La tesis “*Curado microondas de resinas furánicas reforzadas con fibra de basalto: caracterización a fuego y a impacto*”, ha sido desarrollada dentro de la VII convocatoria del programa de ayudas al doctorado de la Fundación Centros Tecnológicos Iñaki Goenaga en el Centro Tecnológico Gaiker ik4, y dentro del programa de doctorado “Comportamiento mecánico y materiales” del Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Mondragón Unibertsitatea.

1.1. ENMARQUE DE LA TESIS

La reducción del impacto ambiental mediante el aligeramiento estructural de los materiales (por ejemplo, de vehículos de transporte), sin comprometer otras prestaciones como la seguridad, calidad, confort o costes, ha adquirido gran relevancia en los últimos años. Los materiales compuestos son una opción válida para alcanzar este objetivo de aligeramiento, que con el acero no se lograría debido a su elevada densidad. Sin embargo su precio debe ajustarse de forma que pueda ser asumido por el sector al que es dirigido. El precio final de los materiales compuestos lo establecen el coste de las materias primas por las que se compone y el coste de su conformación. Por lo tanto se necesitan nuevas materias primas y procesos de calidad económicos, para crear materiales compuestos adecuados para fabricar componentes estructurales, a la vez que económicos.

La finalidad de este trabajo es generar el conocimiento necesario para desarrollar materiales compuestos con menor impacto medioambiental que los actuales, basándose para ello tanto en la utilización de nuevos materiales, como las resinas furánicas y las fibras de basalto, así como en procesos alternativos, como el curado por microondas.

Las resinas furánicas destacan por su origen natural y renovable, y por su excepcional resistencia química, térmica y frente al fuego. El tejido de basalto tiene mejores propiedades (mecánicas, físicas, térmicas) que el vidrio, y no presenta ningún tipo de incompatibilidad con el procesado por microondas a diferencia del carbono. El proceso de fabricación elegido ha sido el curado microondas por su menor consumo energético, menores tiempos de curado y mayor calidad del material compuesto resultante, lo que se traduce en menores costes de producción.

El desarrollo y aplicación de materiales compuestos con materias primas que derivan de fuentes naturales y renovables puede eliminar las incertidumbres de futuro generadas por la dependencia del petróleo. Por ello, las resinas furánicas podrían significar una alternativa técnica y ambientalmente eficiente a las resinas convencionales derivadas del petróleo dentro de la industria de los compuestos termoestables.

Con respecto al carácter científico, éste es incontestable teniendo en cuenta que se obtendrán conocimientos sobre las formulaciones de sistemas capaces de producir materiales compuestos en base a la resina furánica. Se investigará la estructura y el sistema de curado de esta resina, lo que proporcionará información sobre la cinética de curado y los mecanismos de reacción.

De todo el estudio bibliográfico llevado a cabo, se concluye que existen multitud de referencias relativas a resinas furánicas cuando se emplean para recubrimientos anticorrosivos, aglomerantes de arenas de fundición o adhesivos. Ahora bien, su aplicación en materiales compuestos es bastante escasa.

El material compuesto de resina furánica reforzada con fibra de basalto es un material novedoso ya que no existe ninguna publicación al respecto. Por las buenas propiedades ante el fuego inherentes de las resinas furánicas, y el buen comportamiento a impacto del basalto, este tipo de material tiene muchas probabilidades de aplicarse en la industria ferroviaria, en industria naval y en la construcción. El procesado mediante microondas de resinas furánicas también es un tema novedoso, que constituye un avance significativo en las tecnologías de procesado y transformación de materiales plásticos, ya que permite reducir tiempos de ciclo y controlar el curado de la resina.

Por último, mediante el estudio de las propiedades mecánicas y frente al fuego se obtendrán datos sobre el comportamiento de estos materiales.

Los materiales plásticos y *composites* son materiales muy solicitados, por ejemplo por el sector ferroviario, debido a sus buenas prestaciones mecánicas en relación a su peso, gran libertad de diseño, facilidad de procesado, alta durabilidad, resistencia a ambientes hostiles, etc. Sin embargo la mayoría de ellos, debido a su naturaleza orgánica, presentan un comportamiento al fuego inadecuado para ese tipo de aplicaciones. Las cada vez mayores exigencias en normativas referentes a la reacción al fuego hacen necesario el desarrollo de nuevas formulaciones ignífugas. Un material plástico, destinado a dicho sector, deberá presentar una baja inflamabilidad, combustibilidad y propagación de la llama. Además los humos que genere y los gases que emita durante su combustión o degradación deberán presentar baja densidad y toxicidad. Los compuestos furánicos poseen estas cualidades.

En lo referente a las propiedades mecánicas, cabe destacar que los compuestos de matriz furánica son materiales frágiles por lo que se ha decidido caracterizarlos a impacto, ya que es el estado de sollicitación más severo al que se encuentran expuestas las piezas en servicio. En el caso de los materiales compuestos laminados reforzados con fibra, que son muy sensibles a impactos de baja y media energía, tras un impacto de baja energía (pero la suficiente para generar daño) apenas se podrá detectar el daño en la superficie del impacto. Sin embargo, la presencia de delaminación podría reducir la resistencia y rigidez, afectando a parámetros de diseño como por ejemplo el modo de vibración de la estructura.

Por lo tanto es importante comprender como se comportan tanto frente al fuego como a impacto de baja energía este tipo de materiales.

Por todo ello, la investigación planteada en esta tesis doctoral es de gran importancia ya que se encamina al desarrollo de conocimiento para la obtención de esta nueva generación de *eco-composites*.

1.2. ESTADO DEL ARTE

1.2.1. Materiales compuestos de matriz polimérica

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra son mucho más ligeros que el acero o el aluminio, y ofrecen mejores ratios de resistencia-peso, rigidez-peso y absorción de energía-peso. Además, estos materiales reducen el ruido y las vibraciones, y se comportan mejor a fatiga. Es por esto, que los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados mediante fibra continua han monopolizado sectores como el aeroespacial, el aeronáutico, el automovilístico o el deportivo durante la última década [1].

1.2.2. Eco-composites

Se denomina *eco-composite* a los materiales compuestos desarrollados a partir de materias primas procedentes de fuentes naturales y renovables. Como solución a la fuente limitada de petróleo se están investigando otras alternativas de obtención de plásticos a partir de recursos renovables como el maíz, la patata, el trigo, etc. Teniendo en cuenta que la utilización de compuestos de procedencia natural tiene ventajas con respecto a los procedentes del petróleo, se ha analizado la problemática de los mismos a nivel de productos naturales utilizables, de procesos de transformación y de las propiedades que ofrecen [2-8].

En este contexto, existen referencias de materiales compuestos de procedencia natural y renovable que emplean resinas furánicas (RF) [9-12], pero ninguna de materiales compuestos furánicos reforzados con fibra de basalto.

1.2.3. Resinas furánicas

Las resinas furánicas son sistemas de resina termoestable procedente de la hidrólisis ácida de recursos naturales, tales como los subproductos agrícolas (bagazo, cáscaras de avena, mazorcas de maíz, semillas de algodón, caña de azúcar). Estas resinas son el producto de la condensación lineal del alcohol furfúrico (FA) u otros condensados que contienen anillos furánicos, catalizados por ácidos y favorecidos por calor.

Las resinas furánicas presentan una gran estabilidad térmica y resistencia química si se comparan con otras resinas termoestables (poliéster, acrílicas, epoxi, etc.). Otras ventajas de las resinas furánicas incluyen la ausencia de disolventes orgánicos, la buena estabilidad en el almacenamiento y los beneficios de ecosostenibilidad de ser derivados de la biomasa.

Se utilizan principalmente en la industria metalúrgica para recubrir insertos y moldes de arena [13-15]. Una vez recubiertos, estos moldes tienen una estabilidad térmica excepcional y una gran resistencia química. El interés que genera este tipo de resinas para estudiar su aplicación en el sector de la construcción se debe a estas características, además de su procedencia natural. En general, se suelen utilizar en lugares donde es imprescindible una gran resistencia a la corrosión [16,17], además de en recubrimientos y adhesivos [18-20] debido a su resistencia química y estabilidad térmica.

En cuanto a las desventajas, uno de los problemas que presentan este tipo de compuestos son sus pobres propiedades mecánicas, en especial, su baja tenacidad y resistencia al impacto. Son resinas relativamente desconocidas, por lo que sus propiedades y posibles aplicaciones aún están por estudiar. Además, los compuestos furánicos presentan una contracción importante, color oscuro y formación de porosidad debido a la propia naturaleza de la polimerización (reacciones de condensación) [21].

A lo largo de estos últimos años se han publicado numerosos trabajos sobre las resinas furánicas, investigando principalmente sobre su preparación, propiedades, aplicaciones, química, estructuras y mecanismos de polimerización [8,22-37].

1.2.3.1. Polimerización de las resinas furánicas

Tradicionalmente, el proceso de fabricación de las resinas furánicas consiste en la polimerización por condensación de alcohol furfurílico. La policondensación es un proceso de polimerización donde el crecimiento de la cadena polimérica se produce mediante reacciones de condensación entre moléculas acompañadas por la formación de productos de bajo peso molecular, generalmente agua. Esta reacción se lleva a cabo con catalizadores, aditivos y modificadores en un reactor hasta obtener un grado adecuado de polimerización (controlando la temperatura del proceso). La materia prima principal de las resinas furánicas es el alcohol furfurílico (Figura 1.1). También llamado 2-furilmetanol o 2-furancarbolil, el alcohol furfurílico es un compuesto orgánico que contiene un furano sustituido con un grupo hidroximetilo.

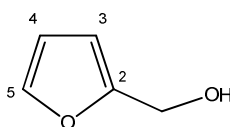


Figura 1.1. Molécula del alcohol furfurílico.

El alcohol furfurílico se fabrica a nivel industrial a partir de la reducción catalítica del furfural (Figura 1.2), que a su vez se obtiene comercialmente por degradación de las hemicelulosas presentes en diferentes plantas o subproductos agrícolas [5], convirtiéndose de este modo en una materia prima proveniente de fuentes renovables.

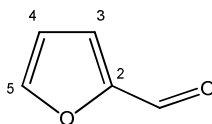


Figura 1.2. Molécula del furfural.

Con el fin de comprender la evolución morfológica de las resinas furánicas, es importante recordar los pasos clave que participan en la polimerización ácida del alcohol furfurílico. La Figura 1.3 muestra los tres pasos principales en la polimerización catiónica del alcohol furfurílico [38,39]. Comienza por la formación de especies catiónicas debido a la reacción de deshidratación con el catalizador ácido. Posteriormente se da la adición repetitiva del carbocatión al monómero, lo que conduce a un crecimiento de las cadenas poliméricas lineales.

La oligomerización ocurre mediante reacciones de condensación entre el OH del grupo metilol de un anillo furánico y la posición 5 de otro anillo furánico (para dar uniones con puentes metileno y con un grupo metilol terminal) o el grupo metilol de otro anillo furánico (obteniendo la unión entre anillos mediante puentes de éter-dimetileno). De esta forma se elimina una molécula de agua a la vez que se genera una cadena polimérica lineal. Si se producen estos dos mecanismos simultáneamente, las largas cadenas lineales que se forman en el producto final podrían contener ambos tipos de uniones. Este paso es generalmente el que controla la velocidad de polimerización.

Tras la polimerización lineal del alcohol furfurílico, se forman especies conjugadas a través de la extracción de iones hidruro [32-34,38,40,41]. Además, esta reacción puede inducir a un

mayor entrecruzamiento de la cadena mediante reacciones de condensación Diels-Alder o a ramificación vía puentes de metileno [33,38,42].

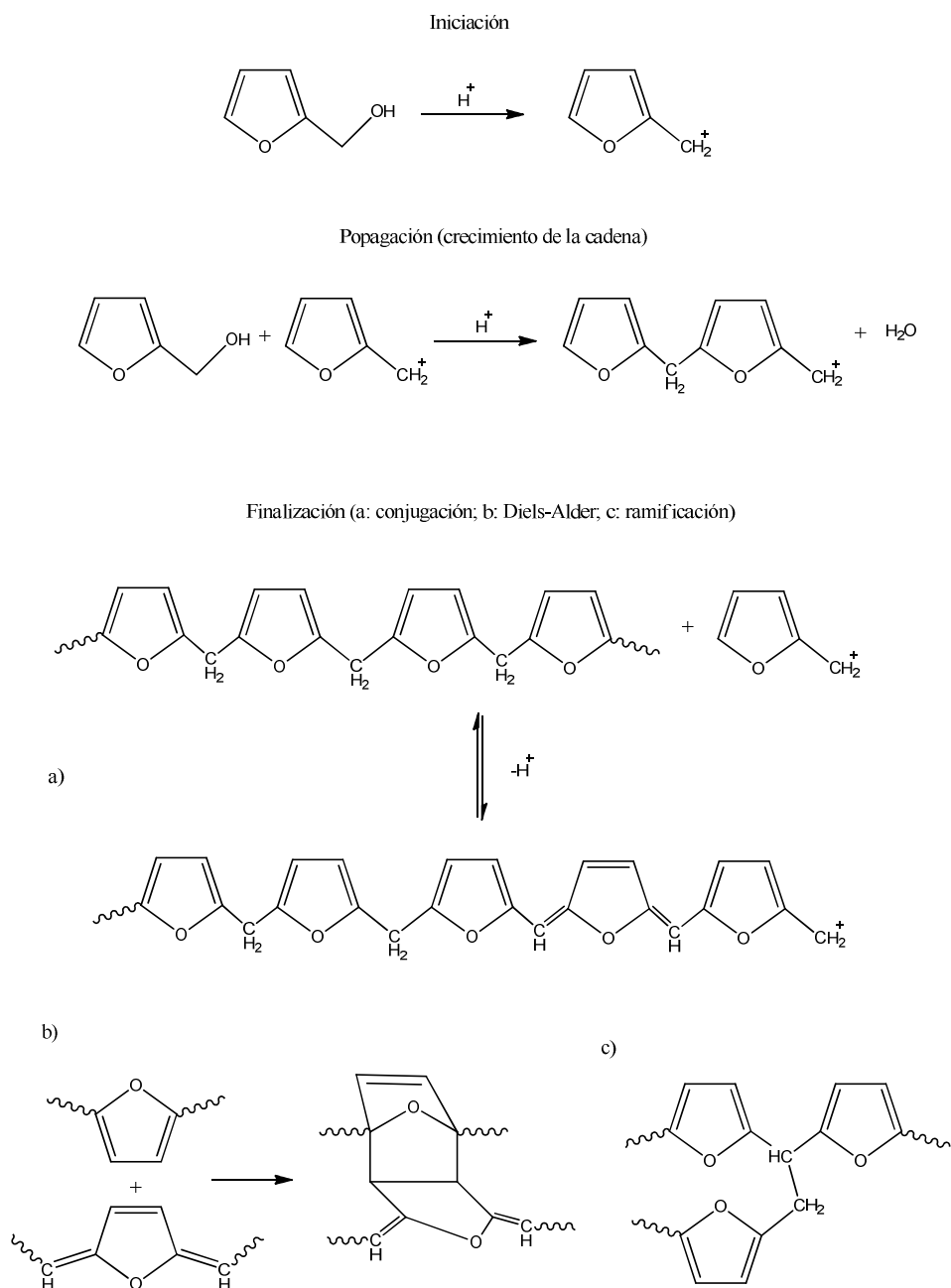


Figura 1.3. Esquema de la polimerización del alcohol furfúrico mediante catálisis ácida.

Ocasionalmente durante la polimerización, las especies protónicas pueden atacar a los átomos de oxígeno del anillo furánico, dando lugar a la apertura del anillo y la formación de estructuras de γ -diacetona (Figura 1.4).

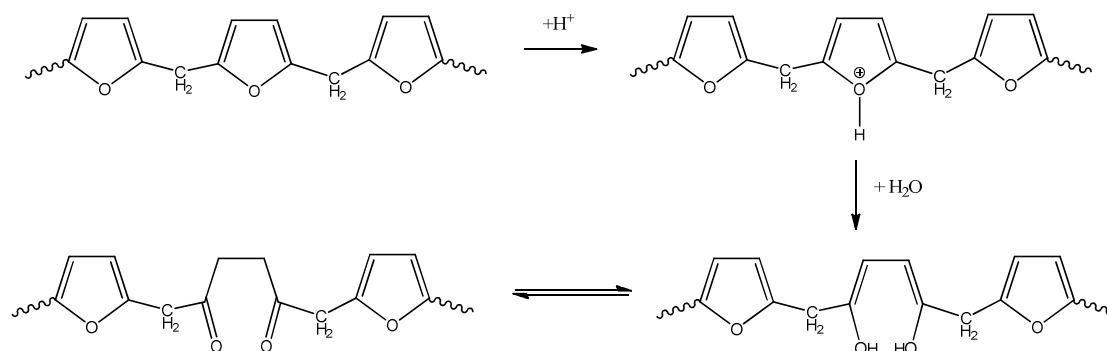


Figura 1.4. Apertura del anillo y la formación de estructuras de diacetona.

1.2.3.2. Catálisis de las resinas furánicas

El ácido *p*-toluensulfónico es el catalizador más empleado en la reacción de las resinas furánicas [21,32,43-50]. Es un compuesto orgánico soluble en agua, alcoholes y otros disolventes polares. Se emplea principalmente como agente de disolución para detergentes sintéticos, como catalizador en esterificaciones y como agente de curado en resinas.

1.2.4. Fibra de basalto

Teniendo en cuenta la tensa competencia del mercado, y el aumento de las exigencias económicas y ambientales impuestas para los elementos de refuerzo de materiales compuestos estructurales, se está estudiando la aplicabilidad de nuevos materiales de refuerzo. La fibra de basalto podría presentarse como una alternativa a los refuerzos comúnmente utilizados. A pesar de que el uso de las fibras minerales de basalto no es un tema novedoso, sí lo es su idoneidad como refuerzo de materiales compuestos. Estas emergentes fibras minerales son de origen natural, y fáciles de procesar incluso en la fase de reciclaje (respetables con el medio ambiente). El basalto es una roca de origen volcánico (la roca más abundante en la superficie terrestre), lo que le convierte sin duda en un material de disponibilidad prácticamente inagotable. Además de no ser tóxicas ni inflamables, estas fibras poseen propiedades aislantes extremadamente buenas (de calor, sonido, eléctrico y vibración), excelentes propiedades mecánicas, gran estabilidad biológica, baja absorción de agua y alta reciclabilidad (incineración sin descomposición de la fibra). El precio de las fibras de basalto se encuentra entre la fibra de vidrio E y la fibra de vidrio S (son similares en cuanto a composición a las de vidrio S aunque más baratas). Estas ventajas hacen de las fibras de basalto una alternativa prometedora a las fibras de vidrio como material de refuerzo de materiales compuestos [51-66].

Para comprender el potencial de las fibras de basalto como refuerzo de materiales compuestos, es necesario comparar dichas fibras con otras comúnmente utilizadas, como las de vidrio o carbono. Las propiedades físico-mecánicas de las diferentes fibras se muestran en la Tabla 1.1 [59-61,64].

Tabla 1.1. Propiedades físicas y mecánicas de las fibras de basalto, fibras de vidrio E, fibras de vidrio S, fibras de carbono y fibras de aramida [59-61,64].

Propiedad	Basalto	Vidrio E	Vidrio S	Carbono	Aramida
Densidad (g/cm ³)	2,65-2,80	2,50-2,60	2,46-2,54	1,75-1,95	1,45
Diámetro (µm)	6-17	7-13	-	7-9	-
Resistencia a tracción (MPa)	3000-4840	3100-3800	4020-4650	2500-6000	2900-3400
Módulo de elasticidad (GPa)	80-110	63-78	83-86	230-650	70-185
Elongación a rotura (%)	3,1-3,3	2,5-4,7	5,3-5,6	0,5-2,0	2,8-3,6
Máxima temperatura de servicio (°C)	650-980	350-650	300-500	400-500	250
Temperatura de fusión (°C)	1450	1120	1550	-	-
Pérdida de masa (%) tras 3 h sumergido en:					
H ₂ O	0,2	0,6	0,6	-	-
2N NaOH	5	6	5	-	-
2N HCl	2,2	38,9	15,7	-	-

Como se puede observar en la Tabla 1.1 la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad de la fibra de basalto son algo superiores a las de la fibra de vidrio E, similares a las de la aramida y el vidrio S, e inferiores a las del carbono. Su ventaja frente a las fibras de carbono radica en la mayor resistencia al impacto y a los ataques químicos, así como en la temperatura máxima a la que el material puede ser sometido en servicio. Por otro lado, la fibra de basalto también proporciona una excelente resistencia a la temperatura (mayor temperatura de fusión que el vidrio E, y similar al vidrio S), resistencia a la oxidación, resistencia a la corrosión y a los ataques químicos (ácidos, álcalis, sales...), elevada tenacidad, alta durabilidad y gran acabado superficial [51,53-55,58-67].

La fibra de basalto se ha empleado como refuerzo de resinas epoxi [59], de resinas viniléster [54], de resinas viniléster/epoxi [53] o de resinas fenólicas [63], pero no se han combinado con resinas furánicas.

1.2.5. Estudio cinético

A lo largo de la etapa de curado de un polímero termoestable tienen lugar muchas reacciones complejas, por lo que el estudio de los parámetros cinéticos resulta fundamental. Este paso determina las propiedades finales del material compuesto, por lo que el estudio de la cinética de curado contribuye significativamente a la mejora del rendimiento y calidad del producto final [68].

A la hora de estudiar el proceso de curado de una resina termoestable existen dos métodos: métodos químicos y métodos físicos. Espectroscopía infrarroja (FTIR), resonancia magnética nuclear (NMR), cromatografía líquida de alta resolución y métodos radioquímicos se han considerado tradicionalmente como técnicas basadas en la química. Calorimetría diferencial de barrido (DSC), reometría de escaneo térmico, analizador termomecánico y analizador mecánico se consideran métodos físicos. Todos estos métodos se utilizan conjuntamente para analizar el mecanismo de curado y determinar los parámetros cinéticos de los modelos.

1.2.5.1. Cinética de curado de las resinas furánicas

La cinética de curado de las resinas furánicas (para aplicaciones de fundición y recubrimientos anticorrosivos) ha sido estudiada por diversos autores, tanto para conocer los mecanismos de reacción y ramificación [32,37,38,46,47,50], como para modelizar los parámetros cinéticos [21,41,43-45,49,68-70]. Sin embargo, la resina furánica empleada en este trabajo difiere mucho de otras resinas furánicas, ya que ha sido específicamente desarrollada para producir materiales compuestos, y destaca por su bajo contenido en alcohol furfúrico y un mayor contenido en agua.

1.2.5.2. Calorimetría diferencial de barrido

Cuando a un material se le somete a un cambio de temperatura, su estructura cristalina y su composición química sufren diversos cambios, tales como la fusión, sublimación, solidificación, cristalización, polimerización, etc. Para el estudio de estos cambios existen diversas técnicas englobadas dentro del análisis térmico, en las cuales se analiza la variación de una propiedad concreta de la muestra, en una determinada atmósfera, y en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura controlado y determinado.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica experimental utilizada para caracterizar termodinámicamente sistemas macromoleculares. Se trata de una técnica termoanalítica en la que la diferencia de flujo calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. El método consiste en mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura, aplicando la cantidad de energía eléctrica necesaria, mientras ambas son calentadas o enfriadas a velocidad constante. La cantidad de energía que es necesaria aplicar para compensar las transiciones o fenómenos sufridos por la muestra se interpreta como una medida del cambio de energía del fenómeno [71]. Así, las curvas experimentales del DSC muestran la evolución del flujo de calor frente a la temperatura, la cual es directamente proporcional a la variación de la energía interna (entalpía) de la muestra [72].

La calorimetría diferencial de barrido es la herramienta más empleada para el cálculo de los parámetros cinéticos de las reacciones de curado de las resinas termoestables. A pesar de que ocurren eventos entálpicos secundarios, es posible suponer que el flujo de calor es directamente proporcional a la velocidad de curado ($d\alpha/dt$) [68]. Así, el grado de curado (α) se determina como el cociente entre el calor parcial de reacción a tiempo t , $(\Delta H_p)_t$ y el calor total de reacción (ΔH_0):

$$\alpha = \left(\frac{(\Delta H_p)_t}{\Delta H_0} \right) \quad (1.1)$$

1.2.5.3. Modelos cinéticos

Un modelo cinético es una descripción teórico-matemática de lo que ocurre experimentalmente. En las reacciones de curado, un modelo puede describir un tipo de reacción en particular y traducir ésta matemáticamente en una ecuación de velocidad de reacción. Para estudiar las reacciones de reticulación se pueden emplear dos tipos de modelos: modelos mecanísticos y modelos fenomenológicos. Mientras que los primeros han sido desarrollados en base a ciertos supuestos mecanísticos, los segundos tienen una base más empírico-matemática que facilita el análisis de los datos. Las diferentes expresiones de velocidad son producidas a partir de estos modelos [73].

Los modelos mecanísticos se basan en el mecanismo de reacción y están compuestos por balances de masa de las especies químicas que intervienen en el proceso de curado. Estos modelos describen la cinética de reacción mejor que los modelos fenomenológicos. De hecho, son modelos puramente teóricos, que no requieren de muchos experimentos y por lo tanto son más rápidos. Sin embargo, no son útiles cuando se desconoce la composición exacta de la mezcla. Estos modelos no son fácilmente derivables debido a que las reacciones implicadas son demasiado complicadas y porque requieren del conocimiento de una gran cantidad de parámetros. Suponen que el mecanismo de reacción no varía a lo largo de la reacción, lo cual, en la mayor parte de los casos es cierto. Pero, precisamente, los sistemas termoestables son una excepción.

El curado de un material termoestable no está necesariamente limitado a una única reacción química, por lo que la cinética será aquella que describa el conjunto de reacciones químicas que ocurran simultáneamente. Esto implica que la energía de activación del proceso, y por

tanto la constante cinética, serán dependientes del grado de avance de la reacción. Debemos, por lo tanto, calcular de alguna forma la influencia del grado de conversión sobre los mecanismos de reticulación. Por esta razón, para el estudio cinético de sistemas con reacciones muy complicadas, tales como las resinas termoestables, muchos autores prefieren los modelos fenomenológicos.

Los modelos fenomenológicos permiten la descripción del proceso de curado con una simple ecuación. Estos modelos consideran la velocidad de reacción como una función de dos variables, la temperatura T y el grado de curado α [74] de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.2)$$

donde da/dt es la velocidad de reacción, la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura está representada por la constante de velocidad $k(T)$, y la dependencia de la extensión de la conversión está representada por el modelo de reacción $f(\alpha)$.

Considerando que la constante de velocidad k sigue la ley de Arrhenius,

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1.3)$$

donde A es el factor pre-exponencial (o de frecuencia), E_a es la energía de activación del proceso, T la temperatura absoluta, R la constante universal de los gases y $f(\alpha)$ es la función que describe el modelo cinético.

La ecuación (1.2) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (1.4)$$

El resultado de la ecuación (1.4) proporciona las bases para los modelos cinéticos diferenciales. Esta ecuación es aplicable a cualquier programa de temperatura, ya sea isoterma o dinámico [74].

1.2.5.4. Determinación de parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos del curado se pueden obtener por DSC aplicando métodos isotermos ($T = \text{cte}$) o métodos no-isotérmicos ($T = T(t)$). El método no-isotérmico (dinámico) más común es aquel en el que la temperatura cambia linealmente con el tiempo. Se define la velocidad de calentamiento, que será constante, como [73,74]:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const} \quad (1.5)$$

Mediante el estudio cinético por métodos dinámicos es posible estudiar todo el rango de temperaturas en los que se da la reacción, a la vez que se necesita menos tiempo para llevarlos a cabo que por los métodos isotermos. Además, los procesos isotérmicos pueden comenzar la reacción antes de llegar a la temperatura o incluso no finalizar la reacción. Estos problemas no se dan mediante el uso de los métodos dinámicos. El problema que se puede dar en los barridos dinámicos es la posible creación de gradientes térmicos en la muestra, induciendo una velocidad de curado no uniforme. Para evitar este efecto, se utilizan bajas velocidades de calentamiento y cantidades de muestra pequeñas.

La evolución del grado de curado α respecto al tiempo (la velocidad de reacción) se puede expresar como el producto de la variación del mismo respecto a la temperatura por la velocidad de calentamiento:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.6)$$

Si el estudio de la reacción se realiza bajo condiciones no-isotermas, para una determinada velocidad de calentamiento constante se obtiene la ecuación (1.7) [68,74]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (1.7)$$

Integrando y reordenando la ecuación (1.7) conduce a [74]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT = \frac{A}{\beta} I(E_a, T) \quad (1.8)$$

donde $g(\alpha)$ es la forma integral del modelo de reacción.

La dependencia del proceso de curado sobre la conversión puede expresarse utilizando una gran variedad de modelos de reacción $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$. Algunos de estos modelos se presentan en la Tabla 1.2 [73-76].

Tabla 1.2. Modelos utilizados y las expresiones de las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ asociadas [73-76].

Modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
Modelos de difusión		
1D diffusion (D1)	$1/2\alpha$	α^2
2D diffusion (D2)	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
3D diffusion (D3-Jander)	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	$[1-\ln(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3D diffusion (D3)	$\frac{2(1-\alpha)^{2/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
(Ginsting-Brounshtein) (D4)	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]}$	$(1-\frac{2}{3}\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$
Modelos de nucleación		
Avrami-Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Power law (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power law (P2/3)	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Power law (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Power law (P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Modelos de orden de reacción		
Zero-order (F0-R1)	1	α
First order (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
n=2-F2	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
Second-order (F2)	$(1-\alpha)^2$	$-1 + (1-\alpha)^{-1}$
Third-order (F3)	$(1-\alpha)^3$	$1/(2 \cdot (1-\alpha)^2)$
Modelos de contracción geométrica		
Contracting cylinder (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Contracting sphere (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$

Para condiciones no isotermas cuando la temperatura aumenta a una velocidad de calentamiento constante β , la integración de la ecuación (1.8) requiere la solución de la integral de temperatura $I(E_a, T)$ que no tiene solución analítica. Su solución se lleva a cabo mediante el uso de aproximaciones o integraciones numéricas de las cuales las más recientes permiten resolver la integral con gran precisión [75,77].

El propósito del análisis cinético de los procesos químicos estimulados térmicamente es establecer la relación matemática entre la velocidad de curado, el grado de conversión y la temperatura. Para ello, la forma más directa es determinar el triplete cinético, término utilizado frecuentemente para describir el conjunto de la energía de activación E_a , el factor pre-exponencial A y el modelo de reacción, representado por las funciones diferencial $f(\alpha)$ o integral $g(\alpha)$. Cada uno de los componentes del triplete cinético se asocia con un concepto teórico fundamental. La E_a , se asocia con la barrera energética, la A con la frecuencia de las oscilaciones del complejo activo y la $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$ con el mecanismo de reacción [74].

1.2.5.5. Métodos isoconversionales

En un proceso tan complejo como la polimerización de resinas termoestables, el alargamiento de las cadenas conlleva un cambio en la naturaleza de los reactivos, y en el caso de las resinas furánicas, además de esta variabilidad de las cadenas, hay que tener en cuenta también las diferentes reacciones que compiten al mismo tiempo y entre sí. Por ello, es recomendable considerar el cambio de la energía de activación con la conversión que defina la reactividad de los procesos de polimerización.

Actualmente, los métodos cinéticos que se consideran más exactos son aquellos que se basan en el principio de isoconversión. El motivo para ello es que en los otros métodos sólo se obtienen valores medios de los parámetros cinéticos, que no reflejan los cambios en el mecanismo del curado con la temperatura ni la extensión de la conversión, como ocurre con los métodos de isoconversión. Además, estos métodos de isoconversión permiten el cálculo de la energía de activación sin la necesidad de conocer el modelo de reacción, y dan información acerca de la complejidad del proceso cinético. Es por ello que los métodos isoconversionales son la clave para describir las variaciones en la cinética de curado durante el proceso [68].

Estos métodos se han aplicado al curado de diversas resinas termoestables [76,78], y particularmente en resinas furánicas [49,68].

Todos los métodos isoconversionales tienen su origen en el principio isoconversional que indica que la velocidad de reacción, a una medida de conversión constante, es solo función de la temperatura. Este hecho se demuestra fácilmente mediante la derivada logarítmica de la velocidad de reacción (ecuación (1.2)):

$$\left[\frac{\partial \ln (d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (1.9)$$

donde el subíndice α representa los valores isoconversionales, es decir, los valores relacionados con un grado de conversión. Debido a que $\alpha = \text{cte}$, $f(\alpha)$ también es constante por lo que el segundo término del lado derecho de la ecuación (1.9) es cero. Por lo tanto [74]:

$$\left[\frac{\partial \ln (d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = - \frac{E_{a,\alpha}}{R} \quad (1.10)$$

Se deduce de la ecuación (1.10) que la dependencia de la temperatura con la velocidad de reacción isoconversional se puede emplear para evaluar los valores isoconversionales de energía de activación, sin asumir o determinar ningún tipo de modelo de reacción en particular. Por esta razón, los métodos isoconversionales son frecuentemente llamados "libres de modelo" (*Model free*). Así, para obtener experimentalmente la dependencia de la temperatura de la

velocidad de reacción isoconversional, hay que realizar una serie de experimentos con diferentes programas de temperatura, generalmente 3-5 barridos a diferentes velocidades de calentamiento o a diferentes temperaturas constantes. Además, para la determinación de la energía de activación se recomienda emplear valores de α en un rango de 0,05 a 0,95, con intervalos máximos de 0,05 [74].

Por todo ello, el principio isoconversional establece la base para un gran número de métodos, que por lo general se pueden dividir en dos categorías, diferenciales e integrales.

Métodos isoconvensionales diferenciales

Entre los métodos isoconvensionales diferenciales, el más común es el conocido como método de Friedman [68,74,78]. Este método proporciona los valores de E_a para cada grado específico de curado a partir de la pendiente de la gráfica $\ln (d\alpha/dt)$ vs. $1/T_{\alpha,i}$, de acuerdo con la ecuación (1.11):

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (1.11)$$

donde el subíndice i representa diferentes velocidades de calentamiento.

Aunque en la ecuación (1.11) no se introducen aproximaciones, el método de Friedman se ve afectado por una inestabilidad numérica significativa y una interferencia de ruido importante, debido a que emplea valores instantáneos de velocidad de reacción y utiliza el término diferencial da/dt en el cálculo numérico [68,78]. La aplicación de este método requiere de una diferenciación numérica de las curvas experimentales α vs. T . Este cálculo tiende a producir mucho ruido en el cálculo de la velocidad de reacción y por lo tanto valores de energía de activación dispersos. Los problemas de la diferenciación numérica se pueden evitar mediante el uso de métodos integrales isoconvensionales [75,77].

Métodos isoconvensionales integrales

El problema de la diferenciación numérica se evita empleando métodos isoconvensionales integrales. Hay diversos métodos isoconvensionales integrales que únicamente difieren en la aproximación de la integral de la temperatura de la ecuación (1.8). Muchas de estas aproximaciones dan lugar a la ecuación lineal general [74]:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B} \right) = \text{cte} - C \left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (1.12)$$

donde B y C son los parámetros determinados por el tipo de la aproximación de la integral de la temperatura. Por ejemplo, de una primera aproximación llevada a cabo por Doyle se obtuvieron los valores de $B = 0$ y $C = 1,052$, por lo que la ecuación (1.12) toma la forma también conocida como Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [49]:

$$\ln \beta_i = \text{cte} - 1,052 \left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (1.13)$$

Donde $\text{cte} = \ln [A \cdot E_{a,\alpha} / R \cdot g(\alpha)] - 5,330$. Esta ecuación permite calcular la E_a para cada grado de curado a partir de la pendiente de la grafica $(\ln \beta_i)$ vs. $1/T_{\alpha,i}$.

Una aproximación más precisa es la obtenida por Murray y White, que da lugar a los valores de $B = 2$ y $C = 1$, y que da lugar a una ecuación más frecuentemente conocida como Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [49,74,78]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{cte} - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (1.14)$$

donde $\text{cte} = \ln [A \cdot R / E_{a,\alpha} \cdot g(\alpha)]$. En comparación con el método de OFW, el método KAS ofrece una mejora significativa en la precisión de los valores de energía de activación [78].

El aumento adicional en la precisión se puede lograr mediante el uso de la integración numérica. Un ejemplo de este enfoque es el método isoconversional integral desarrollado por Vyazovkin [74]. Este método fue desarrollado para eliminar el error sistemático de E_a cuando esta varía con α . Vyazovkin desarrolló un procedimiento avanzado no lineal que realiza las integraciones en intervalos de tiempo y conversión pequeños ($\Delta\alpha \approx 0,01$), donde la energía de activación se considera constante. Así, para una serie de n experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, se puede determinar el valor de la energía de activación para cada intervalo, reduciendo al mínimo la función dada por la ecuación (1.15). Este método minimiza los errores sistemáticos asociados a integraciones de amplios intervalos [68,74,78,79].

$$\Phi(E_{a,\alpha}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I[E_{a,\alpha}, T_i(t_\alpha)]}{I[E_{a,\alpha}, T_j(t_\alpha)]} \quad (1.15)$$

donde i y j representan el número de velocidades de calentamiento empleadas en el estudio del proceso de curado. La integral de temperatura $I(E_{a,\alpha}, T)$ con respecto al tiempo de la ecuación (1.15) se puede definir como:

$$I[E_{a,\alpha}, T(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} e^{\left(-\frac{E_{a,\alpha}}{RT(t)}\right)} dt \quad (1.16)$$

La ecuación (1.16) se puede resolver numéricamente. Se repite esta aproximación o minimización para cada valor de α con el fin de obtener una dependencia de E_a con α .

El método de Vyazovkin resuelve la ecuación cinética integral sin aproximaciones, así como el método de Friedman lo hace con la ecuación diferencial. Sin embargo, el método de KAS y el de OFW, emplean una aproximación para resolver la ecuación cinética, por lo que solo se obtiene una estimación de la energía de activación. Además, mientras que los métodos de Friedman y Vyazovkin son aplicables a diferentes programas de temperatura, los métodos de OFW y KAS solo funcionan para programas de calentamiento constante. Por otra parte, el método de Friedman emplea los valores instantáneos de velocidad de curado y por lo tanto este método es sensible al ruido experimental (utiliza diferenciación numérica). Por lo tanto, mediante el método de Vyazovkin se obtiene un enfoque más preciso para el cálculo de la energía de activación.

Interpretación de la dependencia E_a con α

El conocimiento de la evolución de la energía de activación con el grado de conversión da una idea de la complejidad del proceso. Además, la forma del gráfico permite identificar si la reacción es competitiva, consecutiva, reversible o controlada por la difusión de reactivos o de productos [80]. Por lo tanto, la forma de la curva de la energía de activación en función de la conversión permitirá saber si la reacción es más o menos compleja.

Para el caso de procesos sencillos, la curva $E_a = f(\alpha)$ es prácticamente una constante. Este hecho no significa necesariamente una única etapa de reacción. Generalmente, es más probable un proceso de varias etapas controlado por la velocidad de la etapa más lenta.

Si E_a no es constante, el proceso es complejo e implica diferentes etapas en la reacción. Por ejemplo, si se dan dos o más reacciones paralelas con diferentes energías de activación, la contribución de la reacción con mayor energía de activación aumentará al aumentar la

temperatura. Esta es la razón por la que en muchos procesos se observa experimentalmente que la energía de activación aumenta con la temperatura, y por lo tanto, con la conversión. Es decir, un aumento de la energía de activación indicará que tienen lugar diferentes reacciones paralelas. Por otra parte, un bajo valor de la energía de activación implica que el proceso, generalmente, es controlado por la difusión. Se puede decir que en la transición de una reacción controlada cinéticamente a una reacción controlada por difusión se observa una disminución apreciable en la energía de activación [80].

1.2.5.6. Métodos de ajuste de modelo. Coats-Redfern

Uno de los métodos más utilizados para determinar el modelo de reacción es el método de Coats-Redfern [73,75,81]. Se parte de la ecuación (1.17), donde aparecen todos los parámetros cinéticos separados.

$$\ln \left[\frac{g_k(\alpha)}{T_{\alpha,i}^2} \right] = \ln \left[\frac{A_k R}{\beta_i E_{a,k}} \right] - \frac{E_{a,k}}{RT_{\alpha,i}} \quad (1.17)$$

donde el subíndice k se refiere al modelo de reacción seleccionado.

Por el análisis isoconversional, se ha constatado que es posible encontrar la energía de activación, pero que el factor pre-exponencial y el modelo aparecen relacionados. Por regresión lineal, se obtiene la energía de activación de la pendiente y el factor pre-exponencial de la ordenada en el origen (ambos para cada función k del modelo). Para la elección del modelo adecuado, se escoge el modelo de reacción que da una energía de activación global similar a la isoconversional y una buena regresión ($R^2 > 0,95$), es decir, el que se ajuste satisfactoriamente a los datos experimentales.

Las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ que se emplean para el cálculo de los parámetros cinéticos son las que se muestran en la Tabla 1.2. La diferencia de este método con los anteriores, es que en este caso se realiza la suposición de que los datos cinéticos se ajustan a una de las funciones $g(\alpha)$.

1.2.5.7. Métodos de ajuste de modelo. Efecto de compensación

Este método consiste en ajustar diferentes modelos de reacción a las curvas α - T para determinar al mismo tiempo los valores de E_a y A . Utilizando el método de Coats-Redfern, se ajustan los datos experimentales para cada velocidad de calentamiento a las funciones integrales $g(\alpha)$ [80,81].

Para cada velocidad de calentamiento i y modelo k , empleando la ecuación (1.17), se determinan los pares de A_i y $E_{a,i}$. Estos parámetros cinéticos están linealmente correlacionados entre sí (efecto de compensación). La ecuación (1.18) representa la relación lineal entre $\ln A$ y E_a , ya que el aumento de un parámetro es compensado apropiadamente por el aumento del otro. Representando $\ln A_i$ vs. $E_{a,i}$, se obtienen los parámetros de activación invariantes a^* y β^* , para cada velocidad de calentamiento i [81]:

$$\ln A_i = a^* + \beta^* E_{a,i} \quad (1.18)$$

Si representamos a^* vs. β^* , se obtienen los parámetros cinéticos reales, E_a y $\ln A$, mediante la siguiente ecuación:

$$a^* = \ln A - \beta^* E_a \quad (1.19)$$

Tal relación se conoce como "efecto de compensación cinética" debido a que si se produce una disminución de la velocidad de reacción como consecuencia de un incremento de su energía

de activación, dicha circunstancia se contrarresta mediante un aumento del logaritmo neperiano del factor pre-exponencial [74,76,80,81].

1.2.5.8. Métodos no isoconversionales

Debido a su sencillez, los métodos no isoconversionales de Kissinger y de Ozawa han sido ampliamente utilizados para la determinación de la energía de activación en procesos con múltiples velocidades de calentamiento. Sin embargo, estos métodos presentan una serie de limitaciones importantes derivadas de los supuestos subyacentes del propio método. Estos métodos dan una estimación fiable de E_a solo cuando α_p no varía con la velocidad de calentamiento. Por otro lado, estos métodos generan un único valor de E_a para cualquier tipo de proceso, independientemente de su complejidad cinética real. Como resultado, la energía de activación obtenida solamente puede representar adecuadamente cinéticas de una sola etapa. Además, estos métodos solo son aplicables a procesos llevados a cabo bajo condiciones de velocidad de calentamiento lineal [74].

Ambos métodos, el propuesto por Kissinger y el propuesto por Ozawa, relacionan la energía de activación con la velocidad de calentamiento y con la temperatura determinada por el pico exotérmico, a través de las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{p,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha_p)}\right) - \frac{E_a}{RT_{p,i}} \quad (1.20)$$

$$\log \beta_i = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha_p)}\right) - 2,315 - \frac{0,4567E_a}{RT_{p,i}} \quad (1.21)$$

Representando el apartado de la izquierda de las ecuaciones (1.20) y (1.21) frente a $1/T_p$, se obtiene una línea recta de cuya pendiente se puede determinar la energía de activación.

1.2.6. Tecnología de microondas

La industria actual no puede alcanzar los crecientes requerimientos surgidos de los desarrollos de la economía moderna, en cuanto a consumo energético y tiempos de producción se refiere. Por ello, es necesario el desarrollo de nuevas y rápidas técnicas de procesamiento de materiales compuestos de alta calidad. Además, debido al aumento de las aplicaciones de los materiales compuestos, la demanda de éstos va en aumento, y esto ha llevado a la exploración de métodos más rápidos y eficientes para su fabricación [82].

El calentamiento de los materiales compuestos es una de las técnicas más difíciles de controlar, siendo lenta e imprecisa, ya que la superficie de la pieza puede ser calentada por radiación, por convección, por conducción o por una mezcla de las tres. Incluso si se consigue un calentamiento perfecto de la superficie, el tiempo del proceso está limitado por la velocidad del flujo de calor desde la superficie al interior de la pieza, limitado a su vez por las propiedades físicas del material: calor específico, conductividad térmica y densidad. Estos tres parámetros se combinan para obtener la difusividad térmica, lo que determina el aumento de la temperatura dentro de un material como una función del tiempo y de la profundidad desde la superficie. Una vez que la superficie alcanza la temperatura máxima especificada no se puede hacer nada para acelerar el proceso de calentamiento. Por lo tanto, la distribución interna de la temperatura está limitada por la difusividad térmica del material.

Así, en el calentamiento convencional cuanto mayor es la pieza a calentar mayor será el tiempo requerido para llevarlo a cabo. Por ello, el calentamiento en materiales de gran espesor es especialmente lento, además de no ser uniforme (bordes y esquinas más calientes que el interior). Este calentamiento imperfecto resultante de estas dificultades es una causa frecuente del rechazo de diversos productos y del malgaste y derroche de energía.

La tecnología de microondas (MW) puede ser empleada como un método alternativo viable y eficaz para el curado de los materiales termoestables, ya que posee las ventajas tales como tiempos de procesamiento más cortos, menores temperaturas de procesamiento, mayor aprovechamiento energético y mayor rendimiento del producto. El calentamiento mediante la tecnología de microondas es selectivo, volumétrico y más rápido que el calentamiento térmico. Además, es un proceso controlable y reproducible, ya que es independiente de las condiciones ambientales. Estas ventajas permiten controlar la exotermia y disminuir notablemente los gradientes térmicos que se producen durante el proceso de curado de resinas termoestables [83,84].

A diferencia del calentamiento convencional, donde la energía se difunde desde la superficie a través de gradientes térmicos, la energía de microondas se transfiere directamente a los materiales dieléctricos a través de la interacción de los campos electromagnéticos a nivel molecular. La velocidad de calentamiento ya no está limitada por la difusión térmica y la temperatura superficial, y por lo tanto la uniformidad de la distribución de calor mejora notablemente. La radiación microondas penetra fácilmente en los materiales poliméricos por lo que el calor puede ser generado a lo largo de todo el volumen del material simultáneamente [85,86]. Así, es posible lograr un calentamiento (y por lo tanto una polimerización) uniforme, con pocos o ningún retardo térmico (minimizar gradientes térmicos), donde no se calienta el recipiente (únicamente el material), y se da una reducción de los costes operativos y de mantenimiento. Por ello, se puede resumir que la radiación microondas permite un curado más eficiente, volumétrico y selectivo, que mejora las propiedades físico-mecánicas y reduce la tensión residual de los materiales, con una mayor velocidad de polimerización y menores tiempos de curado [84,87-91].

A su vez, la tecnología de microondas presenta algunas limitaciones para el procesamiento de polímeros, como la necesidad del desarrollo de nuevos avances en el diseño y la fabricación de equipos de microondas (especialmente para su uso en la producción a gran escala), la falta de seguridad y de formación/preparación en la utilización de la energía de microondas para el procesamiento de materiales, o la mayor inversión inicial necesaria para la adquisición de los equipos.

1.2.6.1. Las microondas

Las microondas son un tipo de ondas electromagnéticas en el espectro de frecuencias comprendido entre 300 MHz y los 300 GHz (correspondientes a una longitud de onda de 1 m - 1 mm). La frecuencia estándar más usada a nivel industrial y doméstico es la 2,45 GHz. Las microondas son radiación electromagnética no ionizante, que no causa cambios en la estructura molecular pero que produce movimiento molecular. Este movimiento (migración de iones, rotación de dipolos, etc.) genera fricción por las colisiones moleculares, lo que hace que el material se caliente [92].

Las frecuencias a las cuales el material absorbe las microondas se denominan frecuencias de resonancia y dependen de la polaridad de las moléculas que componen el material. La citada polaridad de las moléculas puede utilizarse para el curado selectivo permitiendo obtener resultados no logrados a través de un calentamiento convencional. En general la manera en la que un material responde a la radiación con microondas depende principalmente de la característica dieléctrica (o propiedades dieléctricas) del material. Por ello, no todos los materiales pueden ser calentados con microondas. Como el agua absorbe fácilmente la energía de las microondas, este método es más efectivo mientras más agua contenga el material a calentar. El agua está formada por moléculas polares, posee dipolos permanentes. El calentamiento se produce mediante la polarización por orientación, que se debe a una reorientación de los dipolos por seguir el campo eléctrico aplicado. La fricción molecular resultante genera calor en todo el material de forma instantánea y uniforme.

Cabe destacar que la contribución de las microondas no es constante a lo largo del proceso de curado. Debido a la reticulación, las propiedades dieléctricas de la resina cambian como resultado de la variación de la estructura de la red. Estos cambios en la estructura reticular, afectan directamente a la capacidad de los dipolos a orientarse en el campo eléctrico. Por tanto, dado el carácter selectivo asociado a la radiación de microondas, se deriva una mejor eficiencia energética con respecto a las técnicas de calentamiento mediante hornos eléctricos y/o radiación infrarroja. El ahorro energético se debe a que la energía de microondas actuará donde todavía haya polaridad, es decir donde haya resina sin polimerizar, sin atacar otros componentes de la mezcla y partes de la resina ya polarizados.

1.2.6.2. Aplicaciones de las microondas

A lo largo de las últimas décadas, la tecnología de microondas ha sido ampliamente utilizada en diversos campos y hoy en día cada vez es más utilizada.

En el campo del curado de resinas termoestables mediante la tecnología de microondas existe un debate en curso acerca de la existencia del efecto de las microondas. Es un tema que ha generado mucha controversia y en el que diferentes autores han presentado resultados contradictorios.

Diversos estudios han observado que la radiación microondas y el calentamiento convencional tienen diferentes efectos sobre el sistema estudiado. Estas investigaciones muestran como debido al calentamiento por microondas se han aumentado las velocidades de reacción, se han disminuido los tiempos de curado o se han mejorado las propiedades mecánicas [82,85-87,89,93,94]. Otros estudios, sin embargo, no han hallado grandes diferencias entre el curado convencional y el curado microondas [95]. Los resultados contradictorios de los diferentes laboratorios y equipos de investigación indican la necesidad de seguir trabajando en esta área.

1.2.7. Caracterización a impacto del material compuesto

Los materiales compuestos reforzados con fibras son conocidos por sus elevadas propiedades mecánicas específicas y por lo tanto se utilizan en numerosas aplicaciones donde el peso juega un papel importante. Sin embargo, las preocupaciones para este tipo de materiales (mucho mayores que para estructuras metálicas similares) son las cargas de impacto de objetos extraños, que pueden causar daños internos del material. Este daño puede reducir significativamente la resistencia del material además de ser difícil de detectar [96].

La amplia gama de piezas industriales que ofrece el procesado y transformado de plásticos hace muy atractivo el estudio y la modelización del comportamiento que sufren los materiales poliméricos y los materiales compuestos. La investigación del comportamiento del plástico sometido a impacto es muy interesante para cualquier tipo de industria. Resultaría de gran interés desde el punto de vista del diseño conocer exactamente cómo va a reaccionar el material ante un impacto, puesto que en el mundo industrial se diseñan constantemente multitud de piezas de plástico sometidas a condiciones de impacto durante su etapa de servicio.

En concreto, el estudio de la resistencia al impacto de materiales aplicado a los polímeros puede ser de gran interés debido a que estos materiales pueden sufrir pequeños impactos y accidentes que deterioren la estructura del polímero sin daño aparente, afectando a su calidad y reduciendo su vida útil [97].

La predicción de daños inducidos por el impacto de un objeto externo en estructuras de materiales compuestos laminados es una tarea muy compleja. El daño se produce por la interacción entre los diferentes mecanismos de fallo (agrietamiento de la matriz, desunión de la interfase fibra-matriz, delaminación y rotura de fibras) y depende de los parámetros que gobiernan el impacto. Estos parámetros se pueden agrupar en tres conjuntos: parámetros

estructurales (forma, grosor, tamaño, propiedades del material, densidad, secuencia de apilamiento, etc.), parámetros del impactor (forma, tamaño, propiedades del material, masa, velocidad, ángulo de incidencia, etc.) y las condiciones ambientales. La identificación de la iniciación y la propagación de los modos de daño es muy importante porque proporciona información con respecto a la resistencia residual de la estructura [98].

1.2.7.1 Ensayo de impacto de baja energía

Los métodos de impacto dinámicos a baja energía permiten entender más profundamente el comportamiento de materiales poliméricos utilizando un número de probetas mucho más reducido. En estas técnicas no se pretende la destrucción del material, sino ocasionar un daño en función de la energía disponible en el impactor. Esto hace que esta energía sea mucho menor que la habitualmente usada en las demás técnicas de impacto. La energía disponible en el impactor es, por lo general, menor que la absorbida en el proceso de rotura. Este hecho, posibilita el estudio del material en el campo elástico, así como el análisis de los procesos de iniciación y propagación de grietas, mediante incrementos sucesivos de la energía disponible hasta que los procesos de rotura o daño sean evidentes. Las técnicas de baja energía, resultan de gran interés porque pretenden conocer en qué punto se origina el daño en el material aun cuando este daño no sea visible, y esto es especialmente importante en materiales compuestos y en piezas que sean utilizadas como elementos de seguridad y/o en piezas donde por motivos económicos se precisa conocer el estado del material en todo momento [1].

El daño causado por el impacto a baja energía puede reducir significativamente la rigidez y la resistencia residual del compuesto [99]. Por esta razón, diferentes investigadores han realizado varios estudios abordando el problema de impacto de baja energía en materiales compuestos [100-109], y particularmente con matriz furánica o refuerzo de basalto [51,53,55,59,63,110], aunque en ninguno de los casos el estudio se ha llevado a cabo con materiales compuestos furánicos reforzados con fibra de basalto.

1.2.8. Caracterización a fuego del material compuesto

El objetivo de los ensayos de reacción al fuego es evaluar la contribución de un material a la progresión del fuego. Conocer la reacción al fuego de un material es conocer la contribución del mismo ante un incendio, poder prever cómo se iniciará, evolucionará y se propagará la combustión de este producto. Para evaluar la reacción al fuego de materiales y clasificarlos según sus prestaciones se realizan ensayos a pequeña escala que evalúan sus niveles de inflamabilidad, combustibilidad, calor de combustión, densidad del humo generado y toxicidad de los gases emitidos. La clasificación de los materiales permite seleccionarlos según su contribución al fuego y concebir edificios, vehículos o medios de transporte cada vez más seguros y menos vulnerables al fuego.

Los materiales plásticos, que contemplan una gran cantidad de compuestos de características químicas muy diferentes, en general, poseen una reacción al fuego muy mala. Estos materiales poseen una estructura orgánica formada por grandes cadenas macromoleculares, que se descomponen al producirse la combustión quedando libres para poder enlazarse en múltiples estructuras ramificadas o lineales responsables de que el fuego se propague con rapidez; o para dar estructuras en forma de anillo las cuales son precursoras del humo y de la formación del hollín. Además, no deben olvidarse las emisiones de humos. Los materiales plásticos una vez inflamados desprenden diversos tipos de gases tóxicos y corrosivos durante la combustión, tales como el monóxido de carbono (altamente tóxico debido a su gran afinidad con la hemoglobina de la sangre), el ácido clorhídrico, el bromhídrico, el cianhídrico y gases con contenido en azufre.

Sin embargo, las resinas furánicas presentan mayor estabilidad térmica si se comparan con otras resinas termoestables. Tienen poca tendencia a emitir humos debido a que carbonizan intensamente. La descomposición tiene lugar por rotura de cadena produciendo principalmente

formaldehído, pequeños hidrocarburos y otros productos que contienen oxígeno, tales como acetona y alcoholes. Al exponer al fuego los compuestos de matriz furánica, debido a su alto contenido en aromáticos, un 40% de la resina de la superficie se transforma en una capa carbonosa que actúa como barrera térmica. Esto es beneficioso desde la perspectiva del comportamiento al fuego, ya que se generan menos compuestos volátiles inflamables. A modo de contraste, los compuestos de poliéster insaturado presentan una conversión del 5-10% en la capa carbonosa, por lo que la mayoría del compuesto se descompone en volátiles inflamables.

Los problemas originados por un incendio son, por tanto, lo suficientemente importantes como para llevar a cabo estudios relacionados con la inflamación, propagación de llama, combustibilidad y supresión de humo, con el propósito de obtener materiales con mejor respuesta al fuego [67,111].

1.2.8.1. Retardantes de llama

Una de las posibles vías de mejora del comportamiento al fuego de los materiales plásticos consiste en la adición de retardantes de llama. En este caso se deberán elegir los aditivos adecuados de forma que su incorporación no afecte al correcto curado y procesado de la matriz plástica a ignifugar. Por otra parte el aditivo no se debe descomponer a la temperatura de procesado y debe presentar una temperatura de actuación acorde con la temperatura de descomposición de la matriz polimérica.

Los retardantes de llama pueden inhibir o incluso suprimir el proceso de combustión por acción química o por acción física [67,111,112], y se pueden incorporar a la matriz plástica de forma aditiva (incorporándolos al plástico antes, durante o tras la polimerización) o en forma reactiva (se introducen químicamente dentro de la molécula de polímero durante su síntesis)[112].

Los retardantes de llama halogenados son los más utilizados y los más eficaces. Poseen la desventaja de que generan humos muy densos y tóxicos cuando actúan. Esto ha llevado a la utilización de retardantes de llama no halogenados alternativos. Los retardantes de llama fosforados y nitrogenados son menos eficaces que los compuestos halogenados pero, sin embargo, suelen dar buenos resultados. Asimismo generan humos menos densos y tóxicos, e incrementan la cantidad de residuos carbonosos [67,111].

1.2.8.2. Reacción al fuego de los materiales compuestos

El bajo peso de los materiales compuestos, junto con su alta resistencia a la corrosión y a la fatiga, hace que sean adecuados, por ejemplo, para el desarrollo de estructuras ligeras de transporte. Sin embargo, el bajo rendimiento al fuego de estos materiales podría frenar su empleo en este tipo de aplicaciones, donde la normativa es especialmente estricta. Por ello, los daños causados en un incendio sobre los laminados y estructuras sándwich está siendo un tema en continua e intensa investigación en la actualidad [67].

El comportamiento al fuego y las propiedades de generación de humo de los materiales compuestos son dos cuestiones muy importantes, ya que dependiendo de la aplicación, deben cumplir un cierto tipo de regulaciones con el fin de garantizar la seguridad pública. La inflamabilidad y el comportamiento al fuego de los polímeros es un proceso complejo que implica interacciones entre procesos químicos y físicos [113]. Por lo tanto, es de vital importancia conocer y entender la combustión de los componentes de manera individual dentro de un producto final, de tal forma que se pueda lograr mejorar su resistencia al fuego sin comprometer su bajo peso y altas prestaciones mecánicas [114].

1.2.8.3. Cono calorimétrico

Mediante el ensayo del cono calorimétrico se analiza el comportamiento de productos y materiales cuando se exponen al calor y a una fuente de ignición. Debido al pequeño tamaño de las muestras requeridas por la prueba, el cono calorimétrico es un ensayo rápido, sencillo y de bajo coste para la investigación del comportamiento de materiales en la etapa de desarrollo. Es una técnica versátil que se puede utilizar para comparar y clasificar el comportamiento al fuego de diferentes materiales, así como para evaluar la posible respuesta de un material cuando se expone a un fuego severo aunque no plenamente desarrollado, para generar datos de reacción al fuego con el objetivo de desarrollar y validar modelos teóricos de combustión, para clasificar los productos por su comportamiento al fuego o incluso para predecir el comportamiento al fuego de los materiales a escala real [67,115,116]. En resumen, los resultados obtenidos a partir de la prueba del cono calorimétrico pueden ayudar a predecir el rendimiento de muchas aplicaciones y proporcionar una valiosa contribución a muchas investigaciones de comportamiento al fuego [117].

Hay una gran cantidad de estudios donde se emplea el cono calorimétrico para analizar el comportamiento al fuego de distintos materiales [112-114,116-118], aunque ninguno de materiales compuestos furánicos reforzados con fibra de basalto.

1.3. ANÁLISIS CRÍTICO DEL ESTADO DEL ARTE

Hasta el momento no se ha realizado una extensa actividad investigadora en el campo de las resinas furánicas, particularmente para su empleo como materiales compuestos. Esto es debido a que su más próxima competidora, la resina fenólica, parte de precursores derivados del petróleo, por tanto más baratos, más puros y que se operan con mayor rendimiento. Todo esto ha justificado el desarrollo de estas últimas en detrimento de las furánicas.

Sin embargo, la disminución de los recursos fósiles y su precio fluctuante e impredecible ha aumentado el interés por desarrollar materiales a partir de materias primas de origen natural y renovable. Por ello, el empleo de este tipo de materiales como alternativa a los materiales plásticos convencionales provenientes del petróleo es una estrategia prometedora. Dentro del avance hacia el empleo sostenible, ecológico y económico de los recursos naturales, desarrollar resinas naturales como las resinas furánicas, y su aplicación en el desarrollo de los materiales compuestos, supone una novedad tecnológica atractiva.

Las resinas furánicas podrían sustituir, en un futuro próximo, a las resinas fenólicas ya que se trata de resinas que se sintetizan de manera parecida (estructura química y reticulación similares) y poseen unas propiedades comparables (comportamiento en servicio similar, especialmente frente al fuego), e incluso propiedades fisicoquímicas mejoradas, y con la ventaja añadida de provenir de fuentes naturales o renovables.

Además, también hay que mencionar la toxicidad de las formulaciones y el procesado de las resinas. Las resinas fenólicas se sintetizan a partir de fenol y formaldehído. El fenol es un producto tóxico por lo que hay que tener cuidado en su manipulación. Tiene tendencia a formar nieblas que pueden ser peligrosas por inhalación y cuyo VLA-ED (Valor límite ambiental - exposición diaria) es de 2 ppm. En cambio, una resina furánica tiene como base alcohol furfurílico, que se trata de un componente menos tóxico. Su VLA-ED es de 5 ppm.

Se acepta que en el proceso de resinificación del alcohol furfurílico inicialmente deben darse una serie de reacciones de policondensación complejas (con eliminación de moléculas de agua principalmente) en las que se forman cadenas más o menos largas de estructura fundamentalmente lineal. La pérdida de insaturación que tiene lugar posteriormente (durante el entrecruzamiento) parece indicar que la reacción podría ser una polimerización a través de dobles enlaces. Esta reacción, como sucede en la condensación inicial, se acelera en condiciones ácidas. Además, es posible que se den otras reacciones en paralelo, tales como ciclodiciones Diels-Alder, ramificaciones y aperturas de los anillos.

En este contexto, y teniendo en cuenta que el objetivo de la tesis consiste en el desarrollo de materiales compuestos basados en componentes naturales orientados a diferentes aplicaciones, se pretenden conocer las resinas furánicas, con prestaciones específicas en lo referente a, por ejemplo, cinéticas de curado, comportamiento y capacidad de procesado, propiedades mecánicas, emisión de volátiles, reacción al fuego, estabilidad dimensional, etc. Con este objetivo, el primer paso es realizar un estudio exhaustivo de los diferentes componentes del sistema resinoso, es decir, la resina furánica, el catalizador y los aditivos. Además, habrá que estudiar el efecto de cada componente en la estructura del material, así como caracterizar las propiedades químico-físicas y la cinética de curado de los sistemas resinosos (exotermia, conversión, grado de entrecruzamiento, etc.).

En lo referente al refuerzo, basándonos en las ventajas y en los inconvenientes de las resinas furánicas, tiene sentido seleccionar una fibra respetuosa con el medio ambiente que además posea buena resistencia al fuego y al impacto. Las fibras de basalto son fibras de origen natural de alta disponibilidad, que poseen un buen comportamiento mecánico, gran resistencia al fuego y mejores propiedades a impacto que las fibras de vidrio. La fibra de basalto se ha empleado como refuerzo de diferentes resinas, pero nunca combinándola con las resinas furánicas.

Si hablamos del procesado, una de las principales desventajas del uso de matrices termoestables es el largo tiempo requerido para alcanzar el curado térmico. Esto es debido a que el calor se transfiere por conducción desde la superficie del material. La baja conductividad térmica de los materiales y la exotermia de las reacciones químicas, generan gradientes térmicos que provocan diferencias en el curado a lo largo de la geometría del laminado, así como el entrecruzamiento indeseado (desde fuera hacia dentro), degradación térmica y tensiones internas producidas por el proceso. Sin embargo, el calentamiento mediante la tecnología de microondas es selectivo, volumétrico, más homogéneo y más rápido que el calentamiento térmico, debido a que la energía se transfiere a los materiales por la interacción de los campos electromagnéticos a nivel molecular. Así, se consigue una reducción del tiempo de procesado, reducción de los costes de operación/producción, mejora de las propiedades finales del material y mayor control del proceso. Además, las resinas furánicas son particularmente interesantes para este tipo de curado debido a su alto contenido en agua y grupos hidroxilo. Sin embargo no se han publicado trabajos relacionados con el curado por microondas de este tipo de compuestos, por lo que el presente trabajo pretende llenar este vacío de conocimiento.

Por último, cabe destacar que mientras que una de las principales ventajas de las resinas furánicas es su comportamiento frente al fuego, el principal inconveniente es su fragilidad. El mecanismo de curado principal de las resinas furánicas es la policondensación, donde el agua generada en la reticulación (especialmente a altas temperaturas en forma de vapor), produce defectos y reduce la ductilidad y la resistencia del material compuesto resultante. Este hecho ha provocado que sea necesario el estudio del comportamiento a impacto de estos materiales.

1.4. OBJETIVOS

El objetivo global de este trabajo es *el estudio de las resinas furánicas de origen natural, y el desarrollo de materiales compuestos formados por resina furánica y fibra de basalto mediante la tecnología de microondas*. Este objetivo global se desglosa en los siguientes objetivos parciales:

- Analizar la estructura química de la resina furánica.
- Analizar y modelizar los parámetros cinéticos de la polimerización de la resina furánica desde el punto de vista cinético, de tal manera que se obtengan conocimientos sobre las formulaciones, los mecanismos de curado y la influencia de los componentes de la formulación en la polimerización.
- Analizar la influencia de los parámetros y condiciones de operación en el procesado, tanto térmico como por microondas, de los materiales compuestos furánicos.
- Desarrollar materiales compuestos con menor impacto medioambiental que los actuales, utilizando materias primas procedentes de fuentes naturales renovables y procesos alternativos.
- Analizar la descomposición térmica y reacción al fuego de los materiales compuestos basados en la resina furánica. Comprender la influencia de las variables de procesado sobre el comportamiento frente al fuego del material compuesto furánico.
- Analizar los mecanismos de fractura de los compuestos furánicos. Comprender la influencia de las variables de procesado sobre el comportamiento a impacto del material compuesto furánico.
- Analizar el efecto de los aditivos ignifugantes de naturaleza nitrógeno-fosfórica sobre la reacción al fuego y el comportamiento a impacto del material compuesto furánico.

1.5. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA DE LA TESIS

La memoria de la tesis recoge los resultados más relevantes del trabajo realizado para llevar a cabo los objetivos propuestos y ha sido dividida en 4 capítulos:

En el capítulo 1 (*Introducción*) se ha analizado el interés del tema seleccionado para la investigación y se ha justificado su elección (apartado 1.1, *Enmarque de la tesis*), se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica del tema de estudio (apartado 1.2, *Estado del arte*), y se han destacado las principales dificultades y carencias detectadas en el análisis del estado del arte, a la hora de abordar el tema de interés de la tesis (apartado 1.3, *Análisis crítico del estado del arte*). Como resultado del apartado anterior, se han establecido los objetivos de este trabajo (apartado 1.4, *Objetivos*).

En el capítulo 2 (*Materiales y técnicas experimentales*), se describen los materiales empleados para la obtención del material compuesto (apartado 2.1, *Materias primas*), los métodos de caracterización de la matriz (apartado 2.2, *Métodos de caracterización de la matriz*) y los sistemas utilizados para la fabricación y caracterización del material compuesto (apartado 2.3, *Métodos de procesado y caracterización del material compuesto*). Además, se explican las técnicas utilizadas para la caracterización de las propiedades mecánicas (apartado 2.4, *Caracterización mecánica de los materiales compuestos*) y propiedades frente al fuego (apartado 2.5, *Caracterización a fuego de los materiales compuestos*) del material compuesto fabricado.

En el capítulo 3 (*Resultados y discusión*), se muestra la caracterización química (apartado 3.1, *Caracterización*), el estudio cinético convencional (apartado 3.2, *Estudio cinético*) y el estudio cinético por microondas (apartado 3.3, *Estudio del curado por microondas*) de la resina furánica. Además, se muestran las diferentes formulaciones empleadas para la preparación de los laminados, así como sus propiedades físicas (apartado 3.4, *Procesado de los laminados*), y se determinan y analizan los parámetros clave para evaluar el comportamiento a impacto (apartado 3.5, *Propiedades mecánicas a impacto de baja energía*) y el comportamiento frente al fuego (apartado 3.6, *Comportamiento al fuego*) de los materiales compuestos furánicos. En este último apartado se proponen las diferentes etapas del proceso de descomposición del material compuesto furánico.

Finalmente en el capítulo 4 (*Conclusiones y líneas futuras*), se presenta a modo de resumen un listado de las principales conclusiones a las que se ha llegado tras el desarrollo de este trabajo; las aportaciones, donde se enumeran las publicaciones en revistas con índice de impacto y los trabajos presentados en congresos, fruto del trabajo desarrollado en la presente investigación; y por último las posibles líneas futuras.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe el trabajo experimental llevado a cabo a lo largo de esta investigación. En primer lugar se presenta la descripción de la matriz, el refuerzo, el catalizador y los aditivos ignifugantes utilizados para la fabricación de los materiales compuestos. Después, se describen las técnicas y los dispositivos utilizados para la caracterización química y cinética de la resina furánica, así como los empleados para el procesado de los materiales compuestos. Finalmente, se explican las técnicas utilizadas para la caracterización de las propiedades mecánicas y propiedades frente al fuego del material compuesto fabricado.

2.1. MATERIAS PRIMAS

Se han fabricado materiales compuestos de matriz termoestable furánica reforzados con tejido de fibra de basalto.

2.1.1. Resina furánica

Se ha utilizado una resina furánica comercial denominada Furolite® 050915C, suministrada por Transfurans Chemicals (Bélgica). Las propiedades físico-químicas más relevantes se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas de la resina furánica Furolite® 050915C.

Propiedad	Valor
Contenido en agua (%p)	15
Contenido en FA libre (%p)	1
Viscosidad (25 °C, cP)	200-400
pH	6
Calor específico (J/g·K)	2,2
Densidad relativa (20 °C, g/cm ³)	1,21

2.1.2. Catalizador

El catalizador empleado ha sido el ácido *p*-toluensulfónico (PTS) disuelto en agua (50%) denominado S type, suministrado por Transfurans Chemicals. Las propiedades físico-químicas más relevantes se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Propiedades físico-químicas del catalizador ácido PTS S type.

Propiedad	Valor
Fórmula química	C ₇ H ₈ O ₃ S / CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H
Acido sulfúrico libre (%p)	<3
Peso molecular (g/mol)	172,2 (anhídrido); 190,22 (monohidratado)
Punto de fusión (°C)	38 (anhídrido); 106-107 (monohidratado)
Punto de ebullición (20 mmHg, °C)	140
Punto de inflamación (°C)	184
Acidez (pKa)	-2,8 (agua), 8,5 (acetónitrilo)
Densidad relativa (20 °C, g/cm ³)	1,24
Solubilidad en agua (25 °C, g/100 ml)	67

Se ha optado por el sistema catalítico de ácido *p*-toluensulfónico disuelto en agua como catalizador, debido a que es el catalizador más empleado en la bibliografía para el curado de este tipo de resinas.

2.1.3. Fibra de basalto

La fibra utilizada ha sido un tejido bidireccional de basalto de 600 g/m² de nombre comercial TBR-600®, suministrado por la empresa Kamenny Vek – Basfiber (Rusia).

Tabla 2.3. Propiedades físico-químicas del tejido de basalto TBR-600®.

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm ³)	2,67
Rango de temperaturas de explotación (°C)	-250 → 650
Diámetro del monofilamento (µm)	10-13
Contenido de humedad (%p)	< 0,5
Resistencia específica a la tracción (mN/tex)	>650
Gramaje (g/m ²)	600 ± 10
Anchura (cm)	100 ± 1
Urdimbre (F/10cm)	25
Trama (F/10cm)	25
Espesor (mm)	0,60



Figura 2.1. Tejido de basalto TBR-600®.

Se ha optado por una fibra de basalto debido a que es un refuerzo de origen natural y reciclable de alta disponibilidad, y que posee buenas propiedades tanto mecánicas como físicas. Además, no presenta ningún tipo de incompatibilidad con el procesado por microondas. Por otro lado, se ha utilizado un tejido bidireccional ya que presenta mejor comportamiento mecánico y mayor homogeneidad (repetitividad) si se compara con otros tipos de disposiciones.

2.1.4. Aditivos ignifugantes.

Se ha analizado el aditivo ignifugante de naturaleza fosfórica de nombre comercial Levagard® DMPP (*Dimethyl propane phosphonate*) que ha sido suministrado por Lanxess Chemicals S.L. Las propiedades físico-químicas más relevantes se muestran en la Tabla 2.4:

Tabla 2.4. Propiedades físico-químicas del aditivo ignifugante de naturaleza fosfórica Levagard® DMPP.

Propiedad	Valor
Contenido en fósforo (%p)	20,3
Contenido en DMPP (%p)	>98
Contenido en agua (%p)	<0,2
Densidad a 20 °C (g/l)	1,072
Viscosidad a 20 °C (mPa·s)	2,5

También se han analizado los aditivos ignifugantes de naturaleza nitrógeno-fosfórica FR Cross 484® APP (*Ammonium polyphosphate*) y Budit 3141® MPP (*Melamine polyphosphate*) suministrados por Budenheim Ibérica Comercial S.A., que poseen las siguientes propiedades físico-químicas:

Tabla 2.5. Propiedades físico-químicas de los aditivos ignifugantes de naturaleza nitrógeno-fosfórica FR Cross 484[®] APP y Budit 3141[®] MPP.

Propiedad	APP	MPP
Contenido en P ₂ O ₅ (%p)	72	31-35
Contenido en N (%p)	14	40-44
Peso específico (g/cm ³)	1,95	-
pH (*10% en agua; **Solución al 1%)	5,5*	5-6**
Densidad <i>Bulk</i> (g/l)	600	-
Solubilidad (g/100 ml H ₂ O)	0,8	< 0,1
Temperatura de descomposición (°C)	300	>325
Tamaño medio de partícula d ₅₀ (µm)	18	8
Humedad (%p)	0,05	-

La elección de estos aditivos se realiza debido a que, aunque no son de procedencia natural, se consideran ignifugantes respetables con el medio ambiente.

La elección de la proporción de cada aditivo ignifugante se ha llevado a cabo mediante un estudio de sus propiedades ignífugas. Se han realizado coladas de resina furánica con diferentes relaciones de P/N (1/1, 1,5/1, 2/1, 3/1 y 4/1), y se han ensayado en el cono calorimétrico. De esta manera, la relación P/N que ha logrado las mejores propiedades frente al fuego ha sido la de P/N = 1,5/1. Por ello se ha utilizado un 7% DMPP, 4% APP y 4% de MPP.

2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ

2.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces para llevar a cabo la caracterización estructural. Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja tras incidir sobre la muestra. La utilización de esta técnica permite, de forma relativamente sencilla mediante el análisis de las bandas características e identificación de los grupos funcionales principales, obtener información acerca de la composición del material.

Para realizar este ensayo se ha empleado el espectrómetro IRaffinity 1 de Shimadzu - Miracle 10 Single Reflection ATR Accesory. El procesado de los datos se ha efectuado con la ayuda del programa IR Solution. El equipo se ha configurado con una resolución de 4 cm^{-1} , realizándose la medida de 20 barridos en la región espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Las muestras sólidas se han analizado depositando la muestra (1 g) sobre el dispositivo ATR y presionándola con el accesorio incorporado al equipo, mientras que las muestras líquidas se han analizado depositando una gota de la muestra (0,05 ml) sobre el ATR. En primer lugar se ha realizado un espectro en blanco, para a continuación efectuar el de la muestra. El espectro final se ha obtenido por diferencia de los dos anteriores.

2.2.2. Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico basado en las propiedades magnéticas de los núcleos, que proporciona información sobre el número y tipo de entidades químicas presentes en una molécula. Las aplicaciones más importantes para su uso en química orgánica son la espectrometría NMR de protón (^1H NMR) y la de carbono-13 (^{13}C NMR). Así, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear permite cuantificar el contenido de protones o de átomos de carbono pertenecientes a los distintos grupos funcionales y estructuras características del material analizado (aromáticos, hidroxilos, fenólicos, etc.).

El equipo empleado ha sido un espectrómetro Bruker Avance 500, operando a frecuencias de 500 MHz para ^1H y 125,7 para ^{13}C . Está equipado con una sonda inversa de banda ancha de 5 mm y gradientes en el eje Z, a 298 K. El procesado de datos se ha realizado empleando el programa TopSpin 1.3 (Bruker). Para llevar a cabo los experimentos se han pesado aproximadamente 15 mg de resina disueltos en 0,7 ml de acetona deuterada (acetona d6) y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno de referencia. Los desplazamientos químicos (δ) están expresados en ppm relativos al TMS empleando la señal residual del disolvente (2,05 ppm (^1H) y 29,8 ppm (^{13}C) para la acetona d6).

2.2.3. Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica analítica mediante la cual se registra, de manera continua, la variación de la masa de una muestra bajo una atmósfera controlada, bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo, y que proporciona información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, así como sobre los mecanismos de descomposición de la muestra, el residuo y los productos volátiles que puedan generarse.

El equipo utilizado ha sido el analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 Mettler Toledo, con calentamiento mediante resistencias eléctricas. El procesado de datos se ha realizado empleando el programa TA STARE Evaluation Software. El ensayo se ha llevado a cabo a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente) hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera controlada de N_2 para arrastrar los gases producidos en la célula de medida y evitar que lleguen al interior de la cavidad donde se aloja la balanza. El peso de la muestra ha sido aproximadamente de 10 mg.

2.2.4. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes de ciertos elementos en una muestra. Se trata de una técnica destructiva basada en la completa e instantánea oxidación térmica de la muestra mediante una combustión en ambiente de oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, H₂O, N₂, etc.). Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los experimentos se han llevado a cabo en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 CHN con el fin de determinar el porcentaje en carbono, hidrogeno y nitrógeno. La proporción de oxígeno se ha determinado por diferencia. El peso de la muestra ha sido aproximadamente de 2-4 mg.

2.2.5. Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), es una técnica de caracterización de polímeros que proporciona la distribución completa de pesos moleculares de una muestra y sus distintos promedios. Es una técnica analítica que permite fraccionar las moléculas de polímero de acuerdo a su tamaño en solución (las más grandes eluyen primero y las más pequeñas al final), para luego analizar las diferentes fracciones del eluyente.

Las medidas se han realizado en el cromatógrafo SECcurity GPC system de la casa PSS equipado con columnas SDV-D de 50, 100 y 1000 Å, con detectores TSP UV 2000 UV 254nm y Shodex Differential Refractometer RI 71. El procesado de datos se ha realizado empleando el programa WinGPC UniChrom 8.0. El calibrado se ha realizado con poliestireno (PS), mientras que el disolvente elegido ha sido el tetrahidrofurano (THF) a una velocidad de flujo de 1 ml/min. El volumen inyectado ha sido de 50 µl y la concentración de las muestras de 5 mg/ml.

2.2.6. Métodos espectroscópicos de correlación heteronuclear

La espectroscopía 2D de correlación heteronuclear de cuanto simple o HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) es una técnica de caracterización de materiales que correlaciona el desplazamiento químico del protón con el del carbono directamente unido a través de un enlace con elevada sensibilidad. Este método depende de la presencia de un protón, al menos, unido al heteroátomo y no es capaz de asignar los carbonos no protonados.

La espectroscopía 2D de correlación heteronuclear de múltiples enlaces o HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) correlaciona el desplazamiento químico del protón con el carbono que está separado por 2-4 enlaces. Este método consiste en establecer correlaciones entre carbonos y protones vecinos a más de un enlace, llamadas correlaciones a larga distancia (haciendo uso de la mayor sensibilidad asociada a la detección de protón) o a varios enlaces.

El equipo empleado y la metodología seguida, son los mismos que los descritos en el apartado 2.2.2.

2.2.7. Calorímetro diferencial de barrido

El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido permite estudiar las principales transiciones térmicas que tienen lugar en el material durante un determinado tratamiento térmico.

El analizador térmico diferencial utilizado ha sido el DSC 1 de Mettler Toledo. El procesado de los datos se ha efectuado con la ayuda del programa TA STARe Software. Para la realización de las medidas calorimétricas se han depositado 10 mg de muestra en una cápsula de acero inoxidable a media presión (2 MPa). Una vez introducida la cápsula con la muestra y la cápsula referencia en el calorímetro, se han calentado dinámicamente desde -50 °C hasta 250 °C a diferentes velocidades de calentamiento (2, 4, 6, 8 y 10 °C/min) y en atmósfera controlada de N₂ con un caudal de 50 cm³/min, para determinar la cantidad de calor desprendido en la reacción de curado. Los cálculos del grado de curado y los parámetros cinéticos se han realizado empleando el programa Origin 8 y el software STARe Mettler.

2.3. MÉTODOS DE PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Se han fabricado materiales compuestos furánicos reforzados con tejido bidireccional de basalto mediante la tecnología de laminado manual y curado por microondas. Con el objetivo de contextualizar las propiedades, se han fabricado laminados furánicos curados térmicamente (convencionalmente).

2.3.1. Curado convencional

La estufa de calentamiento convencional (CC) utilizada, es el modelo AFA 200/3000 desarrollado por Dycometal S.L. - Metrotec, de dimensiones 2 m x 1 m x 1,5 m y que emplea una potencia de 6,8 kW. El equipo permite trabajar en un rango amplio de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 300 °C.



Figura 2.2. Estufa AFA 200/3000 empleada en el curado convencional de los materiales compuestos furánicos.

El control de temperatura lleva a cabo mediante un PLC (*Programmable logic controller*) que gestiona las resistencias eléctricas de acuerdo con la señal recibida de los diversos termopares insertados en la estufa y el valor introducido por el usuario.

Para la fabricación de materiales compuestos se ha depositado el laminado en el interior de la estufa y se ha programado la temperatura deseada.

2.3.2. Curado microondas

El sistema de microondas utilizado, el Hephaistos VHM 100/100 desarrollado por Vötsch Industrietechnik, tiene 12 magnetrones cada uno con 850 W de potencia a una frecuencia fija de 2,45 GHz. La potencia aplicada varía desde el 3% (306 W) hasta el 100% (potencia máxima, 10,2 kW), con una resolución mínima de 0,1%. El equipo está formado por una cámara interna hexagonal de 1 m de profundidad y 1 m de diámetro, de tal manera que en cada lado del hexágono se encuentran 2 magnetrones.



a)

b)

Figura 2.3. Horno microondas Hephaistos VHM 100/100 empleado en el curado microondas de los materiales compuestos furánicos: a) horno, b) terminal de control.

El equipo consta de un regulador-controlador electrónico que proporciona la energía electromagnética a través de los magnetrones, de acuerdo con la señal recibida de la sonda de temperatura de fibra óptica insertada en el horno y el valor introducido por el usuario. El equipo de curado por microondas presenta una amplia gama de posibilidades de trabajo, ya que se puede variar la temperatura (hasta 300°C), la potencia (porcentaje de los magnetrones emisores de microondas de 0% a 100%), el número y posición de los magnetrones que queremos que trabajen y la variable del tiempo.

Los materiales que se introducen en el horno microondas (moldes, sensores, etc.) deben satisfacer un requisito principal, la transparencia a las microondas. Estos materiales deben permitir a la muestra absorber la máxima energía posible (y disponible), y no calentarse directamente en el proceso. Se deben evitar los materiales que reflejan las radiaciones (por ejemplo los metales). Además, deben ser materiales inertes para las reacciones de polimerización y suficientemente resistentes a altas temperaturas.

Para la fabricación de materiales compuestos se ha depositado el laminado en el interior de la cámara hexagonal del horno, en contacto con el termopar de fibra óptica (sensor óptico) para el control de la temperatura. Una vez introducido el laminado en el horno, se ha calentado a diferentes velocidades de calentamiento (control de temperatura) o a diferentes potencias (control de potencia). El procesamiento de los datos se ha efectuado con la ayuda del programa Simpati, que permite el funcionamiento, supervisión y evaluación de los sistemas de ensayo.

2.3.3. Laminado manual

En el procesamiento del material compuesto, la resina ha sido mezclada mediante agitadores de alta velocidad con el catalizador (6 %p). Posteriormente se ha impregnado manualmente en la fibra bidireccional de basalto, se ha colocado entre vidrios templados (500 mm x 400 mm) y se ha introducido al horno (MW o CC). En la Tabla 2.6 se muestran los tres tipos de formulaciones diferentes preparadas y las condiciones de proceso:

Tabla 2.6. Formulaciones preparadas de los materiales compuestos furánicos analizados.

Denominación empleada	CC	MW	MW+I
Proceso de curado	Convencional	Microondas	Microondas
Condiciones de procesamiento	90 °C, 8 h	10% potencia, 4 h	10% potencia, 4 h
Catalizador añadido* (%p)	6	6	6
Ignifugantes añadidos* (%p)	0	0	15
Número de capas de fibra	8	8	8

* Porcentajes referidos a la formulación de resina.

2.3.4. Densidad, porcentaje de fibras y vacíos

La densidad de los materiales compuestos se ha medido según la norma ASTM D792:

- Las medidas se obtienen a partir de 5 probetas de más de 1 g.
- Se calcula la gravedad específica o densidad relativa a partir del peso de la probeta en aire, y sumergida en agua destilada. Para las medidas se utiliza una balanza analítica Mettler AE 260 Delta Range con una precisión de 0,1 mg, en la que se monta un dispositivo Sartorius YDK 01-OD que permite realizar ambos tipos de pesadas.
- La densidad final es función de la gravedad específica y de la temperatura a la que se han realizado las mediciones.

El porcentaje de fibra de basalto en los materiales compuestos se ha medido por calcinación de la matriz de acuerdo a la norma ASTM D3171:

- Se introducen las probetas en crisoles y se calcinan a 625 °C durante 5 h en la mufla de la casa Nabertherm. Una vez calcinada la matriz, se procede a limpiar, secar y desecar las fibras de basalto antes de ser pesadas en la balanza analítica.
- A partir del peso de las probetas y el de las fibras, se obtiene el porcentaje en peso de la fibra.

El contenido de vacíos se ha medido según la norma ASTM D2734:

- Conocida la densidad de la matriz (ASTM D792), la densidad de la fibra (fabricante) y el porcentaje de fibras en masa (ASTM D3171), se calcula la densidad teórica del material compuesto.
- La densidad teórica del material compuesto se compara con la densidad medida experimentalmente (ASTM D792). La diferencia en densidad indica el contenido en vacíos en volumen.

2.3.5. Microscopía electrónica de barrido

Se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar la microestructura de los laminados. El equipo empleado ha sido un Zeiss Evo 50. Las muestras empleadas se han engastado en una resina acrílica (VersoCit Kit). Posteriormente se han utilizado lijas al agua de grado 500 y 1000 para acondicionar las superficies y un paño impregnado de partículas de diamante de 3 μm para el pulido final. Las mediciones han sido realizadas en modo de bajo vacío, a un potencial de 20 kV y una presión de vacío aproximada de 50 Pa.

2.3.6. Microscopía óptica

Se ha empleado para analizar los modos de fallo de las probetas ensayadas a cortadura interlaminar de viga corta. El equipo utilizado ha sido un Nikon SMZ-2T que tiene acoplada una cámara CCTV modelo C-DS y las imágenes se han tratado mediante el software Plmodel de Claravision. Las muestras se han pulido con lijas al agua de grado 500 y 1000.

2.4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

2.4.1. Resistencia a cortadura interlaminar

Para medir la resistencia a cortadura interlaminar (*ILSS*) de un material se debe generar un patrón de tensión de cortadura pura entre las capas del laminado para inducir un fallo por cortadura interlaminar.

El ensayo de cortadura interlaminar de viga corta se basa en el fallo a cortadura transversal por medio de un ensayo de flexión de 3 puntos y se suele utilizar como un método estándar para determinar la resistencia a cortadura interlaminar de los materiales compuestos reforzados con fibras debido a su sencillez. El principal inconveniente es que no todas las probetas fallan a cortadura y se pueden dar diferentes modos de fallo durante la fractura [1]. A pesar de esto, el ensayo de cortadura de viga corta es un buen método para determinar la resistencia a cortadura interlaminar aparente, y comparar el comportamiento entre materiales de la misma naturaleza [1].

Los ensayos se han realizado de acuerdo a la norma ASTM D2433-00 y se han llevado a cabo en una máquina universal de ensayos Instron 3369 equipada con una célula de carga de 5 kN. El ensayo de *ILSS* consiste en un ensayo de flexión de tres puntos. La luz o distancia entre apoyos (*L*) varía en función del espesor de las probetas. La geometría y las dimensiones de las probetas son las siguientes:

- $l = 6e$, donde l y e son la longitud y el espesor de la probeta en mm, respectivamente.
- $b = 2e$, donde b es el ancho de la probeta en mm.
- $L = 4e$, donde L es la distancia entre apoyos en mm.

El ensayo se lleva a cabo a una velocidad de 1 mm/min. La carga (F) se va aplicando a la velocidad especificada mientras se guardan los datos, y el ensayo finaliza cuando se produce una caída de la fuerza del 30%, la probeta se rompe en dos pedazos o el desplazamiento del cabezal supera el espesor de la probeta. Los resultados de los ensayos de viga corta se analizan utilizando la teoría de vigas Euler-Bernoulli. De acuerdo a las suposiciones de esta teoría, las tensiones de cortadura interlaminar se distribuyen parabólicamente a lo largo del espesor de la probeta de viga corta dándose el máximo en el plano neutro. Como resultado de los ensayos convencionales de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta se obtienen curvas de fuerza en función del tiempo. El valor característico de estas curvas es la fuerza máxima que se alcanza durante el ensayo. Este valor se utiliza para calcular la resistencia a cortadura interlaminar de viga corta, a partir de la ecuación (2.1):

$$ILSS = 0,75 \frac{F_{\max}}{b \cdot e} \quad (2.1)$$

Donde *ILSS* es la resistencia interlaminar de viga corta en MPa, F_{\max} es la fuerza máxima en N, b es la anchura de la probeta en mm y e es el espesor de la probeta en mm. El valor de *ILSS* se obtiene a partir de 5 ensayos a temperatura ambiente (20-23 °C).

2.4.2. Ensayo de impacto biaxial de baja energía instrumentado

Los compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante ensayos de impacto biaxial instrumentado de baja energía. Estos ensayos permiten determinar los parámetros clave para evaluar el comportamiento a impacto del material compuesto, tales como la energía crítica, el umbral de delaminación, el umbral de penetración y el de perforación (con estos valores se

determina el diagrama de perfil energético que permite comparar la capacidad de absorción de energía y el comportamiento a impacto de los diferentes materiales compuestos).

Las probetas utilizadas en este tipo de ensayos son mucho más representativas que en el caso de los ensayos con péndulo. El esfuerzo aplicado es biaxial, por lo que el material se ensaya en todas las direcciones, reproduciéndose condiciones parecidas a las que sufre el producto final en servicio.

Los ensayos se han llevado a cabo en una máquina de caída de dardo instrumentado comercial Fractovis Plus (Figura 2.4). La máquina básicamente consta de dos partes, la cruceta móvil y la base. Dependiendo del tipo de ensayo que se quiera realizar se montan diferentes impactores y utillajes de apoyo para las probetas.

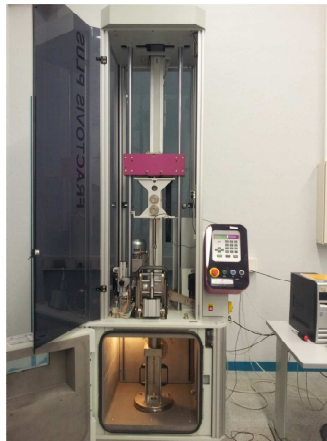


Figura 2.4. Equipo de ensayos de impacto biaxial instrumentado.

El impactor está compuesto por el portamasas, el impactor instrumentado y el indentador. Esta configuración modular permite variar la masa del impactor (m_{imp}), la capacidad de la célula de carga, así como el indentador. El impactor se fija a la cruceta móvil que se encarga de posicionar el impactor a la altura (h) seleccionada. El dardo es subido y bajado mecánicamente mediante un sistema neumático controlado desde el mando de control. En la parte inferior, se encuentra un soporte regulable en altura para situar el nivel cero de altura del dardo. Tanto la parte superior como la inferior de la máquina están protegidas con puertas que a la vez sirven como sistema de seguridad para los usuarios de la máquina.

Una vez montados el impactor y el utillaje, y colocada la probeta, todas las manipulaciones se hacen por medio del software CeastView 5.72 03 B. Además, el equipo consta de un sistema de adquisición de datos, que capta la variación de la señal emitida por la galga extensiométrica del impactor durante el impacto. Para llevar a cabo los ensayos es necesario introducir los parámetros básicos del ensayo, además de establecer parámetros adecuados (trigger, frecuencia de muestreo...) para una adquisición de datos óptima. Además, el equipo cuenta con un dispositivo antirrebote neumático que evita las múltiples colisiones posteriores al impacto inicial. Para cada ensayo, se registra la fuerza (F) durante un periodo de tiempo (t) predefinido por el usuario, que se divide en un máximo de 8000 puntos por medida.

La energía de impacto (E_0) depende tanto de la velocidad de impacto como de la masa del impactor:

- La velocidad de impacto depende de la altura de la que se deja caer el impactor.
- La masa del impactor se puede variar colocando más masas en el portamasas.

Este sistema permite realizar la adquisición de datos en un intervalo de $2 \mu s$, lo que asegura un gran número de puntos para el trazado de la curva fuerza-tiempo ($F-t$). La velocidad de impacto, y por lo tanto la energía de impacto, es modificada cambiando la masa del impactor (2,045-9,045 kg) y/o la altura de caída (31-1000 mm).

En todos los casos las pruebas se han llevado a cabo a temperatura ambiente. Las probetas, de 60 mm x 60 mm, se sujetan y amordazan sobre un anillo anular con un diámetro interior de 40 mm y uno exterior de 60 mm.

El impactor utilizado ha sido el instrumentado con una célula de carga de 20 kN, junto con un indentador de cabeza semiesférica de 20 mm de diámetro. El utillaje utilizado ha sido una base plana con forma de cilindro que presenta un agujero pasante de 40 mm de diámetro.

El ensayo de impacto biaxial consiste en dejar caer desde una altura variable (y por lo tanto, con una energía de impacto determinada) un impactor de cabeza semiesférica, impactando sobre el centro de una probeta amordazada sobre el utillaje (Figura 2.5). Tras el impacto la E_0 se puede dividir en cuatro partes; energía almacenada o elástica, energía viscoelástica, energía consumida en la deformación plástica de los materiales dúctiles o a través de diferentes mecanismos de daño en los frágiles, y por último la energía asociada con mecanismos como el rozamiento debido al deslizamiento de la probeta respecto a la base o las pérdidas por amortiguamiento [1].

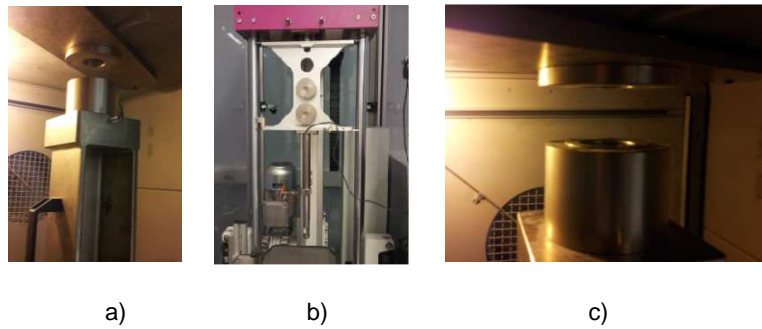


Figura 2.5. Configuración del ensayo de impacto biaxial: a) dispositivo de sujeción, b) impactor, c) zona de colocación de la probeta.

Como resultado del ensayo de impacto biaxial se obtiene la curva de la fuerza a la que está sometido el impactor durante la duración del evento o tiempo de contacto (t_c). A partir de estas curvas experimentales $F-t$, aplicando la segunda ley de Newton y mediante integraciones sucesivas de la aceleración, se calculan la energía perdida por el impactor y su desplazamiento, y en consecuencia, la deformación y la energía absorbida por la probeta. En una primera integración se determina la velocidad $v(t)$ en función del tiempo (ecuación (2.2)), donde m_{imp} es la masa del impactor, P_{imp} es el peso del impactor, y v_{imp} es la velocidad inicial en el momento del impacto. En la segunda integración, se obtiene el desplazamiento $x(t)$ en función del tiempo (ecuación (2.3)). Una vez conocidas la fuerza y el desplazamiento se puede determinar la energía $E(t)$ (ecuación (2.4)) [1].

$$v(t) = v_{imp} - \int_0^t \frac{F(t) - P_{imp}}{m_{imp}} dt \quad (2.2)$$

$$x(t) = \int_0^t \left(v_{imp} - \int_0^t \frac{F(t) - P_{imp}}{m_{imp}} dt \right) dt \quad (2.3)$$

$$E(t) = \int_0^t (F(t)) \left(v_{imp} - \int_0^t \frac{F(t) - P_{imp}}{m_{imp}} dt \right) dt \quad (2.4)$$

En la Figura 2.6 se muestra un diagrama esquemático de las curvas típicas de fuerza y energía en función del tiempo para un ensayo de impacto biaxial, así como los parámetros más característicos. La fuerza correspondiente al umbral de delaminación (F_d), se define como el valor inicial en el que se puede detectar un cambio significativo en la pendiente, y es independiente de la energía de impacto [102]. La energía crítica o energía correspondiente al umbral de delaminación (E_{cri}) es la energía correspondiente a la F_d . Basándose en la E_{cri} los impactos pueden dividirse en dos categorías; impactos subcríticos para valores por debajo del umbral de delaminación o supercríticos para valores superiores [102]. La fuerza máxima registrada es la fuerza pico (F_p). La energía absorbida (E_{ab}) corresponde a la suma de la contribución de la energía consumida en la iniciación y propagación del daño (E_D), y la contribución de las fuerzas no conservativas (E_{NC}), como son el rozamiento y la amortiguación de la probeta. Finalmente, la diferencia entre la energía máxima (E_{max}) y la E_{ab} es la energía almacenada o de deformación elástica (E_e).

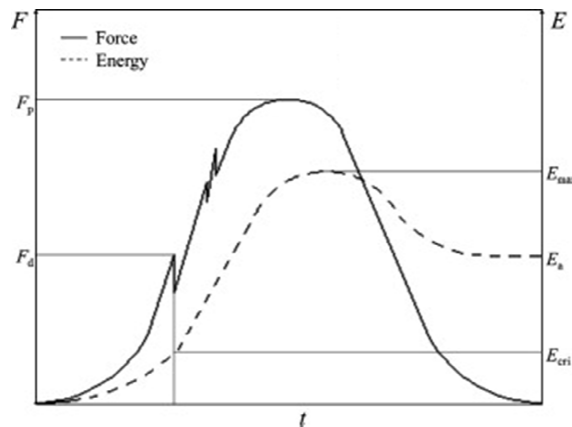


Figura 2.6. Diagrama esquemático de las curvas típicas de $F-t$ y $E-t$ para un ensayo de impacto biaxial [1].

La energía de impacto y la energía absorbida son dos parámetros importantes para evaluar el comportamiento y resistencia a impacto de las estructuras del material compuesto. La energía de impacto se define como la cantidad total de energía que se introduce en el material compuesto. El diagrama que muestra la relación entre E_0 y E_{ab} se denomina perfil energético, y la línea discontinua diagonal en el diagrama representa la línea de equienergía entre la energía de impacto y la energía absorbida.

La forma del diagrama del perfil energético depende de algunos factores asociados con el impactor y el laminado, como pueden ser los materiales constituyentes, geometría de las fibras, espesor y secuencia de apilamiento del laminado, o forma del impactor. En la Figura 2.7 se muestra el diagrama de perfil energético típico para un laminado de material compuesto. En el diagrama se pueden diferenciar tres regiones: AB, BC y CD. En la región AB la probeta permanece sin penetración. La cantidad de daño que sufre la probeta y la superficie total de área dañada depende de la energía de impacto. En esta región, la curva se encuentra por debajo de la línea de equienergía, lo que implica que la probeta no es capaz de absorber toda la energía (la diferencia entre la curva y la línea de equienergía). El exceso de energía se acumula en el impactor y produce el rebote del impactor tras el impacto [109].

A la región BC se le denomina como región de penetración, donde probablemente el total de la energía de impacto es absorbida por la probeta. Y por último la región CD, que es conocida como la región de perforación.

Además, el punto B y C representan el umbral de penetración (P_n) y perforación (P_r), respectivamente. El umbral de penetración se puede definir como el punto donde la energía absorbida iguala a la energía de impacto por primera vez. Al alcanzar el umbral de penetración, el impactor se queda adherido dentro del laminado y no rebota [102]. A partir del umbral de

perforación, la energía absorbida permanece más o menos constante. Esto implica que el impactor no produce más daño en la probeta ni siquiera aumentando la energía de impacto.

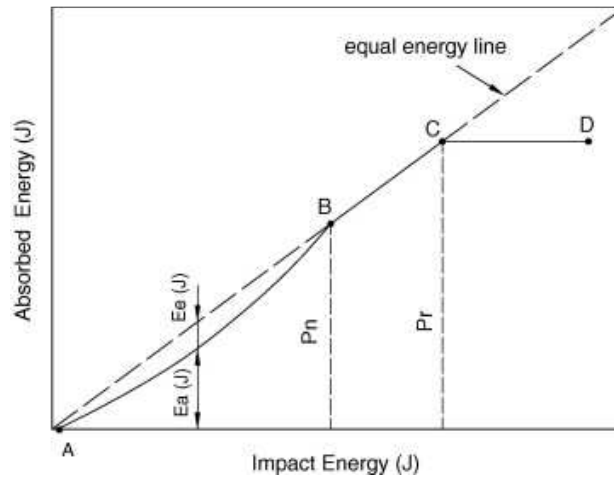


Figura 2.7. Diagrama del perfil energético típico de un material compuesto ensayado a impacto biaxial [1].

El balance energético que relaciona la energía de impacto con la componente de energía de deformación elástica y el término de la energía absorbida es aplicable en la región formada por las regiones AB y BC (ecuación (2.5)).

$$E_0 = E_e + E_{ab} = E_e + E_D + E_{NC} \quad (2.5)$$

Cada material se ha ensayado aumentando la energía de impacto hasta llegar a la perforación. Se han realizado ensayos de impacto desde 0,62 J hasta 80 J, para lo que se han combinado diferentes masas y alturas. Los ensayos se han realizado a temperatura ambiente (20-23 °C).

2.4.2.1. Medida de la deformación residual

La medida de la deformación residual se ha llevado a cabo empleando el reloj comparador 2046 SB de la casa Mitutoyo. Este equipo permite medir la deformación generada sobre la probeta tras el impacto.

2.5. CARACTERIZACIÓN A FUEGO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.

2.5.1. Ensayo de cono calorimétrico

El cono calorimétrico está considerado como el instrumento a escala de laboratorio más importante y versátil en las pruebas de reacción a fuego [67,113,115]. Es un método de ensayo de fuego estandarizado internacionalmente que se usa para determinar la mayor parte de las propiedades de un producto que son importantes en un fuego o incendio real. Estas propiedades, llamadas de reacción al fuego, tienen especial importancia en los productos que quedan expuestos a la acción del incendio tales como revestimientos de paredes y techos. Con este equipo, es posible simular incendios de diferentes intensidades solamente cambiando la potencia de calor del cono calefactor para exponer las muestras de ensayo a niveles de flujo de calor incidente, entre 0 y 100 kW/m². Los ensayos serán evaluados en términos del tiempo de ignición, tasa de liberación de calor, pérdida de masa o calor efectivo de combustión, entre otros.

Para el estudio del comportamiento al fuego de los compuestos furánicos, se ha utilizado el cono calorimétrico FIRE que se muestra en la Figura 2.8:

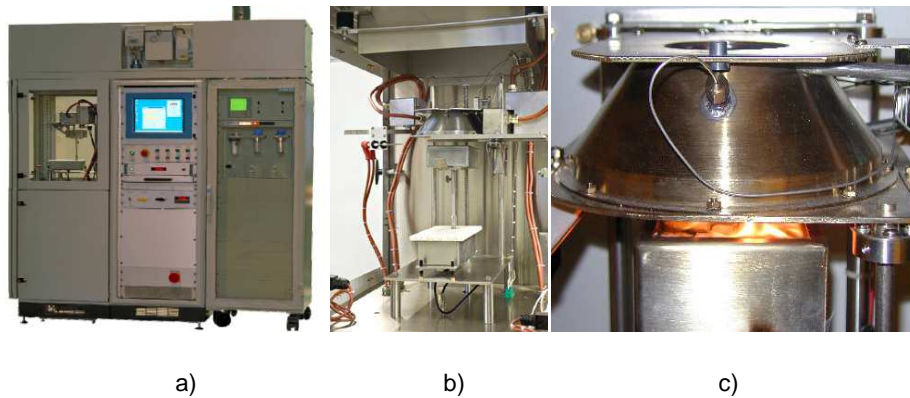


Figura 2.8. Configuración del ensayo de cono calorimétrico: a) equipo, b) zona de medida, c) cono (fuente de radiación).

El cono calorimétrico FIRE está equipado con el analizador de O₂/CO₂/CO Ultramat/Oxymat 6 de Siemens equipado con dos unidades para la cuantificación de forma simultánea de los productos gaseosos (analizador paramagnético para la determinación de O₂ e infrarrojo para el CO y CO₂), la balanza de alta precisión Tracker 240 series of Load Cell & Weighting Indicators de Data Track Process Instrumentation, el opacímetro FIRE (laser de haz fotométrico) y el FTIR CX4000 de Gasmel Technologies (que utiliza el software Calcmel de análisis y control).

Los ensayos se han realizado de acuerdo a la norma ISO 5660. Las probetas con dimensiones de 100 mm x 100 mm se colocan en posición horizontal a 25 mm del cono calefactor. Antes de introducir la probeta bajo el cono, se envuelve en un papel de aluminio para evitar el desprendimiento de residuos durante el ensayo. Una vez envuelta se sitúa la probeta dentro del portamuestras que además contiene manta refractaria de baja densidad (64 kg/m³ y 25 mm de espesor) para reducir al mínimo la pérdida de calor de la cara no expuesta. Posteriormente se coloca el portaprobetas sobre la célula de carga encargada de registrar la pérdida de masa de la muestra durante la combustión y se tara la balanza. A continuación, se deja que la temperatura del cono se estabilice sobre los 800 °C y se retira el protector del foco de calor. La cara superior de la probeta es calentada (irradiada) mientras que un encendedor por chispa (colocado aproximadamente a 13 mm por encima del centro de la muestra) provoca la ignición de los gases combustibles que libera la probeta. Cuando la probeta se inflama (llama sostenida de más de 10 segundos) el encendedor se apaga y se retira. Se registra este momento como

tiempo de ignición. Los gases de combustión son recogidos, a un caudal controlado y constante de $0,024 \text{ m}^3/\text{s}$, por una campana de extracción. Mediante el consumo de oxígeno se calcula la tasa de liberación de calor. Además, cerca del punto de muestreo se sitúa el sistema de laser He-Ne que permite la medición de la opacidad de los humos [67,111,115,118]. Se deja que la probeta se consuma hasta que se autoextinga. En este caso, la duración del ensayo es de 10 minutos.

El cono calorimétrico es capaz de producir condiciones de calentamiento uniformes y controladas, lo que le confiere una gran ventaja respecto a otros equipos de ensayo de reacción al fuego. Se emplea un flujo de calor incidente constante de $50 \pm 1 \text{ kW/m}^2$, radiación generalmente considerada como la intensidad de calentamiento en un incendio severo [67,111,115,118].

El cono calorimétrico adquiere su nombre del elemento de calentamiento cónico al cual están expuestas las muestras [67,115]. Los ensayos se han llevado a cabo en condiciones atmosféricas (total ventilación) y para comprobar su repetitividad experimental se repitió cada condición al menos tres veces.

La popularidad del cono calorimétrico es debida a su capacidad para determinar, en una sola prueba y utilizando una pequeña muestra, un gran número de propiedades de reacción al fuego. Mediante este ensayo podemos analizar y registrar simultáneamente la generación de calor, la pérdida de masa, la densidad/opacidad de los humos y la toxicidad de los gases, obteniendo los siguientes resultados: la velocidad de generación de calor (*HRR*), el valor máximo de la tasa media de emisión de calor (*mARHE*), la velocidad de generación de calor máxima (*HRR_{max}*), la generación de calor total (*THR*), el tiempo de ignición (*TTI*), el calor de combustión efectivo (*EHC*), la velocidad de pérdida de masa (*MLR*) y el coeficiente de extinción (*EC*). Además, el FTIR permite la identificación y cuantificación de varios productos de la combustión (CO , CO_2 , HCN , CHOH , SO_2 , etc.). La técnica de análisis mediante FTIR utilizada (incluidos el muestreo y los dispositivos de filtrado) ha sido validada en el proyecto SAFIR que constituye la base para el análisis de la toxicidad de los gases [119]. Las únicas propiedades de reacción al fuego que no se pueden determinar directamente, si la muestra se ensaya de forma dinámica en posición horizontal, son el goteo y la propagación de llama [67,113,115,116,118,120].

La característica más importante de este equipo es la posibilidad de medir, en continuo y con un alto grado de precisión, la generación de calor de un material en llamas, la cual es la clave requerida para evaluar la reacción al fuego de los materiales. Así, el *HRR* se determina utilizando el principio denominado calorimetría de consumo (o agotamiento) de oxígeno. Este principio se basa en la observación empírica de que, para la mayoría de los materiales orgánicos, el calor desprendido por unidad de masa de oxígeno consumido es un valor prácticamente constante. Se ha demostrado que la mayoría de los combustibles generan aproximadamente $13,1 \text{ MJ}$ de energía por kg de oxígeno consumido. Por lo tanto, el *HRR* se basa en el hecho de que el oxígeno consumido durante la combustión es proporcional al calor liberado. Para calcular el calor liberado debe analizarse como mínimo la concentración del oxígeno, aunque para mejorar la precisión también pueden ser analizadas las concentraciones del CO y del CO_2 [67,115,117].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en esta tesis.

En primer lugar se llevará a cabo la caracterización y el estudio cinético de la resina furánica. Para sistemas termoestables, es importante conocer y controlar los mecanismos de reacción que tienen lugar en el curado.

En segundo lugar se realizará la caracterización mecánica y frente al fuego de los laminados desarrollados. La caracterización de las propiedades finales permite una comparación directa de la eficacia del proceso de curado por microondas con el proceso de curado convencional. Para ello se caracterizarán mediante ensayos de impacto biaxial de baja energía y cono calorimétrico los materiales compuestos de resina furánica reforzada con fibra de basalto previamente producidos.

3.1. CARACTERIZACIÓN

3.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 3.1 se pueden observar los espectros obtenidos de la resina furánica curada y de la resina furánica sin curar:

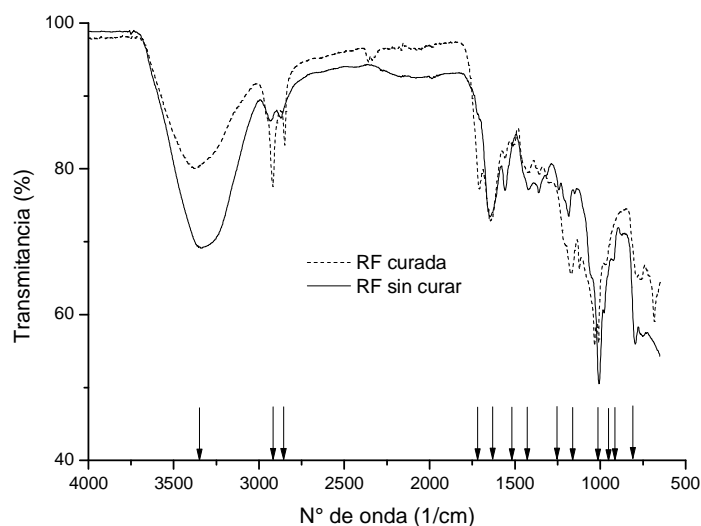


Figura 3.1. Espectros de FTIR de la resina furánica (línea continua) y de la resina furánica curada (línea discontinua).

El espectro (Figura 3.1) muestra las diferencias existentes entre la resina sin curar y la resina curada. Los cambios más característicos observados, y por consiguiente, las bandas asignadas a estos cambios son las siguientes:

- (i) Una disminución sustancial de la banda ν OH a 3340 cm^{-1} y de la banda α -H a 880 cm^{-1} , debido a la desaparición de los grupos hidroxilo y de los hidrógenos activos durante la deshidratación por policondensación [37,38,41,121-125].
- (ii) Aumento de las bandas correspondientes a 2930 y 2870 cm^{-1} , lo que sugiere la presencia de grupos de C-H [37,38,41,47,50,121,122,125].
- (iii) Formación de una banda a 1720 cm^{-1} correspondiente a la señal del carbonilo, que sugiere la apertura de algún anillo y la formación de estructuras cetonas [9,34,37,38,41,47,121-126].
- (iv) La banda a 1640 cm^{-1} del anillo disustituido que puede atribuirse a estructuras ramificadas [34,42] y a la tensión del grupo carbonilo de la urea a 1647 cm^{-1} (tensión del enlace C=O amida I) [50].
- (v) La banda a 1560 cm^{-1} que corresponde a los enlaces C=C de especies poliinsaturadas (especies oligoméricas carbocatiónicas) en los anillos 2,5-disustituidos, indicando la ramificación o entrecruzamiento del alcohol furfúrico [9,34,37,41,42,121-123,125,126] y a la deformación del enlace N-H en amidas secundarias junto con la tensión del enlace C-N (amida II) [50].
- (vi) La presencia de anillos furánicos queda demostrada mediante las bandas a 1050 , 915 y 790 cm^{-1} , mientras que los segmentos alifáticos dan lugar a bandas a 1420 , 1245 , 1150 y 1039 cm^{-1} [9,37,38,41,50,121,122,124-126].

3.1.2. Resonancia magnética nuclear

En la Figura 3.2 se pueden observar el espectro de ^1H NMR obtenido, en la Figura 3.3 el espectro de ^{13}C NMR y en la Tabla 3.1 los picos asignados a estos espectros.

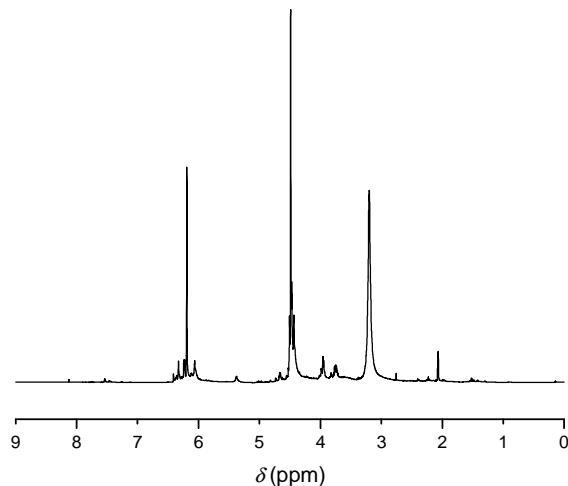


Figura 3.2. Espectro de ^1H NMR de la resina furánica.

Las principales señales identificadas en el espectro ^1H NMR de la resina furánica son (ver Tabla 3): (i) las correspondientes al anillo furánico a δ 7,40-7,60 ppm (H5, señal muy débil), a δ 6,20-6,40 ppm (H4) y a δ 6,00-6,20 ppm (H3), respectivamente; (ii) la región espectral a δ 5,90-6,20 ppm, asignada a los protones H3' y H4'; (iii) la señal a δ 3,80-4,00 ppm correspondiente a puentes de metileno ($-\text{CH}_2-$) unidos a los carbonos de las posiciones C2 y C5 de dos anillos furánicos; (iv) la señal a δ 4,39-4,56 ppm indicando la presencia de puentes $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ y grupos metilo; (v) las señales a δ 2,7 ppm y a δ 6 ppm correspondientes a la urea.

Se puede deducir que hay un alto grado de sustitución en los anillos furánicos, debido a la práctica ausencia de señal en torno a δ 7,5 ppm, donde se espera que aparezca el protón terminal en la posición 5 del anillo furánico.

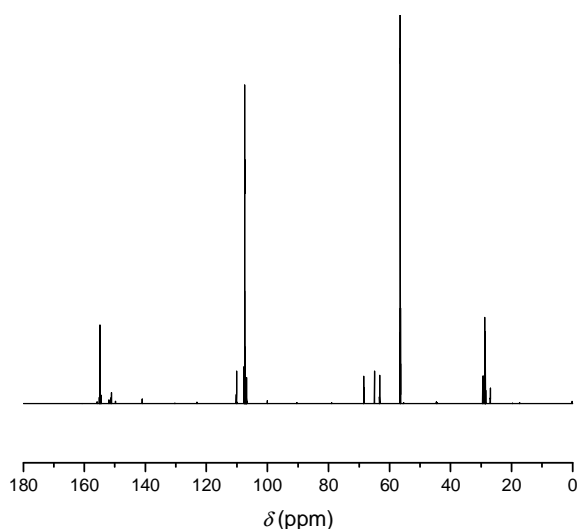


Figura 3.3. Espectro de ^{13}C NMR de la resina furánica.

Las principales señales identificadas en el espectro ^{13}C NMR de la resina furánica son (ver Tabla 3): (i) las señales atribuidas al anillo furánico terminal (monosustituido) a δ 152 ppm (C2), a δ 110-111 ppm (C4), a δ 106 ppm (C3) y a δ 141-142 (C5, señal muy débil); (ii) las señales atribuidas a anillos furánicos 2,5-disustituídos a δ 150-151,5 ppm y δ 154-156 ppm (C2'/C5'), y a δ 107,5 ppm (C3'/C4'); (iii) la señal a δ 27-28 ppm correspondiente a puentes de metileno; (iv) la señal a δ 57 ppm indicando la presencia de puentes $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$; (v) la señal a δ 61-65 ppm correspondiente a los grupos metilol del anillo; (vi) las señales a δ 27 ppm y a δ 158 ppm correspondientes a la urea.

Tabla 3.1. Desplazamientos químicos más comunes asignados a la resina furánica en sus espectros de ^1H NMR y de ^{13}C NMR.

R: $-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$

Origen de la banda	δ (ppm) - ^1H	δ (ppm) - ^{13}C
Acetona-d6	2	30
-OH	3,7/5,2	
-CH ₂ -	3,8-4	27-28
H ₂ O	3-3,4	
-CH ₂ -OH	4,39-4,56	61-65
-CH ₂ -O-CH ₂ -	4,4-4,5	57
ramificación CH / ramificación CH ₂	4,6-4,7/3,7-3,79	69/63
H3/C3 // H3'/H4' // C3'/C4'	5,9-6,2	106-108,5
H4/C4	6,2-6,4	110-111
H5/C5	7,4-7,6	141-142
C2		152
C2'/C5'		150-151,5;154-156
Otros protones alifáticos	1,5-2,9	
Urea	2,7/6	27/158

El comportamiento observado en los espectros NMR de la resina furánica (tanto en el ^1H NMR como en el ^{13}C NMR) está en concordancia con el observado en estudios sobre la polimerización del alcohol furfurílico [30,32,33,37,38,47,125,126].

3.1.3. Métodos espectroscópicos de correlación heteronuclear

El análisis de los experimentos 2D HMBC (Figura 3.4) y HSQC (Figura 3.5) permite asignar de modo indirecto los desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno y carbono, así como resolver mejor aquellas señales solapadas.

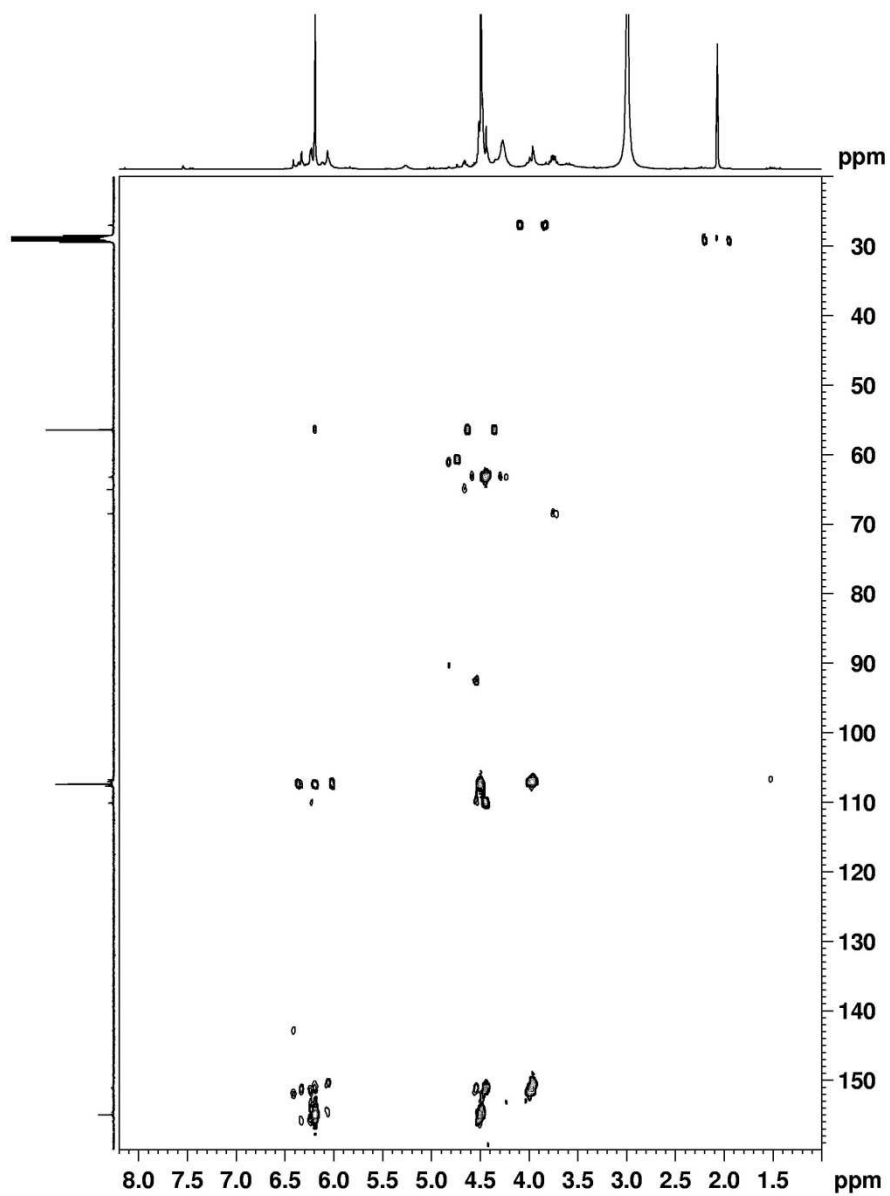


Figura 3.4. Diagrama de HMBC de la resina furánica.

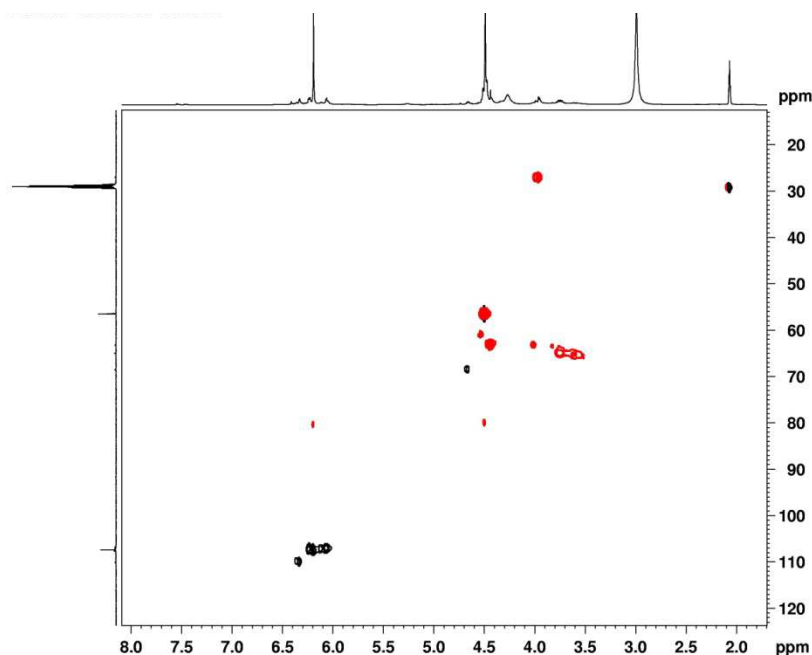


Figura 3.5. Diagrama de HSQC de la resina furánica.

El espectro de $^1\text{H-NMR}$ muestra señales en la región 5,9-6,5 ppm que se asignan a los protones en las posiciones 3 y 4 del anillo furánico. A δ 6,19 ppm aparece un singlete intenso que se asigna a los protones H3' y H4' del anillo de furánico, según se deduce del experimento HMBC (Figura 3.4). Asimismo, las señales que aparecen a δ 3,5-4,5 ppm se asignan a los grupos $-\text{CH}_2-$. En concreto, el singlete intenso que aparece a δ 4,4-4,5 ppm se asigna al grupo metileno de los grupos $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, mientras que la señal compleja a δ 3,80-4 ppm se debe a los grupos $-\text{CH}_2-$.

Por otro lado, se pueden asignar las señales de los carbonos protonados C3 y C4 del anillo furánico que aparecen entre 105-111 ppm, siendo mayoritaria la señal a δ 107,3 ppm que se asigna a los carbonos de los anillos C3 y C4 con puentes $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Los carbonos cuaternarios en las posiciones 2 y 5 de dicho anillo aparecen entre 150-152 ppm y 154-156 ppm, respectivamente. Estos experimentos también permiten asignar los carbonos de los grupos $-\text{CH}_2-$, que de los grupos $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ aparecen a δ 57 ppm mientras que el carbono del grupo metileno $-\text{CH}_2-$ aparece a δ 27-28 ppm.

Además de las señales mayoritarias, en el experimento HSQC (Figura 3.5) se observan también dos señales a $\delta h/\delta c$ 4,6-4,7/68-69 y 3,7-3,79/63 ppm que corresponden respectivamente a un grupo CH y un grupo CH_2 y que correlacionan entre sí en el experimento HMBC (Figura 3.4). Este resultado parece indicar cierto grado de ramificación en la secuencia al identificar la estructura $-\text{CH}-\text{CH}_2-$.

Los resultados son compatibles con una mezcla de secuencias siendo mayoritaria la que presenta estructura con puente éter $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ entre anillos furánicos y minoritaria la correspondiente a puentes metileno $-\text{CH}_2-$ entre anillos. Hay indicios de ramificación.

3.1.4. Termogravimetría

En la Figura 3.6 se pueden observar las curvas termogravimétricas obtenidas para la resina furánica sin catalizar y la resina furánica catalizada:

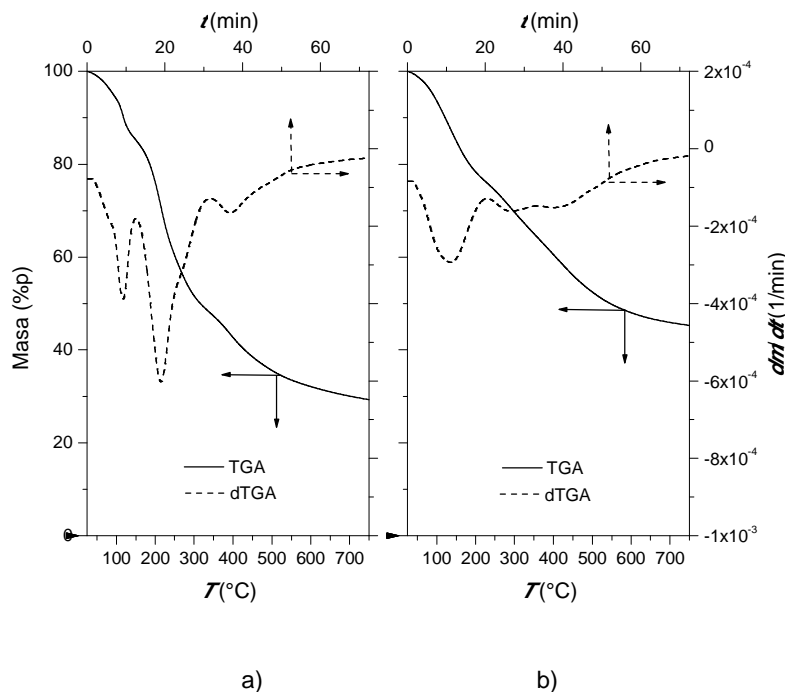


Figura 3.6. Curvas termogravimétricas de la resina furánica: a) resina sin catalizar, b) resina catalizada.

En la Figura 3.6(a) se puede observar la pérdida de masa en función de la temperatura de la resina furánica, donde se diferencian varias etapas de degradación. La resina contiene un 15% de H_2O en la formulación inicial (la cantidad o porcentaje que se evapora a 100 °C, en concordancia con los datos suministrados por el fabricante de la resina). La segunda etapa a 200 °C implica la escisión de los enlaces químicos más débiles [122,127]. Se aprecia una disminución de la masa de un 30-35% debida a la descomposición de oligómeros y la formación de NH_3 , CO_2 , formaldehído $CHOH$, ácido acético $C_2H_4O_2$, etc. Este hecho se ha comprobado analizando los gases producidos de 25 °C a 225 °C mediante el FTIR (Figura 3.7). Además, en la Figura 3.6(a) se aprecian otras dos etapas a 280 °C (con forma de hombro) y a 400 °C. A partir de 400 °C la pérdida de masa disminuye gradualmente, hasta que al final del ensayo (800 °C) la pérdida de masa total es aproximadamente el 70%.

Por otro lado, se puede observar como al añadir el catalizador (Figura 3.7(b)), además del agua que contiene la propia resina, se libera otro 9% debido a los compuestos volátiles generados en la reacción de condensación [9,48]. Se observa también que la descomposición de los oligómeros a 200 °C es inferior al 10%. Este hecho se debe a que al haber añadido catalizador se lleva a cabo la polimerización, quedando una cantidad de oligómeros libres menor que en el caso de la resina sin catalizar. Dicha polimerización favorece la formación de una red covalente cuyos enlaces no se rompen a dicha temperatura. A partir de 400 °C la pérdida de masa disminuye gradualmente, hasta que al final del ensayo (800 °C) la pérdida de masa total es aproximadamente del 55%.

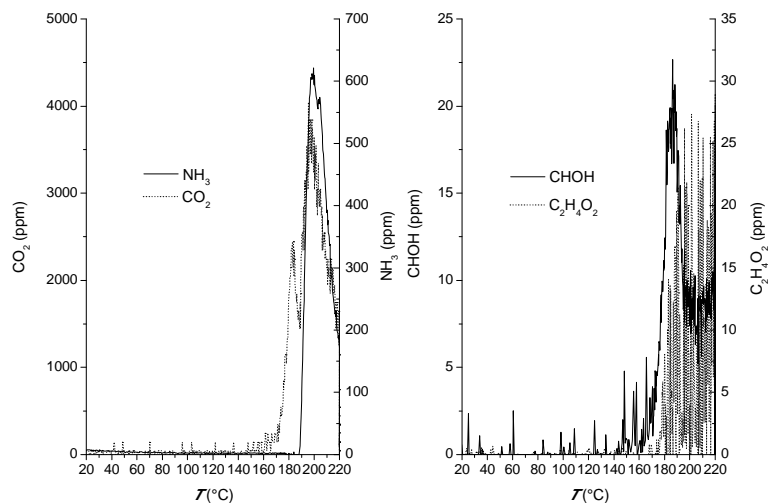


Figura 3.7. Gases cuantificados mediante el FTIR en la descomposición a 200 °C de la resina furánica sin catalizar.

3.1.5. Cromatografía de permeación en gel

En la Tabla 3.2 y la Figura 3.8 se muestran el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de la resina furánica estudiada:

Tabla 3.2. Peso molecular de la resina furánica.

M_n (Da)	M_w (Da)	PDI (M_w/M_n)
139	324	2,33

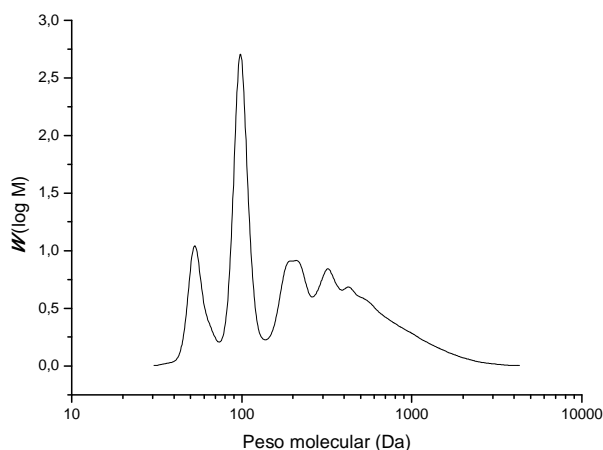


Figura 3.8. Curva de la distribución de pesos moleculares de la resina furánica.

El estudio del peso molecular muestra que la resina contiene un grado de polimerización inicial de hasta 4 anillos furánicos. Es posible que dicho grado de polimerización sea incluso mayor, pero no ha sido posible detectar ningún pico claro (con la suficiente precisión) de peso

molecular superior a 500 Da. Por otro lado, la resina contiene una sustancia de peso molecular de 50-60 Da, que se puede atribuir a la urea.

3.1.6. Análisis elemental

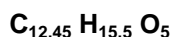
En la Tabla 3.3 se pueden observar los porcentajes de los elementos constituyentes de la resina furánica obtenidos mediante el análisis elemental.

Tabla 3.3. Porcentajes de C, H, N y O presentes en la resina furánica.

Elemento	C	H	N	O
Datos analíticos (%)	49,487	7,111	2,568	40,834

Un dato destacable del análisis elemental es el contenido en nitrógeno. Como se ha podido observar mediante el FTIR (señales de la amida), el NMR (señales de la urea) y la TGA (formación de amoniaco y CO₂), es probable que la resina contenga urea que ha sido añadida con el objetivo de disminuir el contenido en alcohol monofurfurílico.

De esta forma, teniendo en cuenta el contenido en agua de la resina y que la señal de nitrógeno proviene de la urea, la relación real media de la resina es:



La gran cantidad de combinaciones posibles, imposibilita el cálculo exacto de la relación real. A pesar de ello, la relación real calculada es muy similar a las relaciones teóricas para estructuras de 2-4 anillos furánicos (C₁₂ H₁₄ O₅, C_{13,75} H₁₅ O₅, C_{12,8} H_{14,2} O₅, etc.).

Por otro lado, los resultados obtenidos mediante el análisis elemental revelan la no existencia del hidrógeno terminal y la presencia de puentes de éter-dimetilo en la estructura de la resina. La existencia del hidrógeno terminal y la presencia únicamente de puentes de metilo provocarían un aumento en la proporción del carbono frente al hidrógeno y el oxígeno, que modificaría sustancialmente la relación.

3.2. ESTUDIO CINÉTICO

Durante el proceso de reticulación de la resina furánica tienen lugar una serie de complejos cambios químicos y físicos cuando el material evoluciona desde un líquido viscoso hasta un sólido rígido. Por ello, tanto desde un punto de vista industrial como para obtener información sobre las microestructuras de las resinas termoestables, es necesario conocer las características de este tipo de resinas. El análisis cinético es importante tanto para lograr una mejor comprensión de la relación estructura-propiedad como para optimizar las condiciones de procesado (desarrollo y optimización de los ciclos de curado). Los modelos cinéticos de curado se pueden utilizar para simular el proceso de curado, y de esta manera poder reducir al mínimo el tiempo de ciclo [49].

A la hora de diseñar una formulación para la fabricación de productos finales, es necesario conocer con detalle la cinética de curado y escoger un sistema adecuado para el proceso de transformación industrial de la pieza final. Para la identificación de los fenómenos característicos del proceso, es decir, relajaciones y fenómenos asociados a la química de reacción, se ha llevado a cabo el estudio del proceso de curado mediante calorimetría diferencial de barrido.

Se han estudiado los mecanismos de reacción y curado, y se han modelizado los parámetros cinéticos de la polimerización de la resina furánica mediante métodos calorimétricos comparando diferentes métodos teóricos.

Como se ha comentado anteriormente, los métodos cinéticos del curado se basan en el empleo de métodos fenomenológicos deducidos a partir de las técnicas de análisis térmico desarrolladas. El interés de estudiar la cinética del proceso radica en la posibilidad de analizar los cambios entálpicos y de cuantificar sus diferencias, en el caso de que existan, para las formulaciones ensayadas, además de poder optimizar el tiempo y la temperatura de curado de la resina. El conocimiento de estos parámetros es fundamental para procesar la aplicación final de la resina formulada. En esta fase, se han propuesto mecanismos de reacción en base a los resultados, lo que ha supuesto una etapa especialmente compleja en dicho trabajo.

Con el objetivo de realizar el estudio cinético mediante el DSC, y así estudiar y modelizar los parámetros cinéticos de la polimerización de la resina furánica, se han planteado un conjunto de experimentos en los cuales se ha tenido en cuenta la variación de la cantidad de catalizador (Tabla 3.4):

Tabla 3.4. Conjunto de experimentos llevados a cabo para la realización del estudio cinético de la resina furánica.

Variable	Valor
Catalizador (%p)	4, 6, 8, 10
Velocidad de calentamiento (°C/min)	2, 4, 6, 8, 10

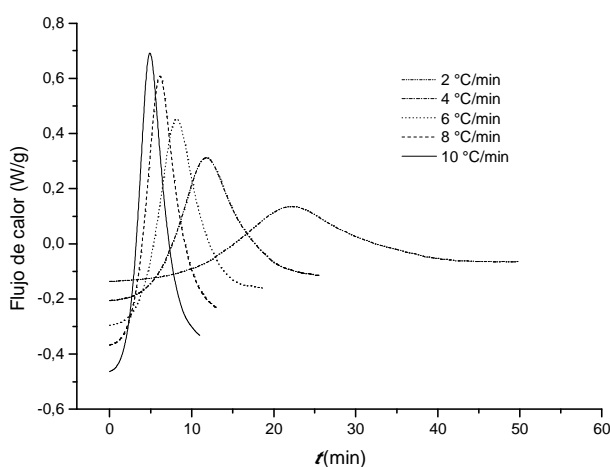
Para cada % de catalizador se han realizado ensayos mediante el DSC a diferentes velocidades de calentamiento (modo dinámico). Posteriormente los resultados obtenidos en estos ensayos se han estudiado mediante el método isoconversional avanzado de Vyazovkin y empleando el programa AMFK (*advanced model free kinetics*) desarrollado por Mettler. Finalmente, se han planteado otros métodos cinéticos (anteriormente citados), y se han analizado y comparado todos ellos.

3.2.1. Ensayos calorimétricos

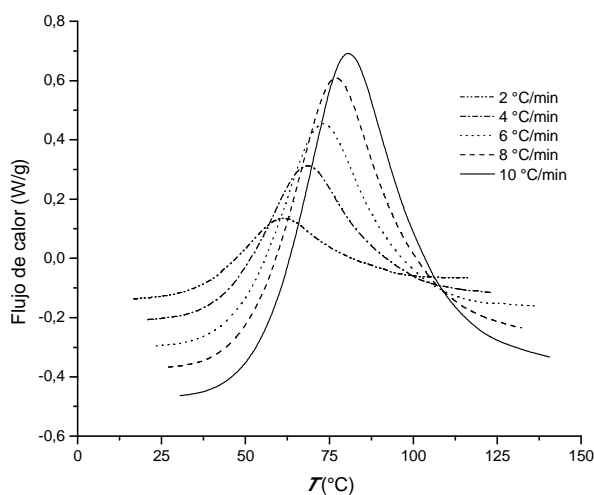
En la Figura 3.9 se muestran, para el caso de 4 % de catalizador, los termogramas obtenidos para las diferentes velocidades de calentamiento mediante un análisis convencional de DSC.

Los termogramas de la Figura 3.9(a), que muestran el cambio del flujo de calor con respecto al tiempo, se han utilizado para el cálculo del calor de reacción de curado mediante el método de integración. Para ello es necesaria la línea base bajo cada pico de la curva de flujo de calor. Dos son las líneas base comúnmente utilizadas: línea recta y sigmoidea. En este estudio se ha utilizado la línea base recta, la cual se basa en el supuesto de que la capacidad calorífica cambia linealmente con respecto a la temperatura, para integrar el pico de flujo de calor respecto al tiempo y así obtener el calor de reacción.

La Figura 3.9(b) muestra el cambio del flujo de calor con respecto a la temperatura. Como se puede observar se aprecia un pico exotérmico que corresponde al proceso de reticulación del sistema, tanto más pronunciado cuanto mayor es la velocidad de calentamiento. Este hecho es debido a que a velocidades de calentamiento más rápidas la reacción transcurre en un tiempo más reducido. Además, puede observarse como a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, el pico se desplaza a temperaturas mayores, es decir, la temperatura del pico exotérmico aumenta con el incremento de la velocidad de calentamiento.



a)



b)

Figura 3.9. Curvas calorimétricas de la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) flujo de calor vs. tiempo, b) flujo de calor vs. temperatura.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de las temperaturas asociadas a los picos observados para cada velocidad de calentamiento y el valor de la entalpía de reacción correspondiente al proceso de reticulación, para 4 % de catalizador.

Tabla 3.5. Temperaturas de pico y entalpía media de reacción obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

β (°C/min)	T_p (°C)	$\Delta\bar{H}_0$ (J/g)
2	61,30	
4	68,64	
6	73,15	237,5 ± 11,0
8	76,86	
10	80,33	

3.2.2. Método isoconversional avanzado de Vyazovkin

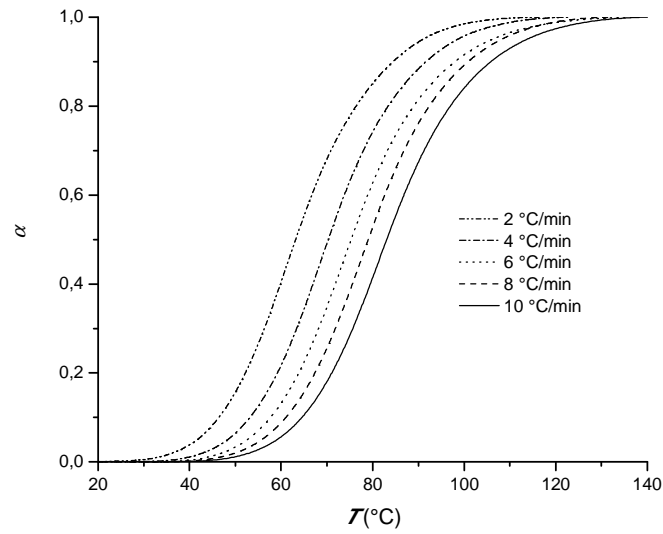
Como ya se ha indicado, la utilización de métodos isoconversionales, en los que se basa el método avanzado de Vyazovkin, permite determinar la energía de activación del proceso y su evolución con la conversión. Estos métodos son muy útiles para la determinación de cambios en el mecanismo de reacción en función de la conversión. Asimismo, son capaces de aportar información cinética en sistemas que no son fáciles de estudiar mediante otras técnicas, incluyendo aquellos que implican múltiples reacciones, líneas base irresolubles o residuos de disolventes.

El método utilizado implica la estimación de la energía de activación a partir de la relación que existe entre las velocidades de calentamiento y las temperaturas para alcanzar una conversión constante, requiriéndose un mínimo de tres velocidades de calentamiento diferentes para su aplicación, si bien nuevos métodos computacionales permiten incluso combinar experimentos dinámicos e isoterms.

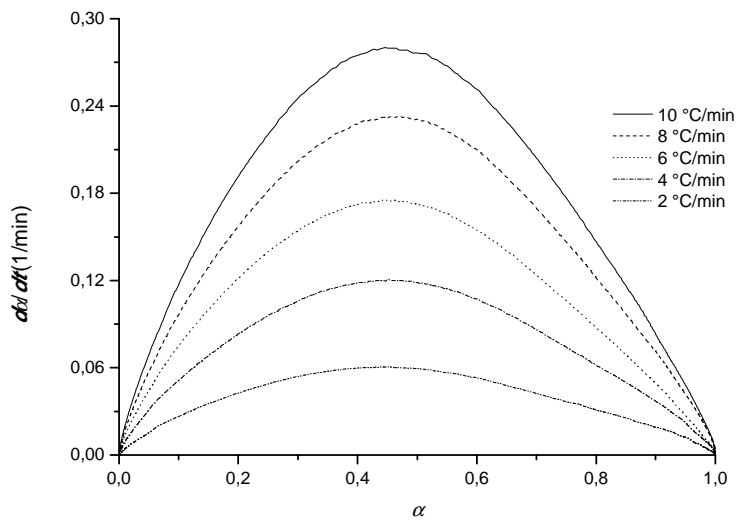
La utilización del método avanzado de Vyazovkin presupone que el mecanismo de reacción no cambia con la velocidad de calentamiento, sino con la conversión. Así, el material puede vitrificar durante el proceso de reticulación, pasando del estado líquido al vítreo. En consecuencia, la cinética de reacción cambiará, pasando de estar controlada químicamente (en el estado líquido) a estar controlada por la difusión (en el estado vítreo).

Para la determinación de la energía de activación se han utilizado las curvas de DSC dinámicas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, mostradas en la Figura 3.10.

En la Figura 3.10(a) se muestran las curvas de conversión determinadas a partir de las curvas dinámicas para 4 % de catalizador. Puede observarse que para una misma temperatura de curado, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, la conversión α alcanzada es menor. En la Figura 3.10(b) se muestran las curvas de velocidad de curado respecto a la conversión para la utilización de 4 % de catalizador. Se puede observar que para una misma conversión, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento también aumenta la velocidad de reacción. Este hecho es debido a que a velocidades de calentamiento más rápidas la reacción transcurre en un tiempo más reducido.



a)



b)

Figura 3.10. Curvas de conversión obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) conversión vs. temperatura, b) velocidad de curado vs. conversión.

Usando el software STARe de Mettler basado en el método avanzado de Vyazovkin se ha determinado la variación de la energía de activación del proceso con la conversión, tal y como se muestra en la Figura 3.11.

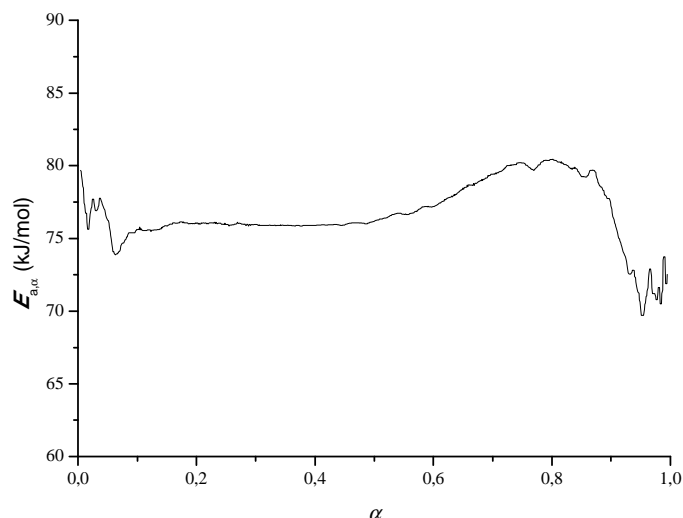


Figura 3.11. Curva de energía de activación vs. conversión de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

De acuerdo a la variación de la energía de activación con la conversión mostrada en la Figura 3.11, puede deducirse que la polimerización no isotérmica catalizada de la resina furánica se desarrolla en base a múltiples etapas cinéticas expresadas por los diferentes valores de energía de activación aparentes.

La disminución de la E_a durante las etapas iniciales del curado podría ser debida a una etapa autocatalítica controlante que corresponde con la formación de las especies activas de la primera etapa de condensación [69,128]. Bajo condiciones ácidas, las reacciones de entrecruzado comienzan con la formación de los centros activos de iones carbenio (o *furyl carbenium*) capaces de reaccionar con el monómero [41]. Estos centros activos se regeneran en cada etapa permitiendo que la reacción continúe. Cuando se han formado suficientes centros activos, las reacciones de condensación comienzan a ser predominantes.

A lo largo de las conversiones de 0,1-0,5 los valores de E_a se mantienen prácticamente constantes, con un valor medio de $75,81 \pm 0,02$ kJ/mol, sugiriendo que una única reacción predomina en esta etapa. La policondensación del FA comienza con la condensación lineal de grupos hidroximetilo en un anillo furánico y la formación de puentes de metileno/dimetiléter entre los anillos. En esta etapa se forman los oligómeros lineales. En concordancia con estudios anteriores [41,49,68], las reacciones de condensación de grupos hidroximetilo en puentes metileno/dimetiléter para sistemas furánicos aportan valores de E_a del orden de 60-85 kJ/mol. La energía de activación obtenida en este trabajo es también muy similar.

De $\alpha = 0,5-0,85$ la energía de activación aumenta desde los 75 kJ/mol hasta valores de 81 kJ/mol. Esto puede ser debido a la contribución de cicloadiciones de Diels-Alder y ramificaciones de los oligómeros formados en la etapa anterior. En el estado de gel, las cadenas formadas en etapas anteriores, se entrecruzan y ramifican entre sí mediante las reacciones de cicloadición conduciendo a materiales reticulados tridimensionales.

Las cinéticas de las cicloadiciones Diels-Alder han sido estudiadas por diversos autores y las energías de activación obtenidas para cicloadiciones entre anillos furánicos (dieno) de una molécula oligomérica y secuencias dihidrofuránicas conjugadas (dienófilo) de otro oligómero han sido de 70-100 kJ/mol [41,49,68]. Estos valores están en concordancia con los obtenidos

en este estudio, y por lo tanto, este cambio en la velocidad de reacción a $\alpha = 0,5$ podría atribuirse a la cicloadición [4+2] entre el dieno furánico y el dienófilo dihidrofuránico [41].

Por otra parte, hay que mencionar que a este grado de conversión el material se oscurece debido a la formación de las secuencias conjugadas, por lo que el aumento de la energía de activación puede ser debido a diferentes reacciones que tienen lugar en paralelo [129].

Para $\alpha > 0,85$, tras alcanzar un máximo, la E_a comienza a disminuir debido a la vitrificación. Las moléculas de monómero se congelan en sus posiciones del estado vítreo que resulta en un virtual cese de la reacción. La reacción de curado en el estado vítreo pasa a ser controlada por la difusión de las pequeñas y no reactivas moléculas todavía presentes en el medio y las reacciones químicas disminuyen considerablemente [128,129]. Esto significa que la vitrificación causa una importante disminución en la movilidad molecular que conduce a una disminución de la energía de activación efectiva a medida que avanza la reacción [41].

Para comprobar que el método teórico avanzado de Vyazovkin se ajusta bien a las curvas, se han simulado mediante el software STARe de Mettler y se han comparado con las obtenidas mediante la experimentación. En la Figura 3.12 podemos observar el buen ajuste obtenido (coeficiente de determinación $R^2 = 0,995 \pm 0,005$):

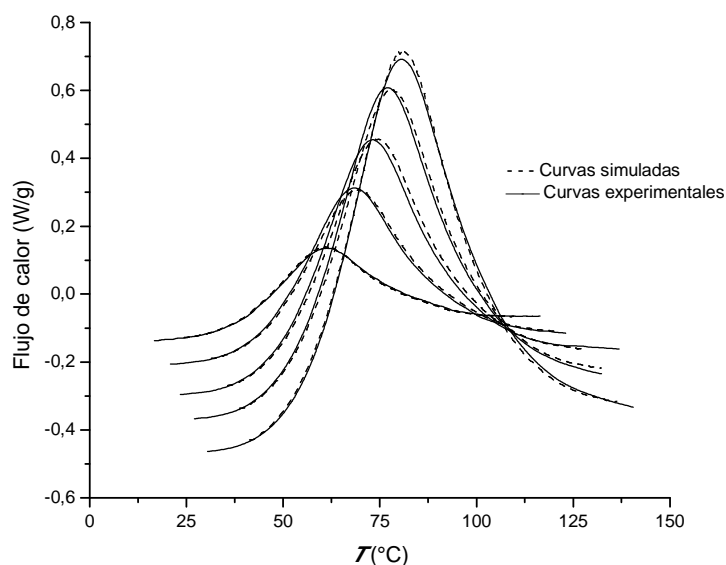


Figura 3.12. Curvas calorimétricas experimentales y simuladas de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

Algunos autores utilizan para ajustar la ecuación de orden n el tramo en el que la E_a varía poco, si bien no deja de ser una aproximación. En el trabajo realizado, en lugar de tratar de ajustar una ecuación cinética aproximada, ha parecido más útil aportar directamente las curvas de conversión frente al tiempo para cada velocidad de calentamiento (Figura 3.13) y para diferentes temperaturas (Figura 3.14), y las curvas isoconversionales, para diferentes tiempos y temperaturas (Figura 3.15) de tal forma que se puede conocer en cada instante en que grado de conversión se encuentra el sistema analizado. En el proceso de curado, la velocidad de curado no es solo función del grado de curado (conversión), sino también de la temperatura. A diferentes velocidades de calentamiento el proceso de curado tiene lugar a diferentes rangos de temperatura.

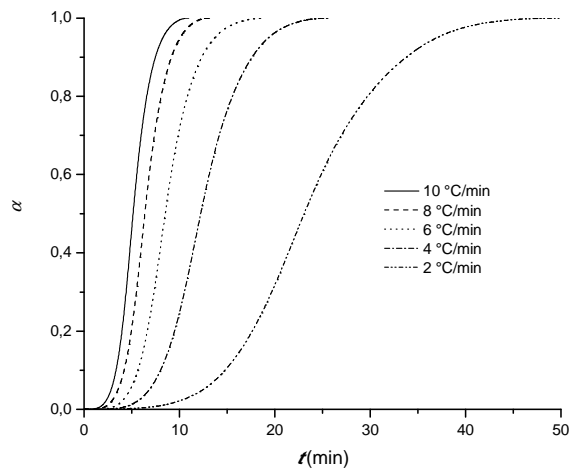


Figura 3.13. Curvas conversión vs. tiempo a diferentes velocidades de calentamiento de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

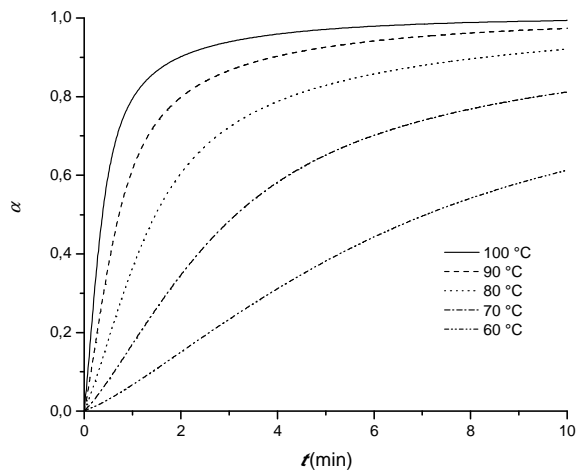


Figura 3.14. Curva de conversión vs. tiempo a diferentes temperaturas de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

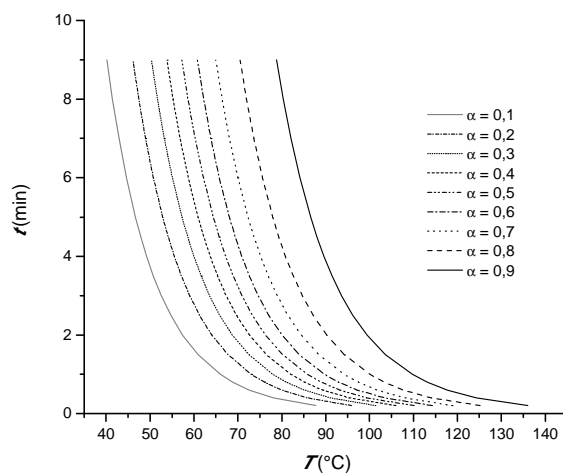


Figura 3.15. Curvas isoconversionales de la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

3.2.2.1. Efecto del catalizador

Una vez estudiado y analizado cada experimento mediante la calorimetría diferencial de barrido con el método avanzado de Vyazovkin, se ha realizado una comparación entre todos ellos con el fin de analizar el efecto del catalizador en el curado. En la Tabla 3.6 se resumen los datos obtenidos:

Tabla 3.6. Temperaturas de pico y entalpías medias de reacción obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica empleando 4%, 6%, 8% y 10% de catalizador.

Catalizador (%p)	ΔH_0 (J/g)	T_p (°C)				
		2 °C/min	4 °C/min	6 °C/min	8 °C/min	10 °C/min
4	237,5 ± 11,0	61,30	68,64	73,15	76,86	80,33
6	236,1 ± 6,2	55,70	63,27	67,95	72,01	75,20
8	227,1 ± 14,1	51,41	59,67	63,97	67,91	71,79
10	223,9 ± 11,5	49,25	55,92	61,00	65,03	67,99

Los valores de las entalpías calculados para la reacción de la resina furánica son comparables con los obtenidos en estudios previos (197-252 J/g) [49], aunque muy inferiores a los logrados para el alcohol monofurfurílico (593-709 J/g) [41]. Esta diferencia puede explicarse por el mayor grado de polimerización de la resina con respecto al monómero, lo que conduce a la necesidad de un calor de curado más bajo para polimerizar completamente. Por otro lado, cabe destacar que los valores de la entalpía disminuyen ligeramente con el aumento de catalizador. Este hecho puede justificarse debido a que una mayor cantidad de centros activos al inicio de la reacción disminuye con más rapidez la capacidad de movimiento de la cadena del polímero pudiendo quedar algunos puntos activos sin reaccionar al final de la polimerización.

Además, el aumento de la cantidad de catalizador implica una reducción de las temperaturas de pico. Sin embargo, esta reducción es ligeramente más significativa cuando se aumenta la cantidad de catalizador de 4% a 6% (5-7 °C), que cuando se aumenta de 6% a 8% o de 8% a 10% (2-4 °C).

En la Figura 3.16 se comparan para una velocidad de curado (4 °C/min) las curvas calorimétricas obtenidas. Se puede observar el efecto del catalizador, ya que los picos de curado de las mezclas con mayor porcentaje de catalizador están más desplazadas a la izquierda, es decir, a menores temperaturas (el curado es más rápido) [49]. Al añadir mayor porcentaje de catalizador, la tasa de creación de centros activos es mayor, y por lo tanto, la velocidad de reacción es mayor. Por ello, el pico máximo de los termogramas tiende a estar más desplazado a la izquierda a temperaturas más bajas.

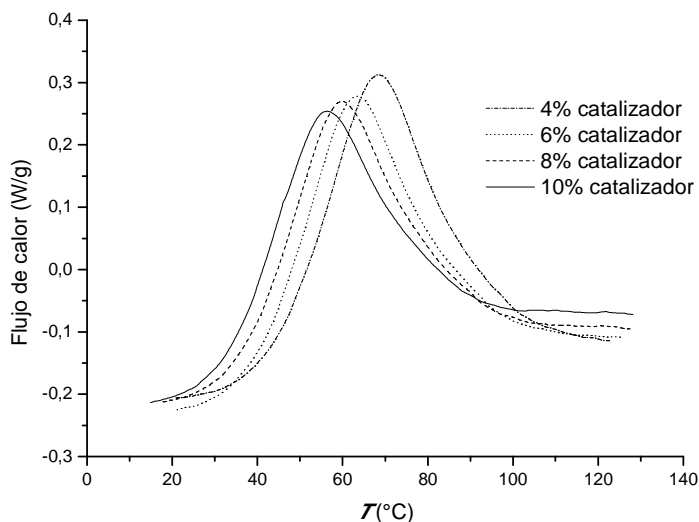


Figura 3.16. Curvas calorimétricas obtenidas a partir de los termogramas DSC de la resina furánica a 4 °C/min y empleando 4%, 6%, 8% y 10% de catalizador.

En la Figura 3.17 se comparan las curvas de la energía de activación obtenidas para diferentes porcentajes de catalizador. Se puede observar como el comportamiento es similar en todos los casos, aunque con pequeñas variaciones [49]. La energía de activación de la etapa inicial ($\alpha < 0,5$) es menor cuanto mayor es el porcentaje de catalizador. Esto es debido a que al añadir mayor porcentaje de catalizador, la tasa de creación de centros activos es mayor, y por lo tanto la energía necesaria para lograr esta reacción es menor. Posteriormente, la energía de activación comienza a ascender debido a que se dan reacciones competitivas en paralelo [68,78]. Con el aumento del porcentaje de catalizador, el cambio (aumento) de la energía de activación se da a menores conversiones. Este comportamiento es lógico, ya que con mayor cantidad de catalizador se logran antes los complejos activos necesarios para comenzar las reacciones de polimerización.

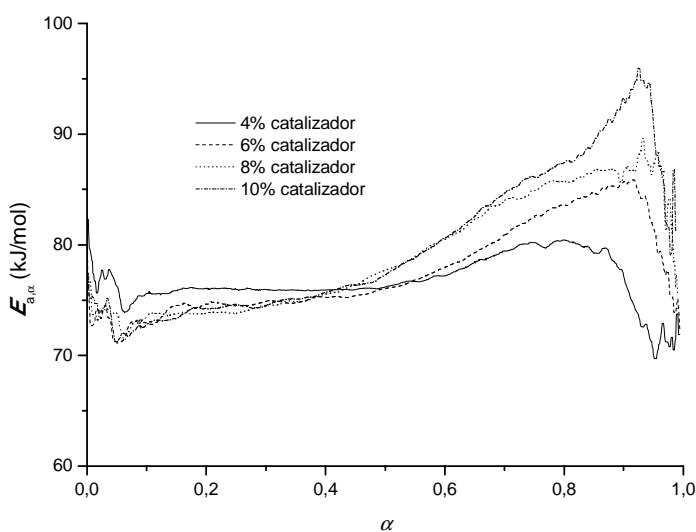


Figura 3.17. Curvas de energía de activación vs. conversión de la resina furánica empleando 4%, 6%, 8% y 10% de catalizador.

A la hora de elegir el porcentaje de catalizador empleado en el procesado de los materiales compuestos furánicos, los criterios a tener en cuenta han sido el calor de reacción o entalpía media (es preferible el mayor grado de curado) y la velocidad de curado (no puede ser rápida ya que no es manipulable, y tampoco lenta por la aplicabilidad industrial). Por lo tanto, sobre la base de un criterio tanto cinético como funcional, y teniendo en cuenta estos parámetros, se ha optado por emplear 6% de catalizador en el procesado de los laminados. Sin embargo, hay que mencionar que para la realización del estudio del curado por microondas de la resina furánica, se ha empleado 4% de catalizador ya que a mayores cantidades se generaba una espumación violenta de la resina y tiempos de curado excesivamente cortos.

3.2.3. Estudio de los métodos cinéticos dinámicos

En este apartado se han comparado diferentes metodologías cinéticas con el objetivo de establecer los métodos que mejor se adaptan a la caracterización de la resina furánica empleada.

En la Tabla 3.7 se muestran los diferentes métodos cinéticos estudiados y sus respectivas ecuaciones linealizadas (apartado 1.2.5):

Tabla 3.7. Métodos utilizados en el estudio cinético de la resina furánica y sus respectivas ecuaciones linealizadas.

Tipo de Método	Método	Ecuación linealizada
Isoconversional diferencial	Friedman (1.11)	$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln(A_{\alpha} f(\alpha)) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$
Isoconversional integral	Ozawa-Flynn-Wall (1.13)	$\ln \beta_i = \ln \left(\frac{AE_{a,\alpha}}{Rg(\alpha)} \right) - 5,330 - 1,052 \left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \right)$
	Kissinger-Akahira-Sunose (1.14)	$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_{a,\alpha}g(\alpha)} \right) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$
Model-fitting	Coats-Redfern (1.17)	$\ln \left[\frac{g_k(\alpha)}{T_{\alpha,i}^2} \right] = \ln \left[\frac{A_k R}{\beta_i E_{a,k}} \right] - \frac{E_{a,k}}{RT_{\alpha,i}}$
	Efecto de compensación (1.18)	$\ln A_i = a^* + \beta^* E_{a,i}$
No isoconversional	Kissinger (1.20)	$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{p,i}^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha_p)} \right) - \frac{E_a}{RT_{p,i}}$
	Ozawa (1.21)	$\log \beta_i = \log \left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha_p)} \right) - 2,315 - \frac{0,4567E_a}{RT_{p,i}}$

3.2.3.1. Métodos isoconversionales

Si se representan las ecuaciones (1.11), (1.13) y (1.14) correspondientes a los tres métodos isoconversionales, se obtiene la energía de activación en función de la conversión de la resina furánica (empleando 4% de catalizador).

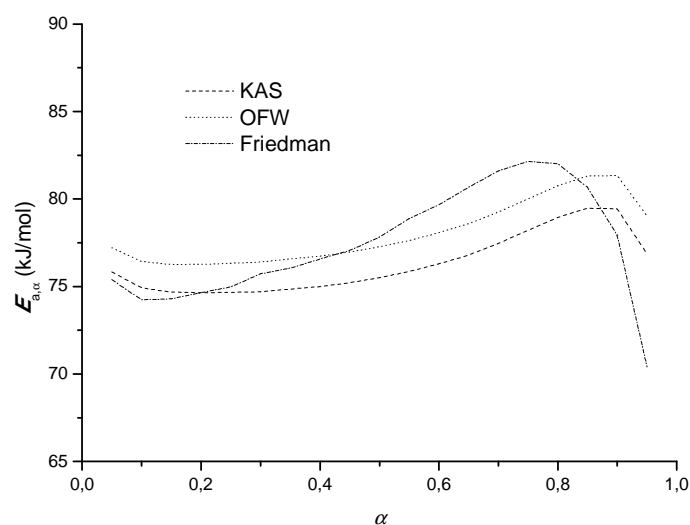


Figura 3.18. Energía de activación en función de la conversión de la resina furánica empleando 4% de catalizador, calculada a partir de los métodos isoconversionales.

Los resultados de los tres métodos siguen tendencias similares (KAS $R^2 = 0,991 \pm 0,003$, OFW $R^2 = 0,992 \pm 0,002$ y Friedman $R^2 = 0,987 \pm 0,009$). En general, la energía de activación se mantiene prácticamente constante hasta conversiones del 40-50% ($\alpha = 0,4-0,5$), donde su valor aumenta a medida que avanza el proceso de curado.

3.2.3.2. Método de Coats-Redfern

En la Tabla 3.8, se muestran las energías de activación y los logaritmos neperianos del factor pre-exponencial obtenidos para cada función $g(\alpha)$ (Tabla 1.2) calculados a partir de la ecuación (1.17), así como el coeficiente de regresión lineal de los respectivos ajustes.

Tabla 3.8. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del método Coats-Redfern para 4 % de catalizador.

Modelo	E_a (kJ/mol)	R^2	$\ln A$ (1/min)
D1	106,43	0,857	30,287
D2	118,54	0,890	34,127
D3	134,70	0,927	38,618
D4	123,82	0,904	34,583
D3-Jander	22,02	0,929	1,856
A2	33,78	0,944	5,591
A3	20,59	0,933	0,617
A4	13,99	0,918	-2,008
P2	22,26	0,805	0,984
P2/3	78,37	0,852	20,735
P3	12,90	0,755	-2,643
P4	8,23	0,687	-4,634
F0-R1	50,32	0,842	11,046
F1	73,36	0,973	19,802
n=2 F2	51,64	0,895	13,382
F2	107,76	0,998	32,610
F3	109,09	0,904	34,239
R2	60,47	0,902	14,239
R3	64,45	0,921	15,341

Se puede observar como las funciones de conversión basadas en los modelos F1 y F2 son las que mejor explican la cinética del curado de la resina ensayada ya que tienen un buen coeficiente de regresión y una energía de activación similar a la obtenida de forma isoconversional donde no se supone un modelo de reacción.

3.2.3.3. Método del efecto de compensación

Si se representa la ecuación (1.17) a cada velocidad de calentamiento y para todas las funciones integrales $g(\alpha)$, se obtienen pares de valores de $\ln A$ y E_a que están linealmente correlacionados entre sí. A partir de estos datos, y utilizando la relación de compensación de la ecuación (1.18), se calculan los parámetros de activación invariantes. Para ello, hay que representar $\ln A$ vs. E_a y así obtener α^* y β^* para cada velocidad de calentamiento.

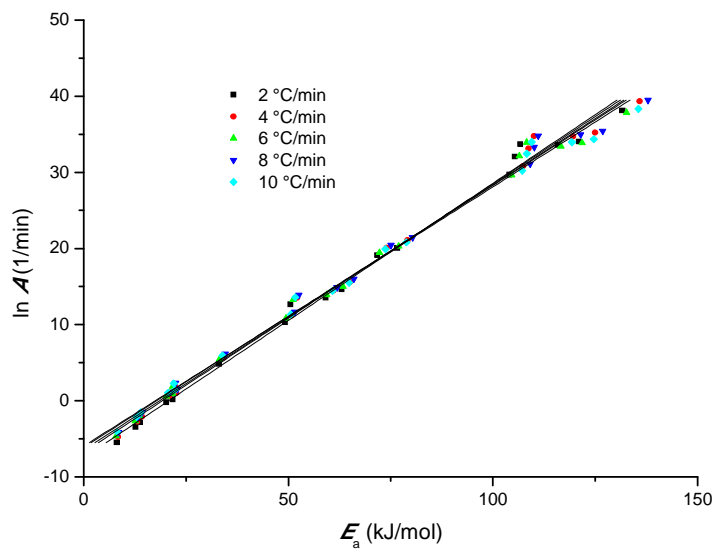


Figura 3.19. Método del efecto de compensación. Representación del $\ln A$ vs. E_a para cada velocidad de calentamiento y todos los $g(\alpha)$.

Si representamos α^* y β^* para cada velocidad de calentamiento, mediante la ecuación (1.19), se obtienen los parámetros cinéticos reales, E_a y $\ln A$.

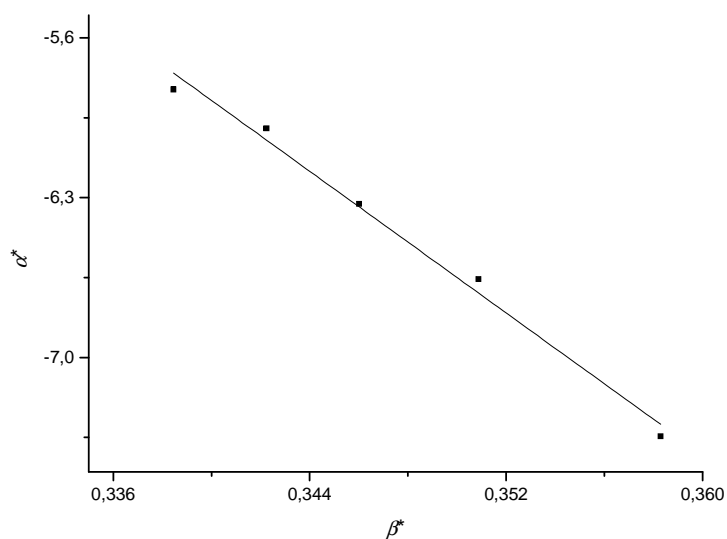


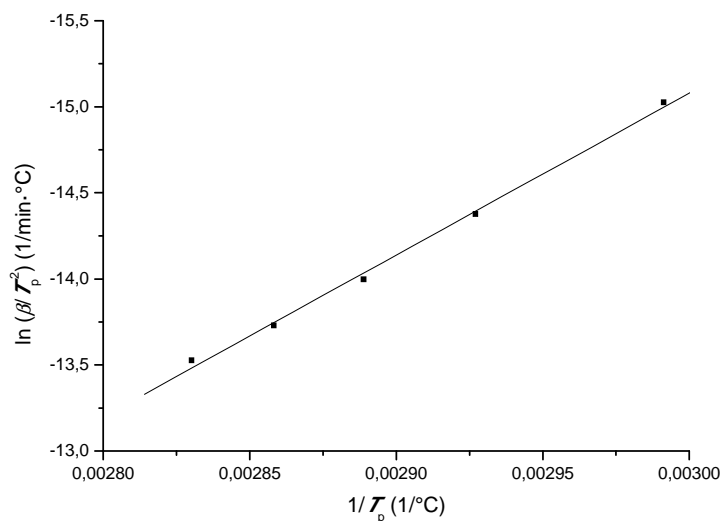
Figura 3.20. Método del efecto de compensación. Representación de α^* vs. β^* para cada velocidad de calentamiento.

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el método del efecto de compensación, empleando 4 % de catalizador.

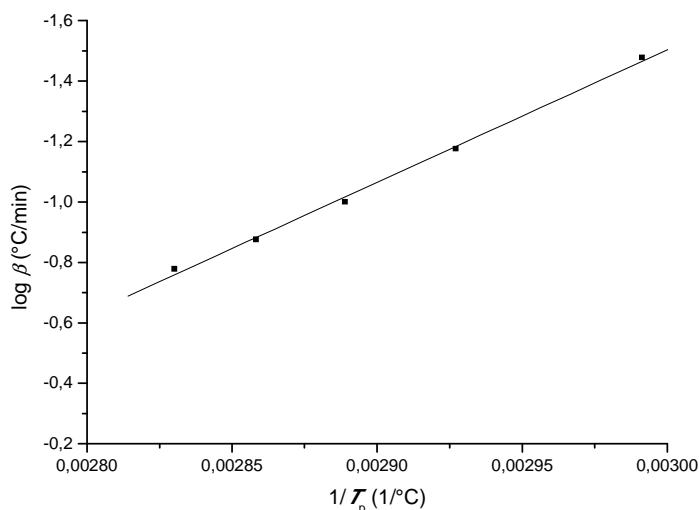
E_a (kJ/mol)	$\ln A$ (1/min)	R^2
77,59	20,507	0,9902

3.2.3.4. Métodos no isoconversionales

Los métodos de Kissinger y de Ozawa son dos de los métodos más empleados para determinar los parámetros cinéticos del curado de resinas en general. Están basados en la utilización de múltiples velocidades de calentamiento y la temperatura máxima de cada termograma. En la Figura 3.21 se representa el ajuste lineal de los métodos de Kissinger (ecuación (1.20)) y de Ozawa (ecuación (1.21)) para la resina furánica con 4 % de catalizador.



a)



b)

Figura 3.21. Aplicación de los métodos no isoconversionales para la obtención de los parámetros cinéticos de la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ (Kissinger), b) $\log \beta$ vs. $1/T_p$ (Ozawa).

El valor de la energía de activación obtenido con el método de Kissinger es de 78,24 kJ/mol, mientras que con el de Ozawa es de 79,83 kJ/mol. Los resultados obtenidos son del mismo orden de magnitud que los de estudios bibliográficos sobre resinas furánicas [49,68]. Los valores del logaritmo neperiano del factor pre-exponencial se muestran en la Tabla 3.10.

3.2.4. Resumen de los resultados

En la Tabla 3.10 y en las Figuras 3.22 y 3.23 se recoge un resumen de los parámetros cinéticos medios obtenidos (para la utilización de 4 % de catalizador) a partir de los diferentes métodos cinéticos estudiados en el presente trabajo. En el caso de los métodos de isoconversión se toma un valor medio de los resultados alcanzados. La idea es discriminar los modelos no válidos, si es el caso, entre los modelos cinéticos estudiados, y siempre respecto al método avanzado de Vyazovkin, que ha sido considerado el método más adecuado para las resinas furánicas [49,68] además de ajustarse correctamente a la reacción.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos obtenidos mediante los diferentes métodos estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

Método	E_a (kJ/mol)	$\ln A$ (1/min)
Vyazovkin	76,71 ± 2,17	-
Kissinger (F1)	78,24	21,749
Kissinger (F2)		22,052
Ozawa (F1)	79,83	22,439
Ozawa (F2)		22,742
Coats-Redfern (F1)	73,36 ± 1,37	19,802 ± 0,532
Coats-Redfern (F2)	107,76 ± 1,88	32,610 ± 0,578
KAS (F1)	76,28 ± 1,68	20,839 ± 0,566
KAS (F2)		21,361 ± 0,951
OFW (F1)	78,02 ± 1,78	21,595 ± 0,586
OFW (F2)		22,117 ± 0,982
Friedman (F1)	77,41 ± 3,18	21,238 ± 1,119
Friedman (F2)		22,164 ± 1,234
Efecto de compensación	77,59	20,507

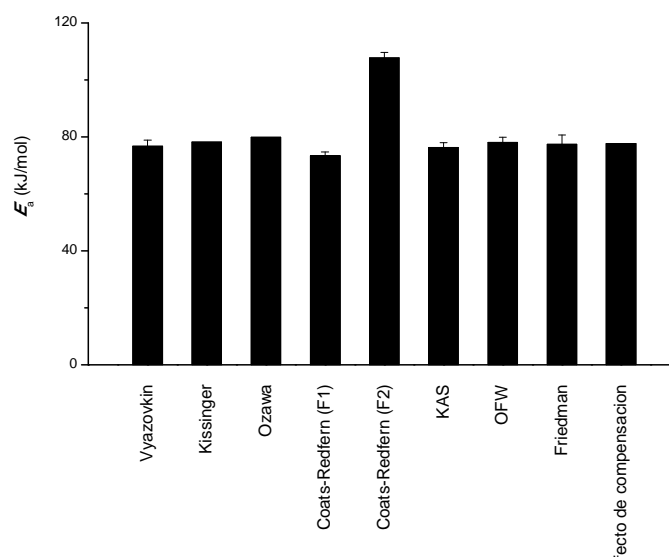


Figura 3.22. Energías de activación medias obtenidas mediante los diferentes métodos estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

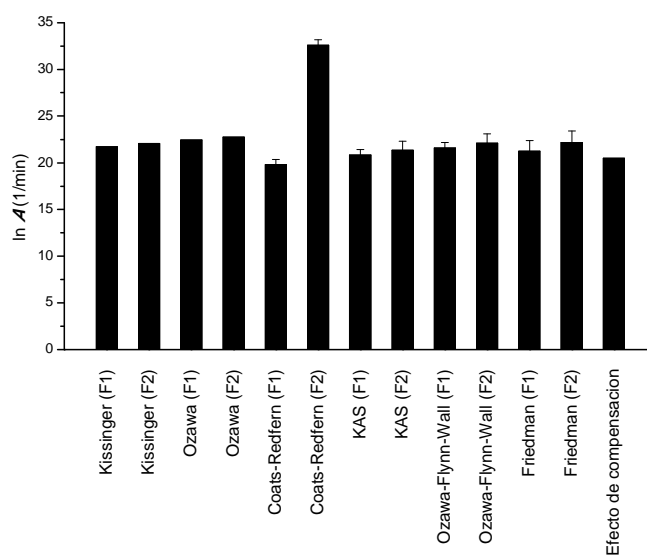


Figura 3.23. Logaritmos neperianos medios del factor pre-exponencial obtenidos mediante los diferentes métodos estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

Al analizar las energías de activación se puede observar cómo el método de Coats-Redfern (F2) presenta valores superiores a los demás métodos. Este resultado puede ser debido a que la función escogida no es la más adecuada (aunque presente una buena regresión). Los demás métodos presentan valores muy cercanos a los obtenidos mediante el método AMFK de Vyazovkin, que se ajusta correctamente a las reacciones estudiadas.

Si se comparan los resultados del ln A, se observa como los métodos que utilizan el modelo F2 muestran valores ligeramente superiores a los del modelo F1. Al igual que en el caso de la energía de activación, el método de Coats-Redfern (F2) presenta un valor muy superior.

En la Figura 3.24 se muestra la variación de la energía de activación con la conversión de los métodos de Vyazovkin, KAS, OFW y Friedman.

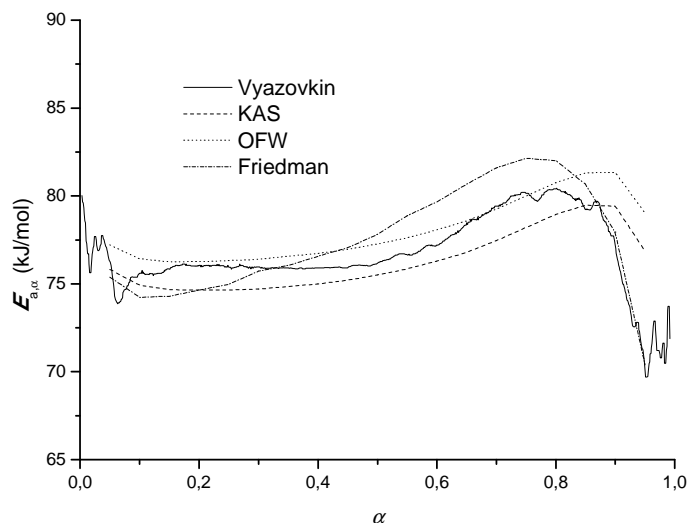


Figura 3.24. Variación de la energía de activación con la conversión obtenida mediante los diferentes métodos isoconversionales estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador.

Asumiendo que los modelos F1 y F2 son los que mejor se ajustan a la cinética del sistema, y por tanto son los que pueden representar más adecuadamente el proceso, en la Figura 3.25 se representan los valores del neperiano del factor pre-exponencial frente a la conversión de los métodos isoconversionales.

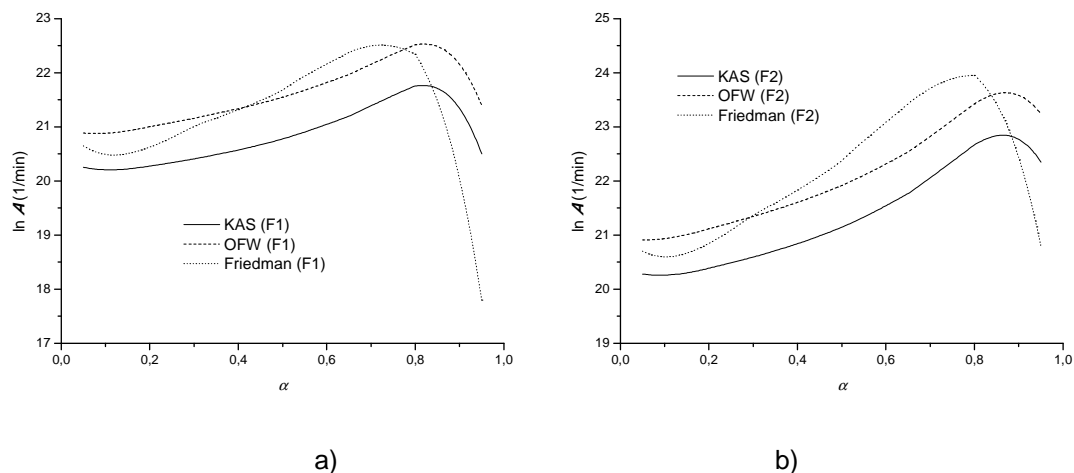


Figura 3.25. Variación del logaritmo neperiano del factor pre-exponencial con la conversión obtenida mediante los diferentes métodos isoconversionales estudiados, aplicables a la resina furánica empleando 4 % de catalizador: a) modelo F1, b) modelo F2.

Los resultados obtenidos con el método de Friedman difieren ligeramente de los obtenidos con los métodos de Ozawa-Flynn-Wall y de Kissinger-Akahira-Sunose, siendo el valor medio de la energía de activación muy similar en todos los casos. Todos ellos describen similares tendencias de la evolución de la energía de activación con el grado de curado. Aunque hay que destacar que para el caso del método de Friedman los valores de E_a aumentan más rápidamente al aumentar α (mayor pendiente), por lo que el pico máximo se da ligeramente antes. Este comportamiento es debido a que este método utiliza para obtener la curva E_a vs. α las velocidades de reacción en vez de las conversiones. En cuanto al factor pre-exponencial, la tendencia que siguen las curvas de los métodos isoconversionales es muy similar, aunque como pasaba con la energía de activación, el método de Friedman difiere ligeramente. Cabe destacar que los dos parámetros cinéticos (E_a y $\ln A$) obtenidos en el curado de la resina estudiada responden a la misma tendencia (efecto de compensación), es decir, el factor pre-exponencial se comporta de manera similar a la energía de activación.

3.3. ESTUDIO DEL CURADO POR MICROONDAS

El objetivo de este apartado es describir, estudiar y conocer el proceso alternativo de curado de la resina furánica basado en el calentamiento dieléctrico por microondas. Las posibles ventajas de este mecanismo de reticulación, respecto al proceso activado térmicamente, se han investigado a través del análisis cinético y del consumo energético (y más adelante mediante la caracterización para obtención de las propiedades finales).

Para ello se ha llevado a cabo una caracterización calorimétrica de los sistemas furánicos curados mediante microondas con el fin de obtener la conversión a cada instante. Posteriormente se ha realizado una comparación de las cinéticas de ambos sistemas de curado (microondas y térmicos) en función del tiempo y del grado de curado. Para ello, se parte del supuesto de que la cinética de polimerización de la resina furánica no es función del proceso y sí de la temperatura. Así, la mayor diferencia, y a la vez gran ventaja de la utilización del proceso de curado por microondas es el tiempo requerido para llegar a la temperatura deseada y por consiguiente, la homogeneidad en el calentamiento y en el curado. Por último, se ha comparado el consumo energético de cada proceso.

En la Figura 3.26 se comparan los espectros FTIR realizados a una muestra de resina furánica curada por microondas y otra curada convencionalmente. Se puede observar cómo se solapan prácticamente al 100%, lo que reafirma el supuesto de que la cinética de polimerización de la resina furánica no es función del proceso de curado [88]. Las pequeñas diferencias existentes, especialmente a bajas longitudes de onda, pueden ser debidas a mínimas diferencias en el espesor de las muestras.

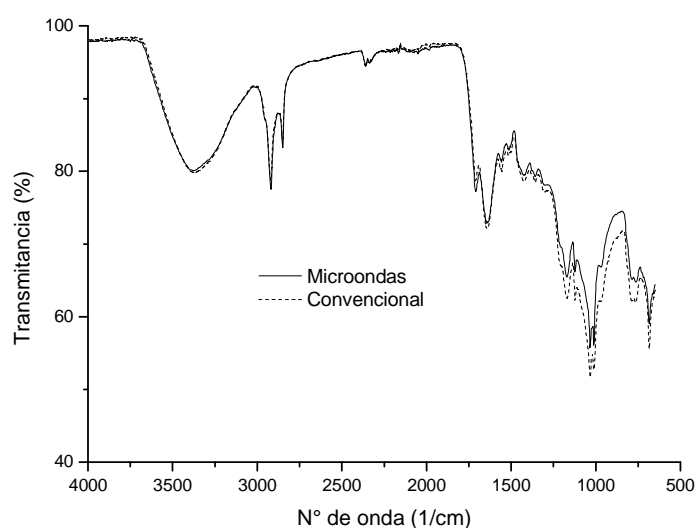


Figura 3.26. Espectros de FTIR de la resina furánica curada térmicamente (línea discontinua) y la resina curada por microondas (línea continua).

3.3.1. Evolución de la conversión con el tiempo

Con el fin de estudiar el comportamiento del curado por microondas, se han aplicado microondas sobre las muestras a diferentes tiempos y velocidades de calentamiento, para determinar posteriormente el grado de curado mediante DSC. Así, se llevan a cabo diferentes procesos de curado-parcial y se obtiene una tendencia representativa del grado de curado con el tiempo.

Para ello, se curan muestras de resina a diferentes tiempos y velocidades de calentamiento en el horno microondas. Tras apagar los magnetrones, cuando el ciclo está terminado, es necesario esperar unos 10 s antes de enfriar la muestra (tiempo que se tiene en cuenta en los resultados finales). Para cada condición de tiempo-velocidad de calentamiento, se extraen tres muestras de la parte central de la resina curada. Cabe reseñar que al final de cada proceso de curado activado por microondas la muestra es templada (o atemperada) sumergiéndola rápidamente en un baño de agua con hielo a una temperatura de aproximadamente 2-3 °C para interrumpir la reacción de reticulación, evitando un aumento de la conversión.

Las velocidades de calentamiento escogidas para este estudio han sido 0,5 °C/min, 0,75 °C/min y 1 °C/min. El empleo de mayores velocidades de calentamiento generaba una espumación violenta de la resina, además de unos tiempos de curado excesivamente cortos. Por la misma razón, se ha optado por utilizar 4% de catalizador (explicado en el apartado 3.2.2.1). La medida de la temperatura se realiza mediante fibra óptica, que está protegida con un tubo cerámico.

Posteriormente, se realizan barridos dinámicos en el DSC sobre las muestras extraídas, desde -50 a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En todos los casos estudiados, al aumentar el tiempo de curado y la velocidad de calentamiento, se observó una fuerte disminución de la entalpía residual.

Una vez realizados los ensayos calorimétricos, se calcula el grado de curado de las muestras de resina parcialmente curada por microondas, mediante la ecuación (3.1) [87,94]

$$\alpha_{t,MW} = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_{res}}{\Delta H_0} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \quad (3.1)$$

donde el calor total de reacción, o entalpía de reacción (ΔH_0), se conoce del apartado 3.2.1, y el calor de reacción residual, o entalpía residual (ΔH_{res}), se obtiene calculando el área bajo la curva de la reacción exotérmica de la resina parcialmente curada.

En la Figura 3.27 se compara el grado de curado obtenido a diferentes tiempos mediante ambos métodos, curado microondas y curado convencional. Las líneas discontinuas del curado por microondas se han obtenido a partir de los puntos experimentales y mediante el programa Minitab 16.

Para poder realizar la comparación entre ambos procesos, las condiciones de curado tienen que ser las mismas. Para obtener las curvas de conversión de las muestras curadas térmicamente (líneas continuas), se han realizado barridos dinámicos con el DSC a las mismas velocidades de calentamiento empleadas en el curado por microondas, es decir, 0,5 °C/min, 0,75 °C/min y 1 °C/min.

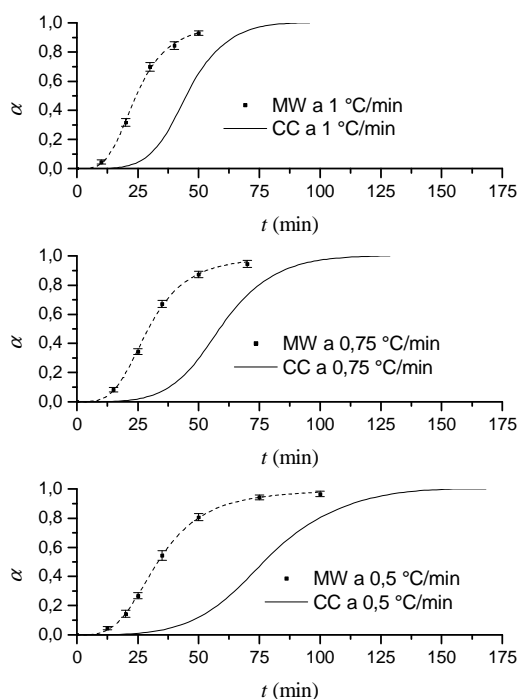


Figura 3.27. La influencia del tipo de curado sobre la resina furánica empleando 4 % de catalizador para diferentes velocidades de calentamiento. Curvas de conversión vs. tiempo.

Las curvas de conversión del curado de la resina furánica muestran la misma tendencia o comportamiento para el procesado por microondas y para el térmico. En ambos casos el grado de conversión aumenta con el tiempo, pudiendo dividir el proceso de curado en tres etapas:

1. En la primera etapa la conversión aumenta lentamente.
2. En la segunda etapa, la conversión aumenta de manera significativa y linealmente con el tiempo.
3. En la tercera y última etapa, la conversión se reduce gradualmente con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio en la conversión máxima.

Sin embargo, se puede observar como el calentamiento por microondas tiene un efecto más pronunciado sobre el curado de la resina furánica que el realizado térmicamente. El tiempo necesario para alcanzar el curado en el microondas es aproximadamente la mitad que en la estufa convencional [93]. El mismo comportamiento se puede observar para las diferentes velocidades de calentamiento ensayadas. Además, con el aumento de la velocidad de calentamiento, la parte central (lineal) de la curva de conversión se hace más corta y el tiempo requerido para obtener la misma conversión disminuye significativamente [84].

3.3.2. Evolución de la velocidad de curado con la conversión

Con el fin de observar el efecto de las microondas sobre el curado de la resina furánica, se ha analizado la evolución de la velocidad de reacción con la conversión. Las líneas del curado por microondas se han obtenido a partir de los puntos experimentales y mediante el programa Minitab 16.

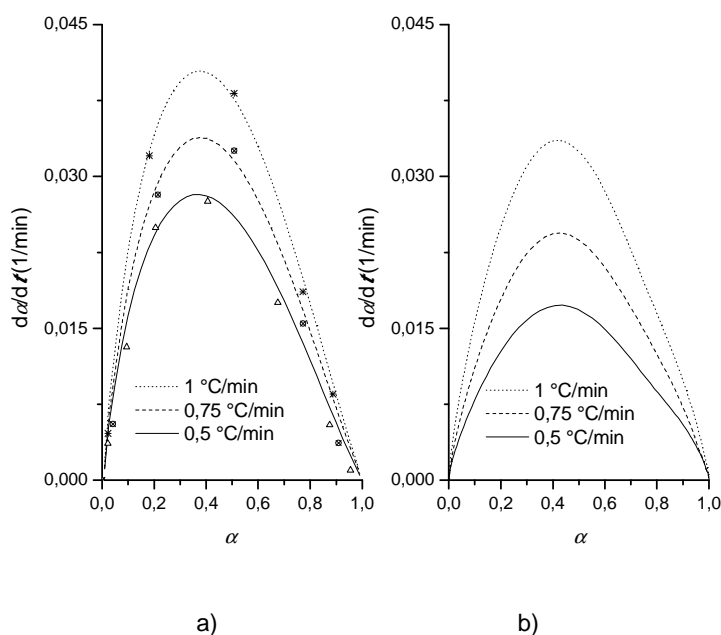


Figura 3.28. La influencia del tipo de curado sobre la velocidad de reacción de la resina furánica empleando 4 % de catalizador y diferentes velocidades de calentamiento: a) MW, b) CC.

Los cambios en la velocidad de reacción con respecto al grado de conversión mantienen la misma tendencia (mismo comportamiento) en ambos tipos de curado para todas las velocidades de calentamiento. Este hecho implica que ambos tipos de curado se rigen por el mismo modelo cinético [84].

Las velocidades de polimerización máximas de la resina furánica curada por microondas son entre 1,2-1,7 veces mayores que para la curada convencionalmente. Con el aumento de la velocidad de calentamiento, las velocidades de reacción máximas aumentan en ambos tipos de curado.

3.3.3. Determinación de los parámetros cinéticos

Debido a la gran cantidad de barridos que requieren los métodos isoconversionales, en la realización de este apartado sólo se han empleado métodos no isoconversionales. Se han aplicado los métodos de Kissinger y Ozawa al curado por microondas de la resina furánica. Los valores de la energía de activación y la constante cinética se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos obtenidos mediante los métodos de Kissinger y Ozawa para ambos tipos de curado, empleando 4 % de catalizador.

Método	Kissinger		Ozawa	
	CC	MW	CC	MW
Tipo de curado	CC	MW	CC	MW
E_a (kJ/mol)	78,24	68,25	79,83	69,92
$\ln A$ (F1) (1/min)	21,749	18,373	22,439	19,174
$\ln A$ (F2) (1/min)	22,052	18,895	22,742	19,696
Coeficiente de regresión lineal (R^2)	0,996	0,991	0,997	0,992

El valor de la energía de activación y del factor pre-exponencial del proceso de curado por microondas de la resina furánica es, respectivamente, un 13% y un 14% menor que el del curado convencional.

Por lo tanto, a pesar de que los parámetros cinéticos varían con el tipo de curado, el mecanismo de reacción es el mismo. La diferencia reside en la capacidad de las microondas para enfocar el calentamiento en los grupos OH (o grupos polares), que son los centros activos que reaccionan en la polimerización de la resina furánica. Se da un aumento de la energía o velocidad de transferencia energética en las especies reactivas [84,94,130]. En el caso del curado convencional, el material requiere una mayor cantidad de energía para calentarse completamente. Es por esto que las velocidades de reacción cambian, pero no los mecanismos de reacción.

La disminución de la energía de activación se puede explicar con el descenso de la cantidad de energía vibracional necesaria para la formación de los complejos activos. Por su parte, la disminución del factor pre-exponencial se explica con el descenso en el número de transferencias energéticas por unidad de tiempo (frecuencia o velocidad de transferencia) causado por un aumento de la energía en los complejos activos [84,94,130].

3.3.4. Consumo energético

Se ha estimado el consumo eléctrico necesario para el curado de los laminados y se han evaluado las diferencias existentes entre la estufa calefactora de resistencias tradicional y el horno microondas. Para ello se ha utilizado una pinza amperimétrica que registra la potencia consumida a lo largo del tiempo, obteniéndose de esta forma la energía consumida en el proceso.

En la Figura 3.29 puede observarse la diferencia de comportamiento en cuanto a consumo en una hora de procesado, entre la estufa de resistencias y el horno microondas. La estufa funciona al 100% de potencia hasta que alcanza la temperatura de consigna (90 °C) para posteriormente funcionar en ciclos de 0% a 100% que le permiten mantener la temperatura de trabajo constante. Por el contrario, el horno microondas presenta consumos variables con un comportamiento cíclico por pulsos.

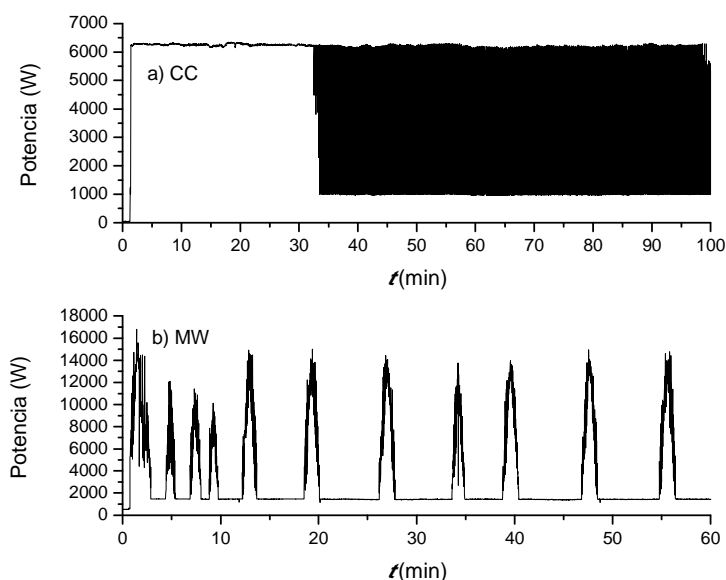


Figura 3.29. La influencia sobre el consumo energético del tipo de curado al que se realizan los laminados furánicos: a) CC, b) MW.

En la Tabla 3.12 se muestra el consumo estimado para el calentamiento de los laminados mediante los dos procesos, diferenciando el consumo hasta alcanzar la temperatura de consigna y el consumo por cada hora de procesado una vez alcanzada dicha temperatura.

Tabla 3.12. Consumo energético requerido para el curado de los laminados furánicos en función del tipo de proceso.

	CC		MW	
	t (min)	Consumo (kW·h)	t (min)	Consumo (kW·h)
Calentamiento hasta 90 °C	41	3,93	3	0,33
Calentamiento a 90 °C	60	2,23	60	2,96

Se aprecia una relación muy ventajosa para el horno microondas, ya que al necesitar menos tiempo para lograr la temperatura deseada, el consumo energético en la etapa inicial es también menor. Por otro lado, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado 3.3.1 donde se ha observado que el tiempo requerido para lograr el curado mediante la tecnología microondas se reduce a la mitad, el consumo total disminuye considerablemente. Así, el consumo para el curado completo de un laminado en el horno microondas es de 12,17 kW·h, mientras que en la estufa convencional es de 21,77 kW·h.

Además, para trabajos en continuo, mientras que la estufa hay que mantenerla a 90 °C ininterrumpidamente con el consiguiente gasto energético, el microondas consume solo cuando se introduce la pieza. Este hecho puede generar un ahorro energético considerable.

3.3.5. Elección de la potencia en el curado microondas de los laminados

Se ha optado por el control de potencia para el curado de los laminados por microondas con el fin de evitar los inconvenientes relativos al control por temperatura tales como:

- La necesidad del uso de un termopar de fibra óptica por cada laminado. A diferencia del estudio del curado, en este caso no es posible el empleo del tubo cerámico para proteger a la fibra óptica ya que podría romperse a lo largo del proceso y dejar la fibra óptica desprotegida. Este hecho supondría un gasto adicional elevado ya que tras su uso, el termopar quedaría embebido dentro del material compuesto, y por consiguiente inservible/inutilizable.
- La superación de la temperatura de consigna debido a la brusquedad del calentamiento inicial, al retardo del controlador y a la inercia del sistema.

Estos problemas nos han ayudado en la elección del control de potencia en detrimento del control de temperatura. Para ello se realizó un análisis del consumo energético del equipo microondas a diferentes potencias. Tras este estudio se ha llegado a la conclusión de que el 10% es la potencia que más se asemeja en consumo al curado por microondas a 90 °C. Así, el consumo para el curado completo de un laminado en el horno microondas a 10% de potencia es de 12,36 kW·h, mientras a 90 °C es de 12,17 kW·h (siendo 3,09 kW·h el consumo por hora a 10% de potencia, tal y como se muestra en la Figura 3.30).

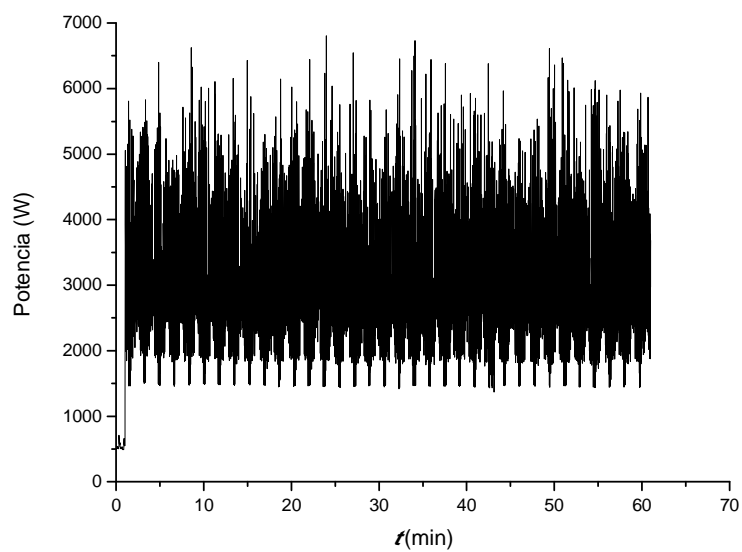


Figura 3.30. Consumo por hora del equipo microondas a 10% de potencia para la realización de los laminados furánicos.

3.4. PROCESADO DE LOS LAMINADOS

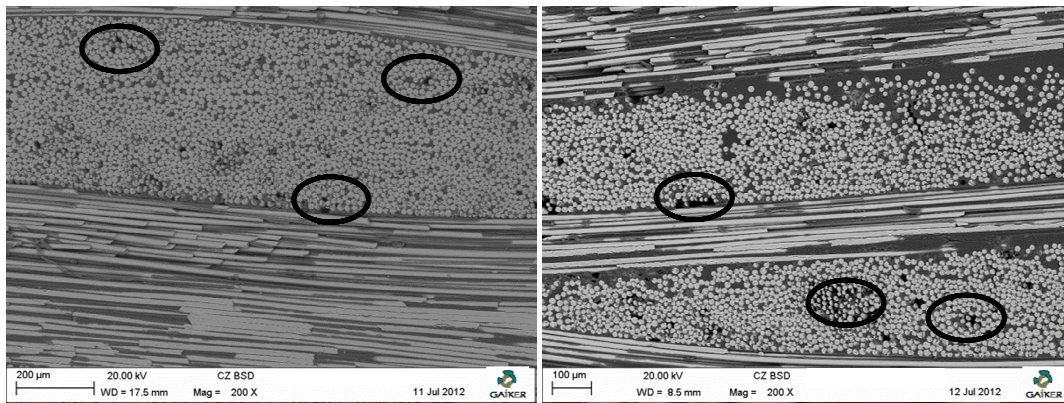
En la Tabla 3.13 se muestran la densidad, el porcentaje de fibra y el contenido en vacíos de los materiales desarrollados.

Tabla 3.13. Espesor, densidad, porcentaje de fibra y contenido en vacíos de los materiales compuestos desarrollados.

Material	MW	MW+I	CC
Espesor (mm)	3,3 ± 0,1	3,3 ± 0,1	3,3 ± 0,2
Densidad (g/cm ³) (ASTM D792)	2,015 ± 0,003	1,965 ± 0,009	2,010 ± 0,009
Fibras (%p) (ASTM D3171)	71,00 ± 0,13	71,03 ± 0,42	71,20 ± 0,75
Vacíos (%v) (ASTM D2734)	4,8 ± 0,1	4,5 ± 0,3	5,1 ± 0,2

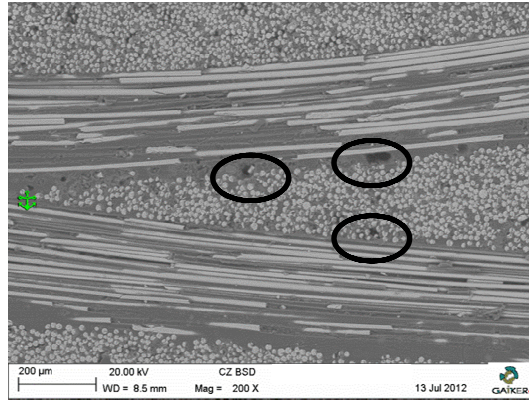
Todos los materiales de este estudio presentan similares valores de porcentajes de fibra, densidad y contenido en vacíos. Las diferencias totales podrían ser debidas a pequeñas diferencias en el espesor de los laminados y al tipo de procesado (laminado manual) utilizado. Todos ellos muestran un contenido de vacíos superior al 4%, y generalmente el máximo obtenido en laminados manuales es el 3% [131]. Este hecho puede ser atribuido a la naturaleza de la propia resina, que no solo contiene agua en su formulación inicial, sino que también la genera en el transcurso de la reacción. Además, la resina no ha sido desgasificada en ninguno de los casos, lo que también podría contribuir al contenido final de vacíos.

La caracterización de la microestructura de los laminados producidos ayuda a entender mejor la relación entre propiedades mecánicas, la homogeneidad microestructural y la interfase fibra-matriz. La calidad de la distribución microestructural de las fibras y su impregnación se ha analizado puliendo las áreas transversales de los laminados, y observándolas mediante microscopia electrónica de barrido (Figura 3.31). En concordancia con estudios anteriores [89,93], se puede observar que el tipo de curado no afecta prácticamente al contenido en vacíos del laminado.



a)

b)



c)

Figura 3.31. Micrografías de SEM de las superficies pulidas mostrando la distribución geométrica 2D de las fibras, la dispersión y la calidad de la impregnación de las fibras en los materiales compuestos desarrollados: a) MW, b) MW+I, c) CC.

En la Figura 3.31 se muestran las micrografías representativas de la distribución geométrica en 2D de la fibra de basalto dentro del material compuesto furánico. En ella se observa que las fibras permanecen en sus respectivas hebras de urdimbre y trama, y que la distancia entre las fibras permanece bastante uniforme. Sin embargo, aparecen algunos defectos macroestructurales en forma de vacíos distribuidos aleatoriamente y porosidades en las zonas más ricas en resina.

3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS A IMPACTO DE BAJA ENERGÍA

Un componente estructural se ve sometido a diferentes estados tensionales durante su vida útil. Una pieza o artículo terminado puede sufrir golpes o choques de distinta naturaleza y de muy diferentes características, entre ellas el impacto. En técnicas habituales de caracterización a impacto la energía disponible en el impactor es superior a la energía absorbida por la probeta o pieza que recibe el impacto, mientras que en las técnicas de baja energía, dicha energía es menor, y puede dañar la muestra sin destruirla o dependiendo de su nivel incluso no afectarla. Es por ello que este tipo de ensayos resulta útil para comparar la respuesta dinámica de varios materiales [1].

Uno de los parámetros de diseño más importantes para los materiales compuestos laminados reforzados con fibra es la resistencia a cortadura interlaminar, ya que la delaminación es el mecanismo de fallo más crítico para este tipo de materiales. Además, la resistencia a cortadura interlaminar en los materiales compuestos laminados reforzados con fibra está directamente relacionada con su comportamiento a impacto. Es por esto que se trata de un parámetro a tener en cuenta a la hora de caracterizar su comportamiento a impacto de baja energía [1].

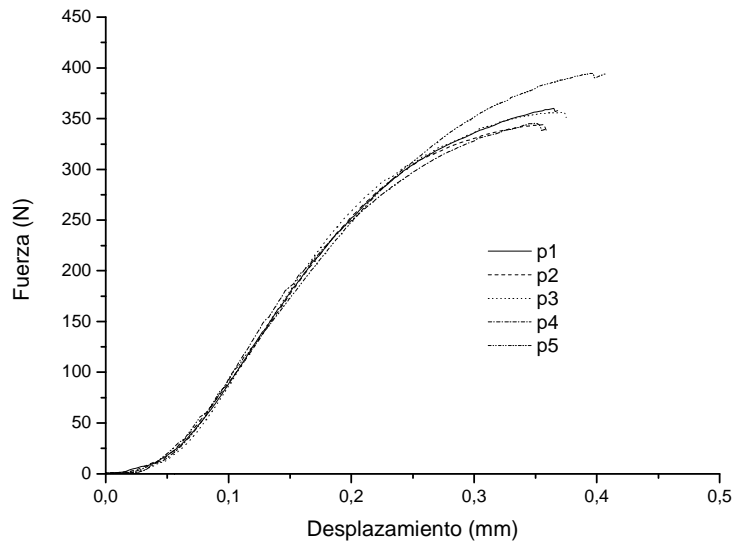
3.5.1. Resistencia a cortadura interlaminar

El fallo interlaminar entre los diferentes planos de las capas de refuerzo (delaminación) es el mecanismo de fallo más crítico para los materiales compuestos laminados, y produce la disminución de la rigidez y de la fiabilidad estructural de los mismos. Por lo tanto, es muy importante comprender los mecanismos de rotura que producen la delaminación. La iniciación de la delaminación y su crecimiento se rigen principalmente por tensiones normales a la dirección interlaminar. Además, los defectos interlaminares inducidos por el proceso de laminado se propagan fácilmente con la aplicación de cargas paralelas a la dirección de las fibras de refuerzo, resultando en un fallo interlaminar o delaminación [1].

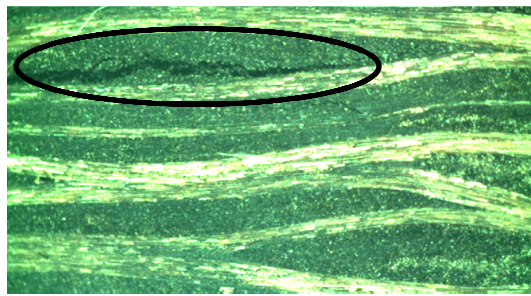
Para la caracterización a resistencia interlaminar de viga corta de los materiales compuestos furánicos, se han llevado a cabo cinco ensayos para cada material. Las dimensiones de las probetas y el método de cálculo se han descrito en el apartado 2.4.1.

3.5.1.1. Resultados de los ensayos de ILSS de viga corta para MW

En la Figura 3.32(a) se muestran las curvas de la fuerza frente al desplazamiento registradas para los cinco ensayos de flexión tres puntos de viga corta llevados a cabo sobre las probetas curadas por microondas. Todas ellas muestran el mismo patrón y una considerable repetitividad. En ellas la carga aumenta linealmente perdiéndose la linealidad antes de alcanzar el máximo, donde la carga cae ligeramente antes de comenzar a crecer. En este punto, los ensayos se detienen para evitar la fricción entre los apoyos, la probeta y el aplicador cilíndrico de carga. La fractura comienza con la deformación plástica de la matriz que da paso a la aparición y propagación de múltiples delaminaciones (Figura 3.32(b)). La deformación plástica se corresponde con la pérdida de linealidad antes de alcanzar el máximo.



a)

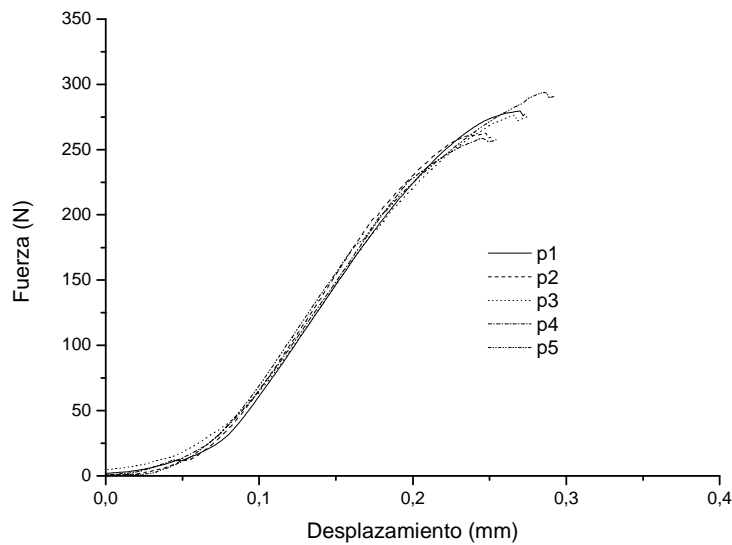


b)

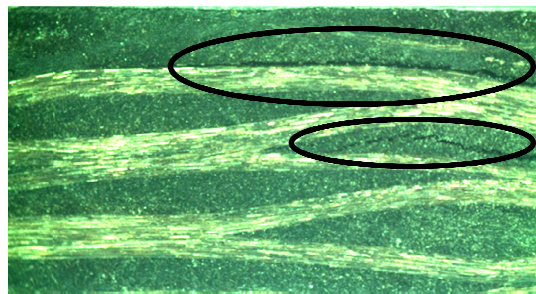
Figura 3.32. a) Curvas $F-x$ registradas durante los ensayos de *ILSS* de viga corta de los laminados curados por microondas, b) sección transversal de una de las probetas ensayadas.

3.5.1.2. Resultados de los ensayos de *ILSS* de viga corta para CC

Las curvas de la fuerza frente al desplazamiento (Figura 3.33(a)) muestran el mismo patrón y una gran repetitividad, lo que sugiere que los laminados obtenidos presentan una buena homogeneidad. Al igual que en el caso de los laminados curados por microondas, la carga aumenta de una forma lineal perdiendo la linealidad antes de alcanzar el máximo, donde se detienen los ensayos por el motivo indicado en el apartado 3.5.1.1. El comportamiento a fractura también es muy similar al de las probetas curadas por microondas, ya que se da mediante la aparición y propagación de múltiples delaminaciones en la dirección normal a la disposición de las fibras (Figura 3.33(b)).



a)



b)

Figura 3.33. a) Curvas $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta de los laminados curados en una estufa convencional, b) sección transversal de una de las probetas ensayadas.

3.5.1.3. Valores de $ILSS$ de viga corta. Resultados obtenidos

El fallo interlaminar es una propiedad dependiente de la resina, por lo que es muy sensible tanto al contenido de vacíos como a la calidad del curado. Como se ha señalado en la Tabla 3.13, el contenido en vacíos de los compuestos es similar, por lo que el valor de $ILSS$ está relacionado con la estructura y la calidad del curado. Así, los materiales curados por MW presentan valores de $ILSS$ algo superiores, del orden del 13%. Este hecho es atribuible al propio efecto de curado por MW, que mejora la adhesión fibra/matriz [89] y obtiene una reticulación sin tensiones residuales internas debido al calentamiento selectivo y volumétrico [132].

Tabla 3.14. Valores de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta para los materiales compuestos furánicos curados por microondas y en estufa convencional.

Tipo de curado	$ILSS$ (MPa)
MW	$14,5 \pm 0,6$
CC	$12,6 \pm 0,6$

3.5.2. Ensayo de impacto biaxial de baja energía

Los materiales compuestos fabricados han sido caracterizados a impacto biaxial de baja energía, para lo que se ha seguido la siguiente metodología. En primer lugar se ha determinado la energía crítica, que es el nivel energético correspondiente al umbral de delaminación, por debajo del cual se considera que no existe daño [98]. Los impactos por debajo de la energía crítica se denominan impactos subcríticos, y los que están por encima supercríticos. En segundo lugar se ha determinado la región de penetración (no se ha podido determinar la región de perforación). Por último se ha analizado la deformación. Las dimensiones de las probetas y el método para el cálculo de los parámetros principales se han descrito en el apartado 2.4.2.

3.5.2.1. Ensayos de impacto biaxial de baja energía MW

En la Tabla 3.15 se muestra la batería de ensayos realizados para caracterizar el comportamiento a impacto biaxial de baja energía del material curado por microondas. En ella se muestran la masa del impactor y la altura desde la que se deja caer la masa, que son los parámetros de ensayo con los que se ajusta la energía de impacto. También se muestran la fuerza máxima, el tiempo de contacto y la energía absorbida que son parámetros clave a la hora de evaluar el comportamiento a impacto del material.

Tabla 3.15. Valores de E_0 , F_p , t_c y E_{ab} para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados curados por microondas.

m_{imp} (kg)	h (mm)	E_0 (J)	F_p (N)	t_c (ms)	E_{ab} (J)
2,045	100	2,00	2159,3	4,1	1,07
2,045	250	5,01	3025,0	4,1	3,34
2,045	1000	20,04	5570,1	4,6	16,17
3,045	1000	29,84	7280,1	5,3	24,39
4,045	1000	39,64	7917,6	6,4	34,34
5,045	1000	49,44	8665,6	7,1	44,35
7,045	875	60,41	10048,7	7,9	55,47
7,045	1000	69,04	11079,0	8,6	63,60
9,045	900	79,78	10977,8	9,1	75,77

En la Figura 3.34 se muestran algunas curvas de $F-t$ y $E-t$ representativas de los impactos subcríticos para los materiales curados por MW, mientras que en la Figura 3.35 se muestran algunas supercríticas.

Para los ensayos de impacto subcríticos, las curvas de $F-t$ a 2 J de energía de impacto (Figura 3.34(a)) muestran una forma redondeada asimétrica, lo que significa que las pérdidas de energía son significativas incluso a energías de impacto muy bajas [1]. Las curvas muestran que en la región subcrítica hay ciertos mecanismos de disipación energética probablemente relacionados con el comportamiento viscoelástico y algo de plasticidad. De hecho, se puede observar un pequeño punto de inflexión en la zona de carga de las curvas fuerza-tiempo que sugiere esta plasticidad. El aumento de la energía de impacto a 5 J (Figura 3.34(b)) se traduce en un aumento significativo de la fuerza pico, manteniéndose prácticamente constante el tiempo de duración del impacto o tiempo de contacto. Las probetas ensayadas han sido inspeccionadas visualmente y ninguna de ellas ha mostrado signo alguno de daño superficial o delaminación.

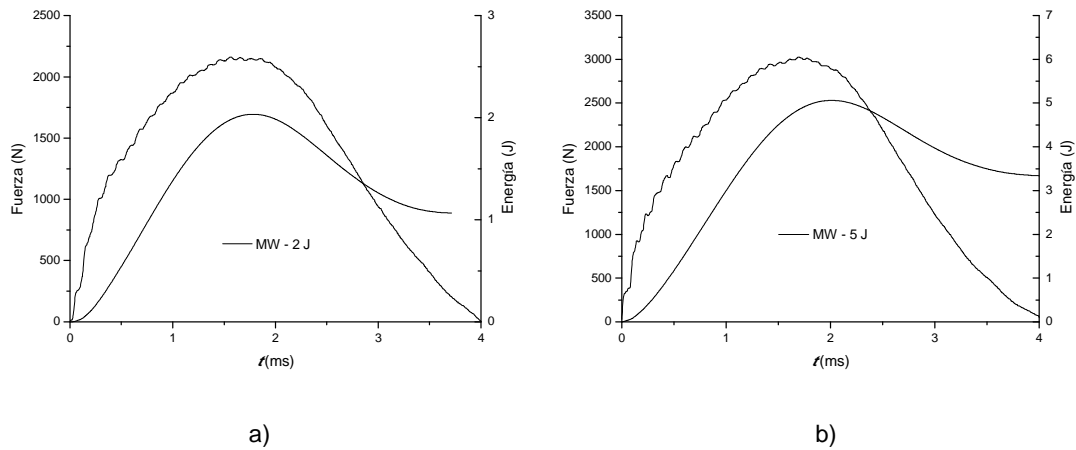


Figura 3.34. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos de los laminados curados por microondas a una energía de impacto de: a) 2 J, b) 5 J.

La Figura 3.35 proporciona una visión general de la evolución de las curvas de $F-t$ en función del aumento de la energía de impacto en el régimen supercrítico. Las gráficas presentadas muestran un patrón muy parecido con pequeñas variaciones que se explican a continuación.

Los resultados experimentales cuando la energía es de 60 J (Figura 3.35(a)) muestran que la carga crece linealmente hasta alcanzar un máximo entorno a los 10000 N, mientras que a 70 J (Figura 3.35(b)) el máximo se sitúa a unos 11000 N. Después del máximo la carga cae progresivamente hasta cero. Se puede observar una deformación permanente globalizada pero sin picos u oscilaciones en las curvas fuerza-tiempo. Este hecho puede ser debido al efecto de la fibra de basalto, que mejora eficazmente el comportamiento frágil de la matriz furánica.

Con el aumento de la energía de impacto hasta 80 J (Figura 3.35(c)) se produce un ligero cambio. Una vez alcanzado el máximo, se produce una pequeña caída de la carga hasta un valor aproximadamente de 9000 N. Esto se debe a la delaminación, que como consecuencia directa provoca la disminución de la rigidez transversal del laminado (aumenta la cantidad de daño producido al material). Posteriormente la caída de la carga es mucho más brusca. Este fenómeno produce el aumento del tiempo de contacto final.

Las curvas $E-t$ muestran el mismo patrón para los tres casos descritos (Figura 3.35(a),(b),(c)). La energía máxima se corresponde con la energía que el impactor transmite a la probeta, la disminución de la energía se debe a la energía elástica que devuelve la probeta, y el resto es la que denominaremos energía absorbida por la probeta. El hecho de que exista una parte de energía elástica quiere decir que la probeta todavía es capaz de absorber mayor cantidad de energía (Figura 3.35(a) y (b)). Las curvas $E-t$ a 80 J (Figura 3.35(c)) muestran una cantidad de energía elástica muy pequeña (están casi saturadas), lo que quiere decir que las probetas están muy dañadas y con valores superiores de energías de impacto no serán capaces de absorber más energía. A energías superiores de 80 J el dispositivo de sujeción no es capaz de mantener sujeta la probeta, por lo que la progresión del daño ha superado la zona de impacto y los resultados no son válidos.

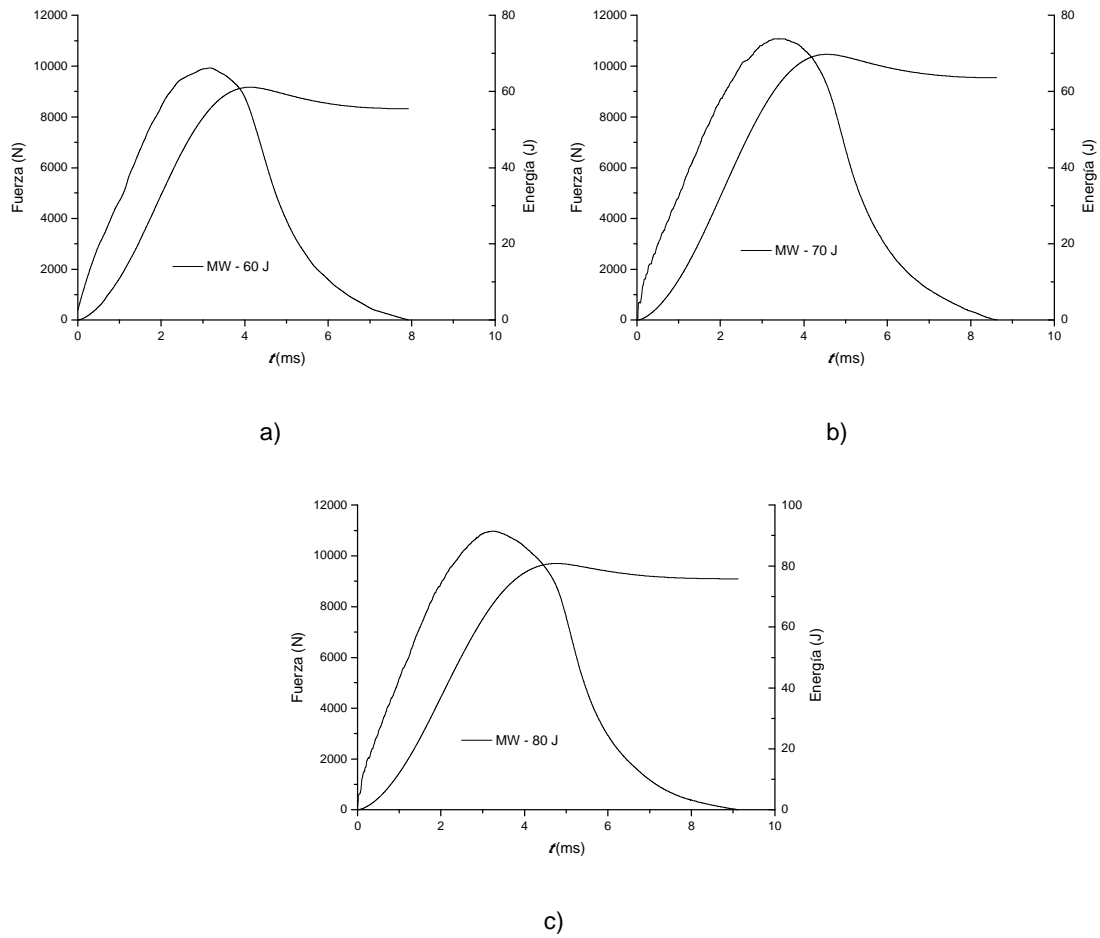
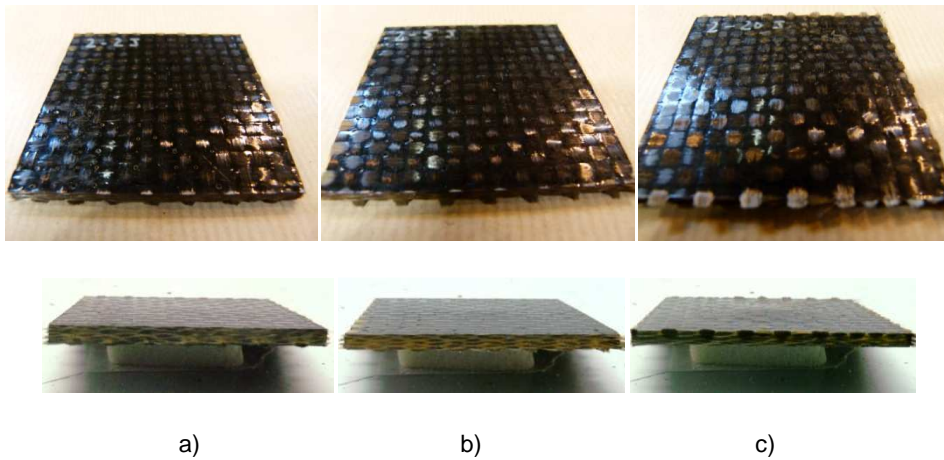


Figura 3.35. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos de los laminados curados por microondas a una energía de impacto de: a) 60 J, b) 70 J, c) 80 J.

En la Figura 3.36 se muestran las probetas ensayadas a 2, 5, 20, 60, 70 y 80 J. Se puede observar como a medida que aumentamos la energía de impacto el daño producido sobre la probeta es mayor.



a)

b)

c)

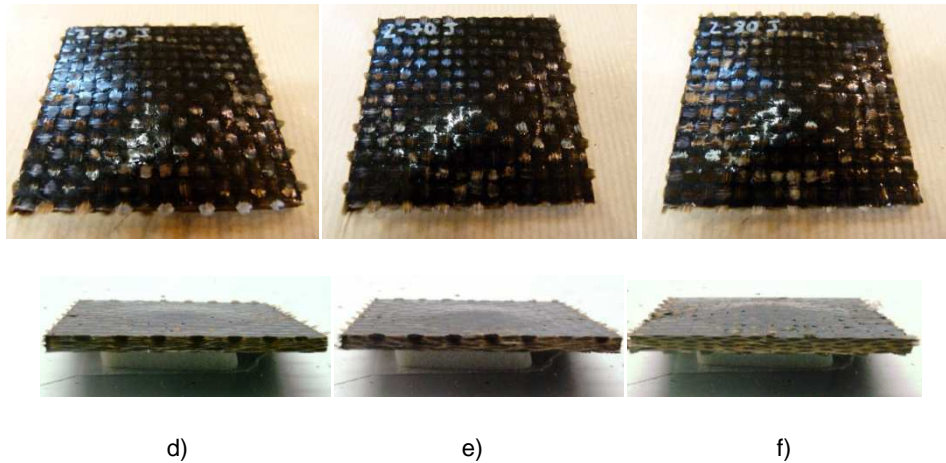


Figura 3.36. Fotografías representativas del modo de fallo de las probetas curadas por microondas después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: a) 2 J, b) 5 J, c) 20 J, d) 60 J, e) 70 J, f) 80 J.

3.5.2.2. Ensayos de impacto biaxial de baja energía CC

En la Tabla 3.16 se muestra la batería de ensayos realizados para caracterizar el comportamiento a impacto biaxial de baja energía del material curado por calentamiento convencional, y los parámetros principales utilizados para evaluar su comportamiento a impacto.

Tabla 3.16. Valores de E_0 , F_p , t_c y E_{ab} para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados curados por calentamiento convencional.

m_{imp} (kg)	h (mm)	E_0 (J)	F_p (N)	t_c (ms)	E_{ab} (J)
2,045	100	2,00	1907,7	4,4	1,22
2,045	250	5,01	2712,1	4,4	3,39
2,045	1000	20,04	5534,8	4,6	16,08
3,045	1000	29,84	6802,6	5,7	25,01
4,045	1000	39,64	8025,8	6,4	34,41
5,045	1000	49,44	8703,2	7,2	44,13
7,045	875	60,41	8780,8	8,3	44,34
7,045	1000	69,04	9550,0	8,6	65,29
9,045	900	79,78	9418,3	9,6	77,44

En la Figura 3.37 se muestran algunas curvas de $F-t$ y $E-t$ representativas de los impactos subcríticos para los materiales curados en la estufa convencional, mientras que en la Figura 3.38 se muestran las de impactos supercríticos.

Para los ensayos de impacto subcríticos, las curvas de $F-t$ a 2 J de energía de impacto (Figura 3.37(a)) muestran una forma redondeada. Sin embargo no son simétricas ya que existen pérdidas energéticas. De manera similar a la Figura 3.34 del apartado anterior, se puede observar el pequeño punto de inflexión en la zona de carga de las curvas fuerza-tiempo atribuida a la plasticidad del material. Al igual que en el caso de las probetas curadas por microondas, el aumento de la energía de impacto a 5 J (Figura 3.37(b)) se traduce en un aumento de la de fuerza pico manteniendo prácticamente constante el tiempo de duración del impacto o tiempo de contacto (Tabla 3.16). Las probetas ensayadas también han sido inspeccionadas visualmente y ninguna de ellas ha mostrado signo alguno de daño superficial o delaminación.

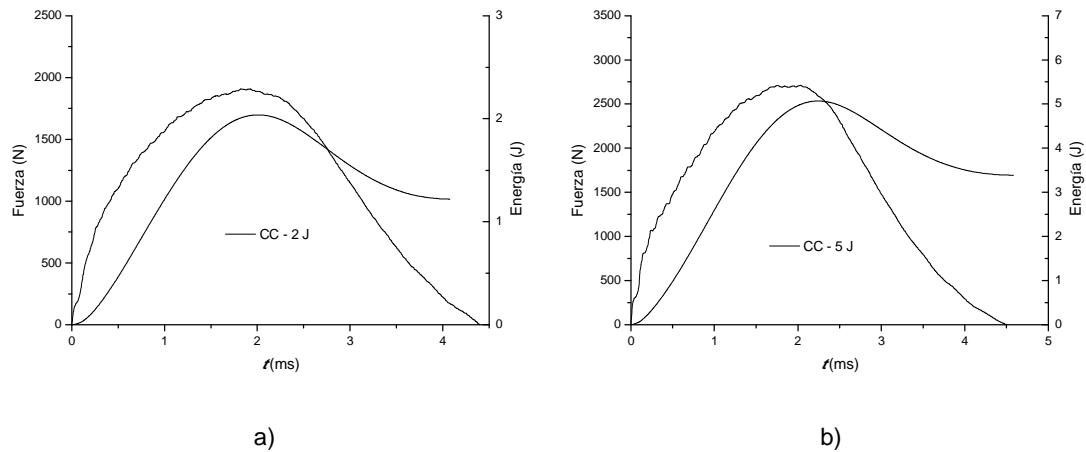


Figura 3.37. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos de los laminados curados por calentamiento convencional a una energía de impacto de: a) 2 J, b) 5 J.

La Figura 3.38 proporciona una visión general de la evolución de las curvas $F-t$ en función de la energía de impacto en el régimen supercrítico.

Los resultados experimentales para energías de impacto de 60 J (Figura 3.38(a)) muestran que la carga crece hasta un valor próximo a los 9300 N. El aumento de la energía de impacto a 70 J (Figura 3.38(b)) produce un aumento de la fuerza de pico hasta un valor aproximado de 9600 N. Después del máximo la carga cae progresivamente hasta cero. Al igual que en el caso anterior, no se observan picos u oscilaciones en las curvas fuerza-tiempo. Este hecho puede ser debido al efecto de la fibra de basalto, que mejora eficazmente el comportamiento frágil de la matriz furánica.

Los resultados experimentales para energías de impacto de 80 J (Figura 3.38(c)) muestran un cambio en el patrón de comportamiento. El comportamiento de la carga hasta alcanzar el pico (9600 N) es el mismo. Sin embargo, existe un cambio significativo postpico, que muestra una caída ligera de la carga hasta un valor que tiende a una asíntota horizontal (denominada fuerza de reposo) de un valor aproximadamente de 8700 N. Esta caída de carga se debe a una disminución de la rigidez transversal del laminado (debido a la delaminación). Por último, la carga disminuye progresivamente debido a la pérdida de rigidez de la probeta.

Las curvas $E-t$ para los dos casos descritos muestran el mismo patrón. Todas están insaturadas lo que quiere decir que las probetas pueden absorber mayor cantidad de daño. Sin embargo las curvas a 80 J (Figura 3.38(c)) muestran una cantidad de energía elástica muy pequeña (están casi saturadas), lo que quiere decir que las probetas están muy dañadas y con valores superiores de energías de impacto no serán capaces de absorber más energía.

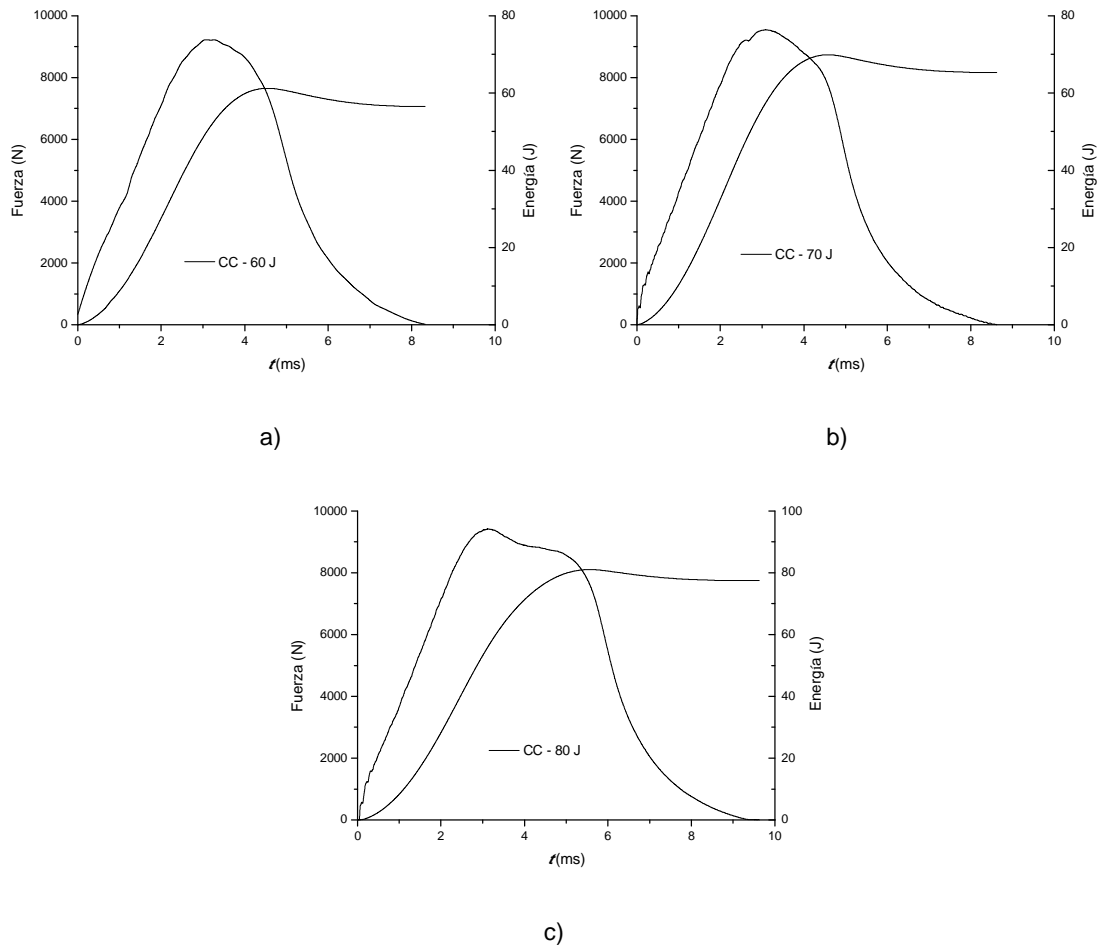


Figura 3.38. Curvas $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos de los laminados curados por calentamiento convencional a una energía de impacto de: a) 60 J, b) 70 J, c) 80 J.

Al igual que en el caso del curado microondas, a energías superiores a 80 J el dispositivo de sujeción no es capaz de mantener sujeta la probeta, por lo que la progresión del daño ha superado la zona de impacto y los resultados no son válidos.

En la Figura 3.39 se muestran las probetas ensayadas a 2, 5, 20, 60, 70 y 80 J. Al igual que en el caso de las probetas curadas por microondas, se puede observar como a medida que aumentamos la energía de impacto el daño producido sobre la probeta es mayor.

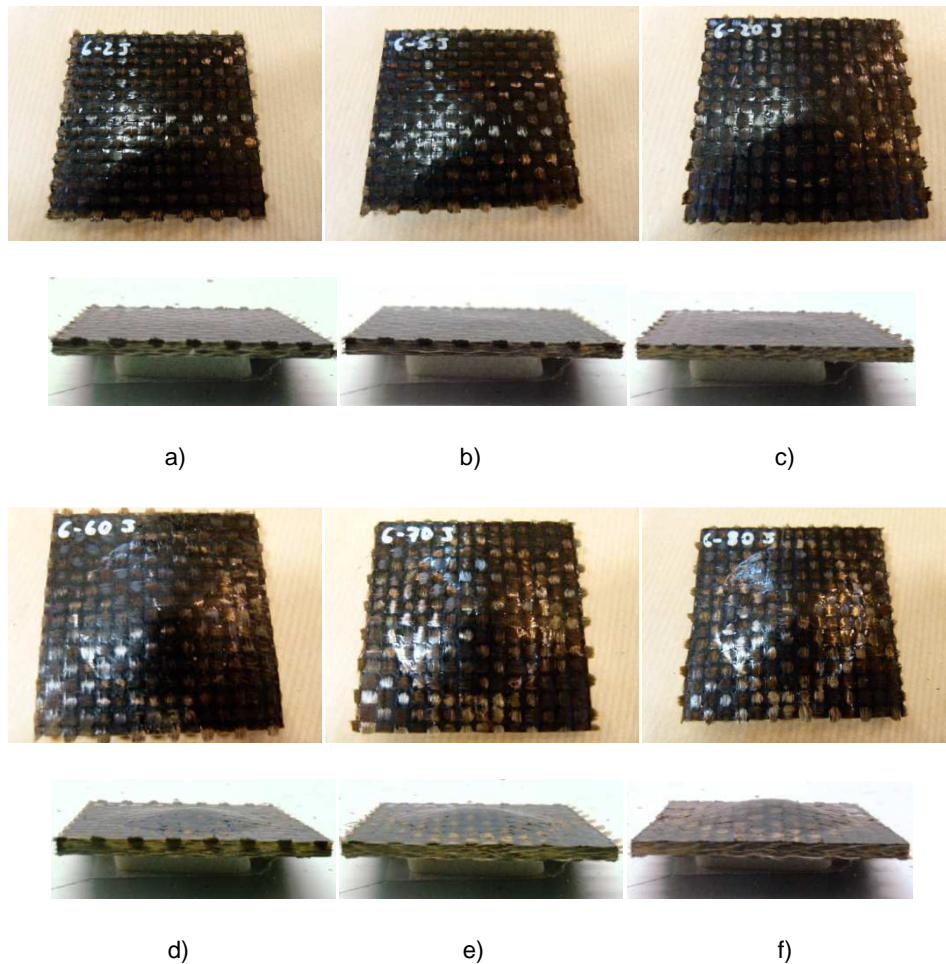


Figura 3.39. Fotografías representativas del modo de fallo de las probetas curadas por calentamiento convencional después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: a) 2 J, b) 5 J, c) 20 J, d) 60 J, e) 70 J, f) 80 J.

3.5.2.3. Umbral de delaminación de los laminados

La determinación de la energía crítica (la energía correspondiente al umbral de delaminación) se ha llevado a cabo mediante el análisis de los tiempos de contacto en función de la energía de impacto. En el régimen subcrítico el tiempo de contacto se mantiene prácticamente constante porque está inversamente relacionado con la rigidez estructural efectiva del laminado [102]. Estos resultados confirman que el punto de inflexión de las Figuras 3.34 y 3.37 se asocia a la plasticidad y no puede ser considerado como daño.

Una vez que comienza el daño el tiempo de contacto crece casi linealmente. El daño va aumentando durante el impacto lo que aumenta la flexibilidad de la probeta, por lo tanto también aumenta el tiempo en el que el impactor está en contacto con la probeta. Así, las gráficas de tiempo de contacto en función de la energía de impacto muestran dos regiones principales, que se encuentran delimitadas por la energía crítica [104-107]. En la Figura 3.40 se muestra la evolución del tiempo de contacto en función de la energía de impacto. La energía crítica para los dos materiales es de aproximadamente 18 J. La fuerza correspondiente al umbral de delaminación se obtiene de la gráfica de fuerza pico en función de la energía de impacto, siendo igual a la fuerza correspondiente a la energía crítica [102] o de las diferentes curvas $F-t$ y $E-t$, ya que se mantiene constante para cada laminado independientemente de la energía de impacto.

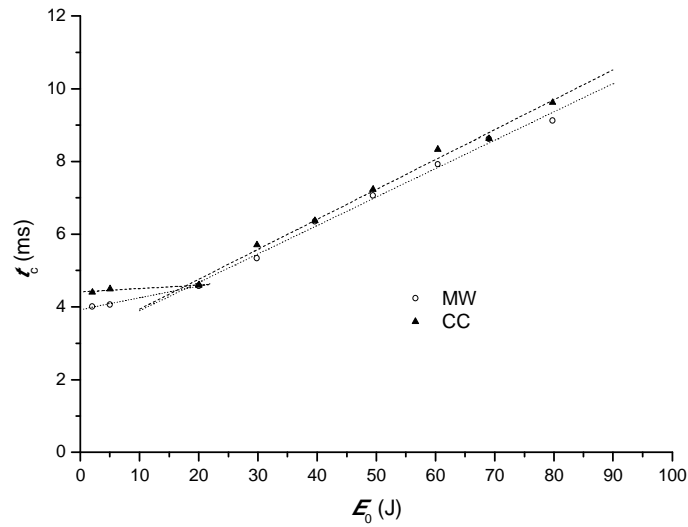


Figura 3.40. Evolución del tiempo de contacto en función de la energía de impacto para los materiales compuestos MW y CC.

3.5.2.4. Análisis de los diagramas de fuerza de pico

Las curvas de fuerza máxima o fuerza de pico en función de la energía de impacto (Figura 3.41), se dividen en régimen subcrítico y supercrítico por la energía de impacto correspondiente al umbral de daño (o energía crítica). En el régimen subcrítico los valores de fuerza pico aumentan con la energía de impacto siguiendo una ecuación potencial. Una vez se alcanza la fuerza correspondiente al umbral de delaminación, los valores comienzan a desviarse y tienden a alcanzar una asíntota horizontal [101,102,104-108]

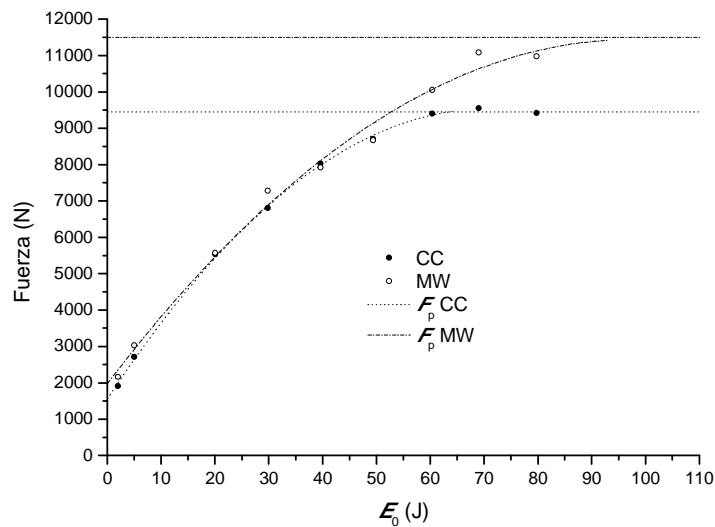


Figura 3.41. Evolución de la fuerza pico en función de la energía de impacto para los materiales compuestos MW y CC.

En la zona subcrítica, la fuerza máxima de la reacción de cada material para una misma energía incidente es muy similar. Sin embargo, en la zona supercrítica, una vez superado el umbral de daño, el material curado por microondas alcanza mayores niveles de fuerza. La carga máxima (asíntota horizontal) que las probetas curadas por microondas son capaces de soportar es 18 % superior a las curadas por calentamiento convencional. Este hecho está justificado por la reducción de tensiones internas, el curado más homogéneo y la mejor adhesión fibra/matriz inducidos por el calentamiento en masa volumétrico [87,91].

En la Tabla 3.17 se muestran los valores medios de fuerza máxima (los valores de la asíntota horizontal) para los materiales estudiados, así como la energía crítica (obtenida mediante el método de los tiempos de contacto) y la fuerza correspondiente al umbral de delaminación (obtenida de las curvas $F-t$ y $E-t$). Aunque la energía crítica es similar en los dos casos, la fuerza correspondiente al umbral de delaminación del material curado por microondas es ligeramente superior. Este hecho podría justificarse por sus menores tensiones residuales [89,132].

Tabla 3.17. Valores de E_{cri} , F_d y F_p para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados MW y CC.

Material	E_{cri} (J)	F_d (J)	F_p (J)
CC	18	5761	9450
MW	18	6076	11500

3.5.2.5. Análisis del diagrama de perfil energético

Una vez determinadas la energía crítica y el umbral de daño, se ha procedido a identificar las regiones de penetración y perforación para los laminados fabricados. En la Figura 3.42 se muestra el perfil energético de los materiales estudiados, donde se han representado las regiones representativas del comportamiento frente al daño (explicadas en el apartado 2.4.2).

En la región AB ((0,0)- P_n), la curva se encuentra por debajo de la línea de equienergía ya que la probeta no es capaz de absorber toda la energía de impacto. El exceso de energía se acumula en la probeta en forma de energía potencial de deformación y produce el rebote del impactor [100,101,109]. Diferentes trabajos han demostrado que en esta región la energía absorbida aumenta cuadráticamente con la energía de impacto y que la energía absorbida está directamente relacionada con la cantidad de daño que se ha generado en la probeta [107].

El punto P_n , o umbral de penetración, se ha obtenido extrapolando la curva hasta el punto de intersección entre la curva cuadrática de energía disipada y la línea de equienergía [100]. Las líneas verticales discontinuas de la Figura 3.42 identifican estos puntos. Las regresiones se ajustan correctamente a los valores experimentales, hecho que demuestran los altos valores del coeficiente de correlación R^2 (0,9998 para las curvas de los laminados curados convencionalmente y 0,9996 para los laminados curados por microondas).

Para los materiales estudiados, no se ha podido delimitar la región BC (P_n - P_r) o región de penetración, ya que el dispositivo de sujeción no ha sido capaz de mantener sujeta la probeta, por lo que la progresión del daño ha superado la zona de impacto y los resultados no se han podido considerar como válidos. Por la misma razón, no se ha podido obtener la región CD (P_r →) en las que las probetas son perforadas por el impactor.

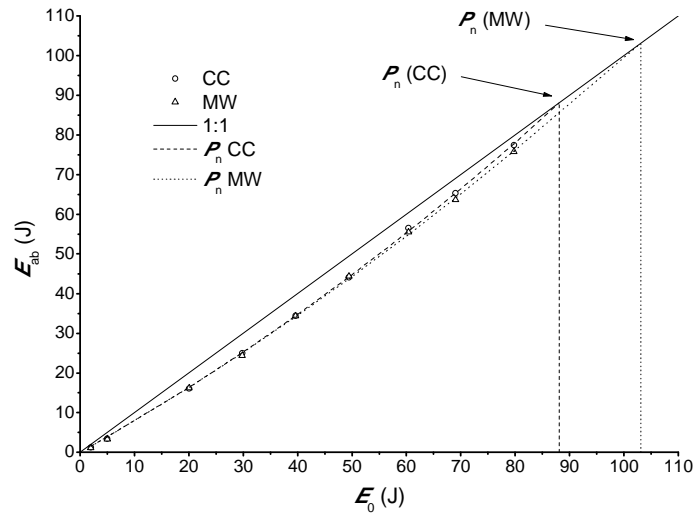


Figura 3.42. Diagrama del perfil energético de los materiales compuestos MW y CC.

En la Tabla 3.18 se muestran los valores del umbral de penetración para los materiales estudiados. Se puede observar como el material curado por microondas absorbe más de un 14% de energía que el material curado convencionalmente antes de ser penetrado.

Tabla 3.18. Valores del umbral de penetración para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los laminados MW y CC.

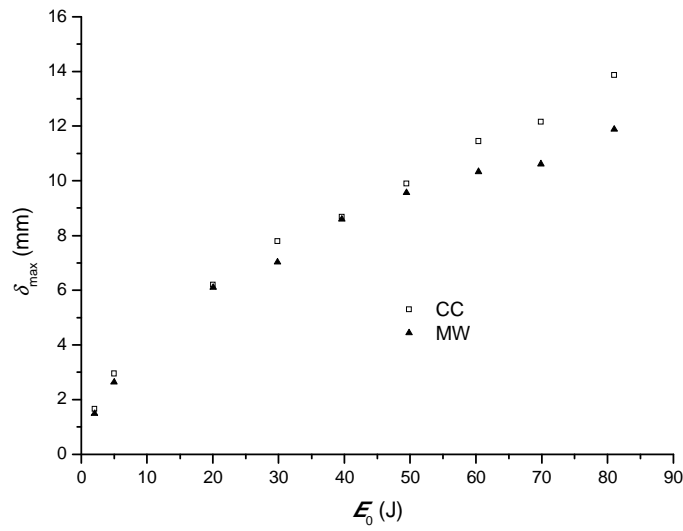
Material	P_n (J)
CC	88
MW	103

3.5.2.6. Análisis de las curvas de deformación

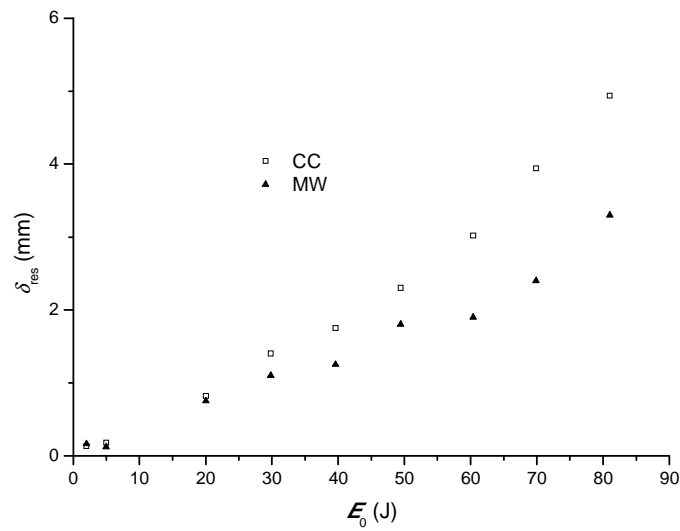
Como se puede observar en la Figura 3.43(a), la deformación máxima (δ_{max}) de la superficie ensayada aumenta de forma no lineal (hasta el umbral de penetración) con el aumento de la energía de impacto [106]. Ambos materiales muestran una tendencia similar.

Por otro lado, la Figura 3.43(b) muestra la curva deformación residual (δ_{res}) (deformación que permanece en la muestra tras el impacto y que no vuelve a la posición inicial) a diferentes energías de impacto.

Los laminados curados mediante la tecnología de microondas presentan valores de deformación inferiores, lo que indica que el daño inducido es menor y justificando así la mayor tolerancia al daño.



a)



b)

Figura 3.43. Curvas de deformación de los materiales compuestos MW y CC: a) deformación máxima, b) deformación residual.

3.5.2.7. Efecto del ignifugante

Se ha ensayado el material ignifugado curado por microondas, con el objetivo de analizar el efecto del aditivo ignifugante sobre las propiedades a impacto. Se puede observar (Tabla 3.19, Figura 3.44) como el ignifugante tiene un efecto plastificante que mejora ligeramente las propiedades a impacto del material.

Tabla 3.19. Valores de E_{cri} , F_d , F_p y P_n para los ensayos de impacto biaxial realizados a diferentes energías de impacto de los materiales MW y MW+I.

Material	E_{cri} (J)	F_d (J)	F_p (J)	P_n (J)
MW	18	6076	11500	103
MW+I	21	7571	12200	108

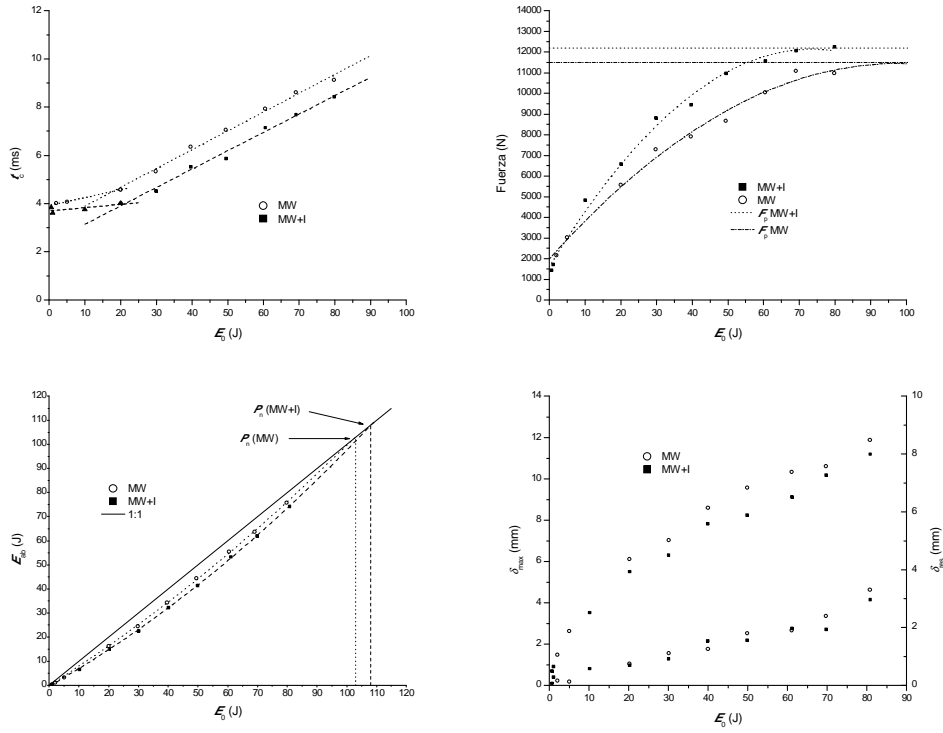


Figura 3.44. Evolución del tiempo de contacto, de la fuerza pico, de la energía absorbida (perfil energético) y de la deformación (máxima y residual) en función de la energía de impacto de los materiales MW y MW+I.

3.6. COMPORTAMIENTO AL FUEGO

El excelente comportamiento frente al fuego de las resinas furánicas permite pronosticar las características adecuadas para aplicaciones en automoción, transporte colectivo y construcción. En particular, teniendo en cuenta la actual normativa de seguridad contra incendios para los sectores de la construcción y el transporte, las resinas furánicas pueden proporcionar una alternativa adecuada a productos tradicionales actualmente utilizados en dichos sectores. Es por ello que estos compuestos han sido caracterizados al fuego mediante el cono calorimétrico que dispone de un FTIR acoplado.

3.6.1. Caracterización a fuego mediante el cono calorimétrico

La reacción al fuego de los materiales compuestos fabricados ha sido caracterizada mediante el cono calorimétrico, para lo que se ha seguido la siguiente metodología. Aunque todos los datos se obtienen de manera simultánea, en primer lugar se han analizado las diferentes propiedades referidas a la generación de calor, así como los tiempos a los que ocurren. En segundo lugar se han determinado la pérdida de masa. Por último se ha analizado la producción de humos y la toxicidad de los gases. Las dimensiones de las probetas y el método para el cálculo de los parámetros principales se han descrito en el apartado 2.5.1.

3.6.1.1. Generación de calor

En la Tabla 3.20 se muestran los resultados obtenidos a partir del ensayo de cono calorimétrico para los tres laminados furánicos. En ella se muestran la velocidad de generación de calor media (HRR_{media}), la velocidad de generación de calor máxima y el tiempo al que se da este valor (t_{HRRmax}). También se muestran el valor máximo de la tasa media de emisión de calor, la generación de calor total y el calor de combustión efectivo, que son parámetros clave a la hora de evaluar el comportamiento al fuego del material.

Tabla 3.20. Valores de las propiedades de generación de calor para los ensayos de cono calorimétrico de los diferentes laminados desarrollados.

Propiedad	MW	MW+I	CC
HRR_{media} (kW/m ²)	22,05 ± 2,60	16,09 ± 2,35	22,58 ± 2,68
$mARHE$ (kW/m ²)	33,06 ± 3,83	23,12 ± 3,70	34,54 ± 4,86
THR (kW/m ²)	13,32 ± 1,58	9,70 ± 1,42	13,10 ± 0,51
HRR_{max} (kW/m ²)	75,23 ± 9,40	57,07 ± 6,93	79,12 ± 15,13
t_{HRRmax} (s)	151 ± 21	185 ± 16	129 ± 21
EHC (MJ/kg)	15,23 ± 1,84	14,05 ± 1,77	15,36 ± 1,24

La velocidad de generación de calor medida por el cono calorimétrico es la energía térmica producida por unidad de tiempo durante la combustión de la muestra y dividido por el área de la superficie de la muestra [133]. El HRR está considerado como el parámetro más importante para la evaluación del comportamiento de los materiales frente al fuego [134].

El perfil de HRR fluctúa considerablemente con el tiempo debido a diversos eventos químicos y térmicos que se producen cuando el material compuesto se expone al fuego. Estos eventos se numeran en la Figura 3.45 desde el A hasta el D. La figura muestra un período de inducción inicial (A) en el que el material no libera prácticamente calor. El tiempo de exposición a la fuente de calor externa es insuficiente para calentar el laminado hasta la temperatura de descomposición. Después se da un aumento brusco del HRR (B) debido a la liberación repentina de calor procedente de la ignición de sustancias volátiles inflamables liberadas desde la superficie rica en resina del material compuesto. El material arde gradualmente a través de su espesor y la curva sigue aumentando hasta el valor máximo (HRR_{max}). Una vez alcanzado este valor la tasa de liberación de calor disminuye progresivamente debido a la formación sobre la superficie caliente de una capa carbonosa que actúa como barrera térmica (C). Esta capa

carbonosa reduce el HRR de dos maneras diferentes: (i) actúa como aislante térmico que retarda la transferencia de calor al material virgen subyacente y por lo tanto ralentiza la velocidad de descomposición, y (ii) limita el suministro de gases combustibles a la zona de la llama. Finalmente el HRR disminuye hasta valores prácticamente despreciables debido a que la matriz polimérica se ha degradado completamente (D) [67]. A lo largo de esta última etapa se produce la extinción de la llama (el calor absorbido por la superficie del material no es suficiente para mantenerla) y comienza la combustión incandescente del residuo carbonoso.

La curva de HRR que se muestra en la Figura 3.45 es típica de los materiales que generan altas cantidades de carbonilla y bajos niveles de volátiles inflamables, tales como los compuestos furánicos, compuestos fenólicos o los compuestos termoplásticos de altas prestaciones térmicas. La superior resistencia al fuego de estos materiales se atribuye a la naturaleza aromática de la matriz polimérica [67].

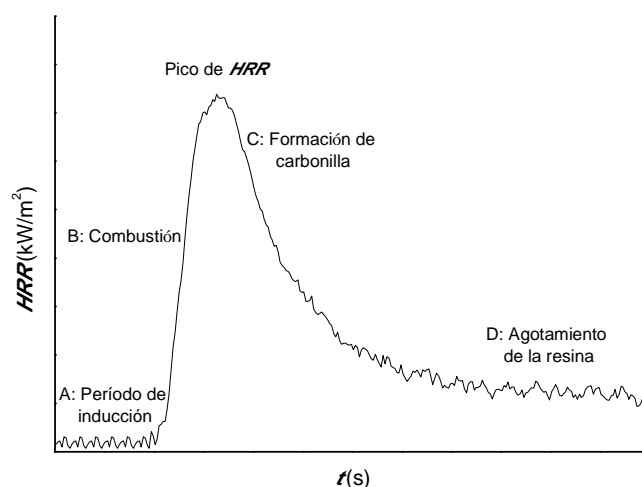


Figura 3.45. Curva de velocidad de generación de calor típica de materiales furánicos o fenólicos.

Las curvas de HRR obtenidas del ensayo de cono calorimétrico a 50 kW/m^2 para los tres materiales estudiados se muestran en la Figura 3.46. Todos los laminados siguen el mismo comportamiento, y visualmente, generan llamas de baja intensidad cuando se inflaman. De hecho, existe una relación entre el HRR y el desarrollo de la llama en los materiales.

Mientras que la adición de ignifugantes fosforo-nitrogenados afecta (y mejora) notablemente al comportamiento del material frente al fuego (HRR_{media} 30% más bajo), el proceso de calentamiento (o curado) no varía prácticamente los valores de HRR (HRR_{media} de MW es 2% menor que CC). La presencia de grupos de fósforo/nitrógeno promueve la formación de una mayor cantidad de capa carbonosa que protege al polímero del ataque térmico [135].

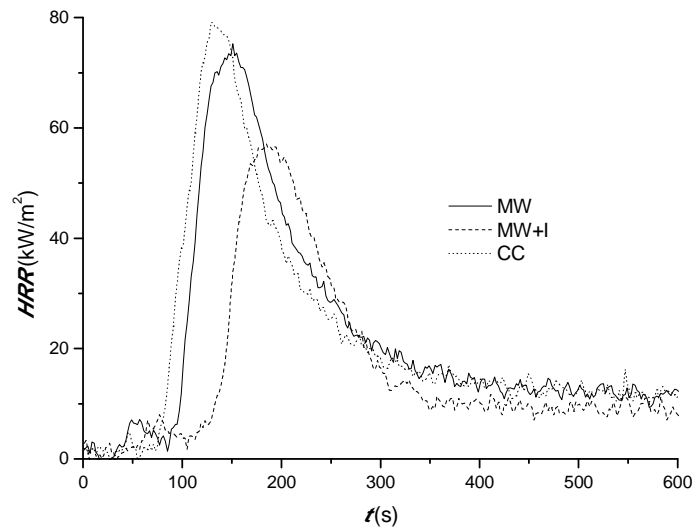


Figura 3.46. Curva de velocidad de generación de calor de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m².

En la Figura 3.47 se muestran los residuos obtenidos tras los ensayos del cono calorimétrico. Su aspecto final depende del comportamiento al fuego del material estudiado. Así, al final del proceso de combustión, los laminados sin ignifugar dejan menor cantidad de residuos (además de la fibra) que los laminados ignifugados. Este residuo proviene del aditivo retardante de la llama añadido y es capaz de resistir la transferencia de masa y calor [135].

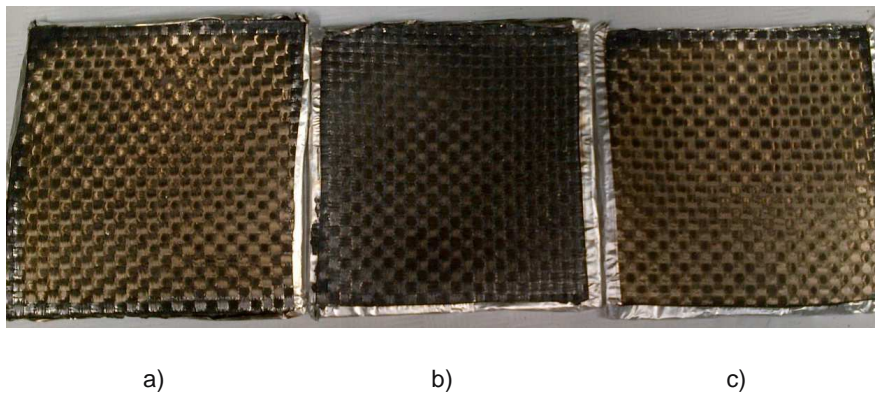


Figura 3.47. Fotografías representativas de los residuos generados por los tres laminados después de ser ensayados mediante el cono calorimétrico: a) MW, b) MW+I, c) CC.

El HRR_{max} es un buen indicador del nivel de inflamabilidad de un material, ya que se suele dar inmediatamente después de la ignición [67]. Al igual que en el caso de HRR , el curado por microondas no induce fuertes variaciones sobre el valor máximo de HRR (MW 5% menor que CC), mientras que la adición de ignifugantes muestra una gran influencia (25% menor) (Tabla 3.20). La reducción del máximo de HRR es muy común en los materiales compuestos ignifugados [67].

Por el contrario, el efecto del proceso de curado influye notablemente sobre el t_{HRRmax} ya que el curado por microondas retrasa este tiempo en un 15% (Tabla 3.20). Este hecho se puede atribuir al calentamiento volumétrico que genera una reticulación más homogénea y menores tensiones internas. El laminado resiste más tiempo pero una vez que arde el comportamiento

es muy similar. Por su parte, la adición de aditivos retardantes de llama retrasa este tiempo otro 23% (Tabla 3.20). La fase carbonosa generada por los ignífugantes reduce la difusión de los gases pirolíticos.

El *mARHE* y el *THR* se consideran medidas muy fiables de la aportación calorífica de un material a un fuego sostenido. Por su parte, el *EHC* es una medida de la eficacia de la combustión en la fase gaseosa, donde un valor pequeño sugiere mejores propiedades ignífugas [112]. Es un parámetro dependiente del tiempo y de la cantidad de volátiles liberados durante la combustión [134], que se define como:

$$EHC = \frac{\sum q(t)\Delta t}{m_i - m_f} \tag{3.2}$$

Donde m_i es la masa de la probeta con llama persistente y estable, m_f es la masa al final del ensayo, $q(t)$ es la tasa de generación de calor, y Δt es el intervalo de tiempo de muestreo.

Como se muestra en la Tabla 3.20, el material ignífugado presenta los valores más bajos de *mARHE*, *THR* y *EHC*.

3.6.1.2. Tiempo de ignición

La ignición es una de las propiedades de la reacción al fuego más importantes porque define el inicio de la combustión con llama. Tras la ignición los materiales compuestos generalmente arden con llamas altas y de gran temperatura que contribuyen a la rápida propagación del fuego. La facilidad de ignición que presenta un material se mide generalmente con el tiempo de ignición (*TTI*), que es el tiempo mínimo requerido para generar llamas estables y persistentes cuando se expone un material a una fuente de calor externa. Este tiempo depende de varios factores, tales como la disponibilidad de oxígeno, la temperatura de la fuente de calor, o de las propiedades de la matriz polimérica y de la fibra de refuerzo. El retardo de la ignición es una de las propiedades más destacadas de los compuestos furánicos, debido a que presentan una alta temperatura de descomposición, alta tendencia para la formación de carbonilla durante la descomposición y baja productividad de volátiles inflamables [67].

El tiempo de ignición de los materiales estudiados se ha determinado experimentalmente como el tiempo desde el inicio del ensayo ($t = 0$) hasta la aparición de una llama estable y persistente (más de 10 segundos) sobre la superficie del material. Los valores del *TTI* y del tiempo de extinción (*TTE*, *time to extinction*) de los materiales estudiados se recogen en la Tabla 3.21. Otro parámetro interesante para el estudio del comportamiento frente al fuego de los materiales compuestos furánicos es el tiempo de combustión con llama (*FT*, *flaming time*), que se calcula como *TTE-TTI*.

Tabla 3.21. Tiempos de ignición de los materiales desarrollados y estudiados.

Propiedad	MW	MW+I	CC
<i>TTI</i> (s)	103 ± 13	135 ± 16	100 ± 14
<i>TTE</i> (s)	341 ± 29	316 ± 29	344 ± 35
<i>FT</i> (s)	238 ± 37	181 ± 19	244 ± 46

La Tabla 3.21 muestra que los laminados siguen la misma tendencia que en el caso de la generación de calor. Los aditivos ignífugantes retrasan la ignición (≈ 30 s) y adelantan la extinción (≈ 25 s) debido a la estabilidad térmica proporcionada por la mayor cantidad de capa carbonosa protectora generada [135].

3.6.1.3. Pérdida de masa

La pérdida de masa aporta una medida cuantitativa de la cantidad de material que se descompone en un incendio. La cantidad y la velocidad de descomposición de los constituyentes orgánicos de un material compuesto se pueden determinar, en el transcurso de un incendio, mediante la medición de la evolución del peso de la muestra empleando técnicas tales como el cono calorimétrico [67].

Al igual que las propiedades de generación de calor o tiempo de ignición, la pérdida de masa se ve influenciada en gran medida por la capacidad de formación de carbonilla de los compuestos orgánicos. Los materiales que producen poca cantidad de carbonilla (resinas poliéster, resinas epoxi) experimentan una mayor pérdida de masa que los materiales que generan más carbonilla (resinas fenólicas, resinas furánicas, termoplásticos de altas prestaciones térmicas, etc.) [67].

Las curvas de pérdida de masa presentan cuatro regiones diferentes que se identifican como etapas de I a IV en la Figura 3.48. Cada etapa representa un evento diferente en la respuesta al fuego del material. La etapa I representa un período muy corto de tiempo en el que el material no muestra cambio de peso al exponerse inicialmente a la radiación del cono. En esta etapa el material se calienta pero no alcanza su temperatura de descomposición. La etapa II se caracteriza por una rápida pérdida de masa debido a la descomposición de la matriz plástica. Durante la etapa III, se produce un pequeño cambio en la pérdida de masa debido a que se ha degradado la mayor parte de la matriz polimérica y únicamente una pequeña región del material virgen (cara trasera de la probeta) no se ve afectada por el fuego. En esta etapa el material se comporta térmicamente como un material delgado por lo que la velocidad de pérdida de masa aumenta. Por último, en la etapa IV se alcanza un valor mínimo constante debido a que la matriz polimérica se ha consumido. Este valor representa la masa final del laminado degradado, que incluye la masa de la fibra de refuerzo y la carbonilla residual [67].

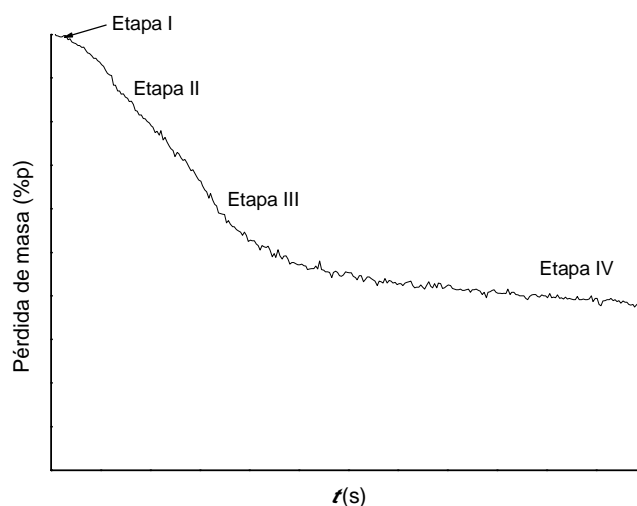


Figura 3.48. Curva típica de la pérdida de masa de materiales furánicos o fenólicos.

Las curvas de pérdida de masa obtenidas del ensayo de cono calorimétrico a 50 kW/m^2 para los tres materiales estudiados se muestran en la Figura 3.49. Todos los laminados siguen el mismo comportamiento, aunque el laminado ignifugado sufre una pérdida de masa final ligeramente inferior (1%). Se puede observar que al exponer al fuego los compuestos de matriz furánica reforzada con fibra de basalto, aproximadamente un 50% de la resina (15% del material) se ha transformado en carbonilla que actúa como barrera térmica.

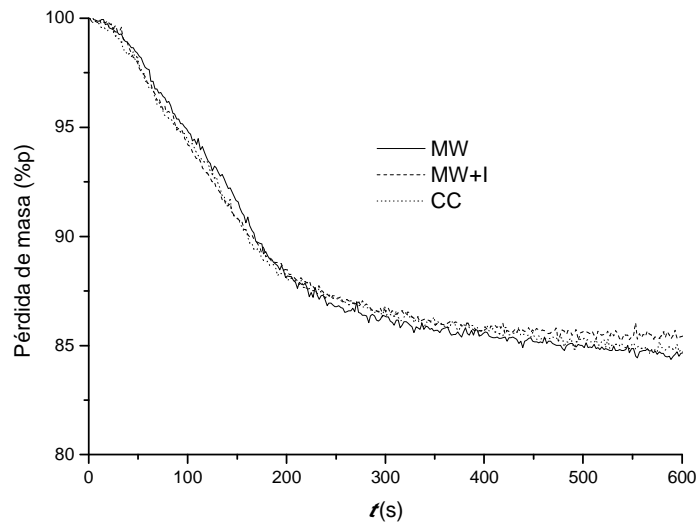


Figura 3.49. Curva de la pérdida de masa de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

Al igual que para la pérdida de masa, las curvas de velocidad de pérdida de masa (Figura 3.50) presentan 4 regiones bien diferenciadas (I a IV). Tras una pequeña etapa inicial (I) donde el material no ha alcanzado su temperatura de descomposición, se muestra un pico inicial (II) debido a la rápida descomposición de la capa superficial rica en resina. Después la tasa de pérdida de masa disminuye hasta estabilizarse debido al aislamiento térmico proporcionado por la carbonilla superficial generada [134,136]. Después se vuelve a dar un aumento de la velocidad de pérdida de masa (III) debido a que el laminado se comporta térmicamente como un material delgado [134]. Por último la velocidad de pérdida de masa disminuye a medida que se degrada la matriz polimérica (IV) [67].

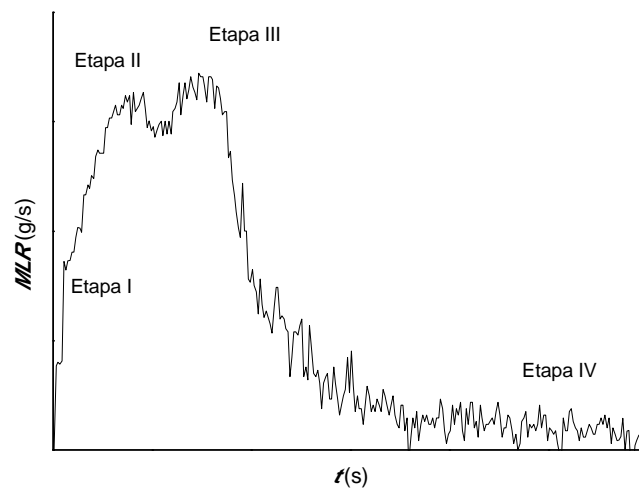


Figura 3.50. Curva típica de la velocidad de pérdida de masa de materiales furánicos o fenólicos.

Las curvas de velocidad de pérdida de masa obtenidas del ensayo de cono calorimétrico a 50 kW/m^2 para los tres materiales estudiados se muestran en la Figura 3.51. Todos los laminados siguen el mismo comportamiento.

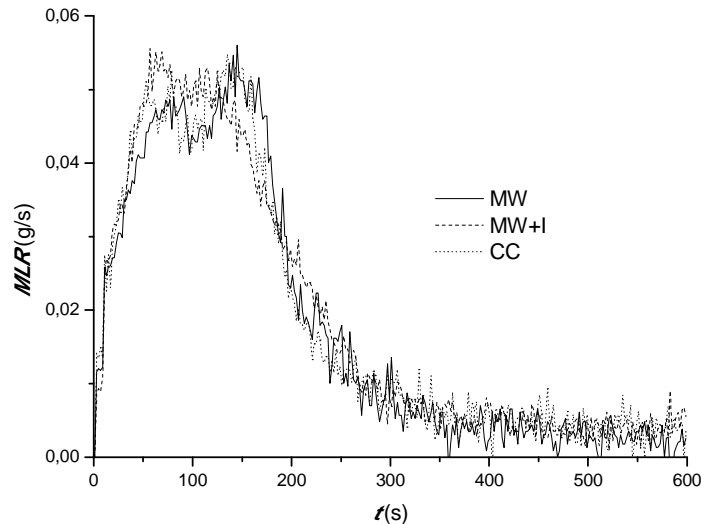


Figura 3.51. Curva de la velocidad de pérdida de masa de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

En los tres casos de la descomposición térmica del laminado se generan dos picos que corresponden con el cambio de comportamiento térmico de material grueso a material delgado [134,136]. La adición del ignifugante aumenta la altura del primer pico (debido a la descomposición de los ignifugantes) mientras que disminuye la del segundo (formación de una mayor cantidad de capa carbonosa).

3.6.1.4. Generación de humos

Una de las principales preocupaciones de seguridad en el empleo de materiales compuestos es la generación de humo denso en un incendio. El humo producido por estos materiales es una mezcla de pequeños fragmentos de fibra y partículas carbonosas (hollín) ultra finas. La exposición a corto plazo al humo generado por los materiales compuestos no se considera un peligro para la salud. Sin embargo, el humo puede ser muy denso y reducir la visibilidad, causando desorientación y complicando la lucha contra el fuego. Por estas razones de seguridad se caracterizan las propiedades de humo de los materiales compuestos [67]. La generación de humo es otra propiedad de la reacción al fuego, la cual puede ser medida mediante el sistema de láser fotométrico del cono calorimétrico.

La Figura 3.52 compara el coeficiente de extinción de los tres laminados furánicos desarrollados y expuestos al mismo flujo de calor (50 kW/m^2). El *EC* es la medida (cuantitativa) de la eficacia de conversión de los volátiles inflamables (liberados por un material combustible) en humo. El *EC* aumenta rápidamente con el inicio de la combustión hasta un máximo, para posteriormente volver a bajar al valor mínimo constante inicial. El material ignifugado presenta valores de *EC* superiores, además otro pico (a 80 s) debido a la descomposición de los aditivos fósforo/nitrogenados.

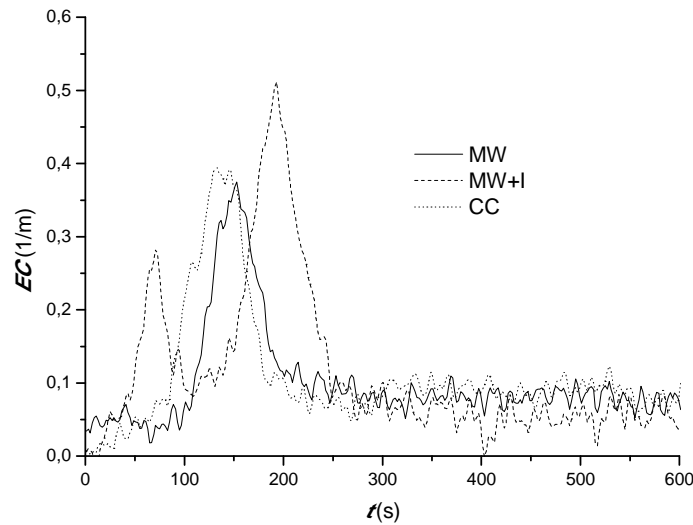


Figura 3.52. Curva de generación de humo (o EC) de los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m².

3.6.1.5. Toxicidad de los gases

Mientras que la propiedad más importante de la reacción al fuego, tal y como se ha mencionado anteriormente, es el *HRR*, a menudo el mayor peligro para la salud en un incendio lo crean los gases tóxicos liberados durante la combustión. Además de CO y CO₂, durante la combustión de los materiales compuestos se producen una gran variedad de gases [67]. La cuantificación de las emisiones de especies gaseosas a lo largo de la combustión de los materiales a escala de laboratorio (cono calorimétrico) es una herramienta muy útil para extrapolar a escenarios a gran escala [134].

La Tabla 3.22 muestra las emisiones de CO₂ y CO liberados durante el proceso de descomposición de los materiales compuestos furánicos. Estas medidas se han realizado utilizando el analizador de CO/CO₂ conectado a la misma línea de alimentación de la toma de muestras del analizador de oxígeno empleado para evaluar el *HRR*.

Tabla 3.22. Emisiones de CO₂ y CO de los laminados desarrollados y estudiados.

Propiedades	MW	MW+I	CC
Producción de CO ₂ (g/m ²)	1353,05 ± 116,49	937,91 ± 78,29	1354,35 ± 155,31
Tasa de producción de CO ₂ (g/m ² s)	2,25 ± 0,19	1,56 ± 0,13	2,35 ± 0,40
Producción efectiva de CO ₂ (g/g)	1,48 ± 0,22	1,25 ± 0,10	1,62 ± 0,13
Producción de CO (g/m ²)	111,97 ± 14,98	137,23 ± 10,42	105,80 ± 7,10
Tasa de producción de CO (g/m ² s)	0,19 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,18 ± 0,01
Producción efectiva de CO (g/g)	0,12 ± 0,01	0,19 ± 0,03	0,13 ± 0,03
Relación CO:CO ₂	0,084 ± 0,006	0,147 ± 0,017	0,081 ± 0,015
Relación efectiva de CO:CO ₂	0,081 ± 0,009	0,155 ± 0,021	0,077 ± 0,013

La Figura 3.53 muestra las concentraciones de O₂, CO₂ y CO obtenidas simultáneamente con el tiempo.

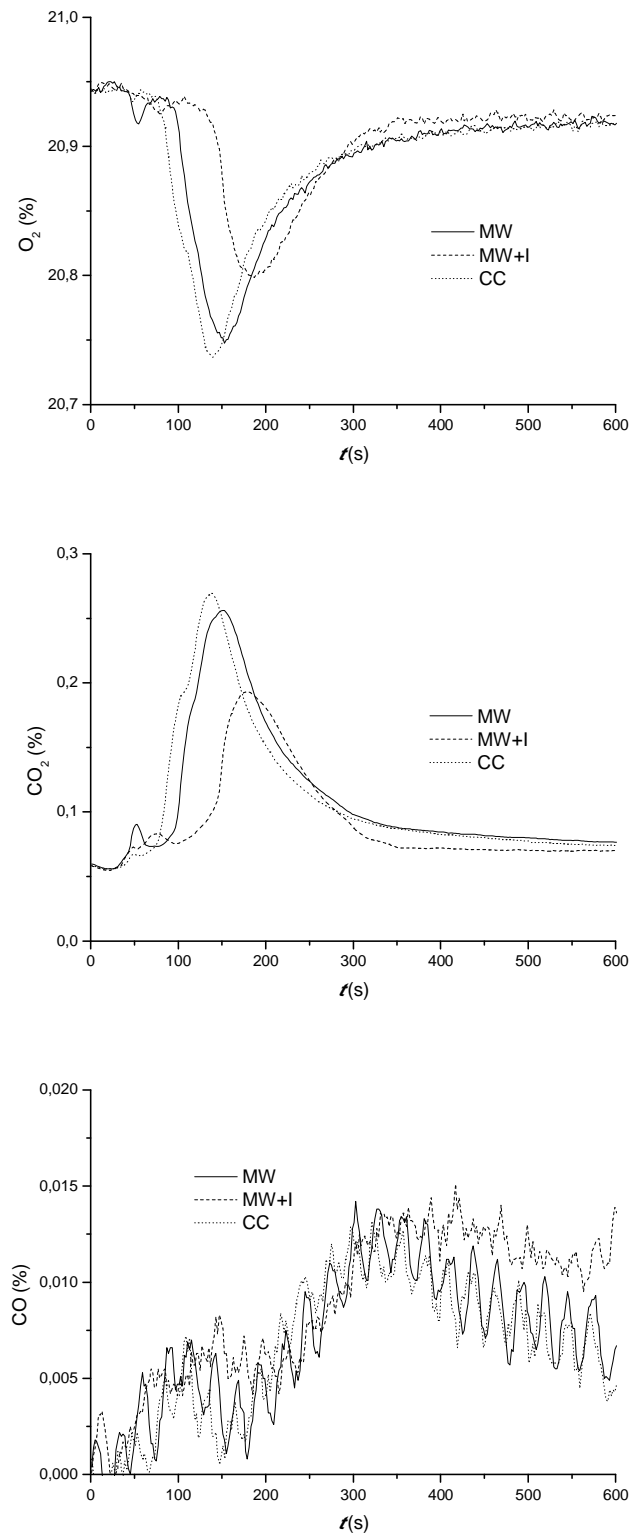


Figura 3.53. Perfiles de reducción de O_2 , y producción de CO_2 y CO para los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

El laminado ignifugado consume menos O_2 y genera menos CO_2 , aunque más CO. La diferencia entre los otros dos materiales es prácticamente nula.

Por otro lado, mientras que la combustión completa se basa en la conversión del combustible en CO_2 y agua, cuando es incompleta se forman humo negro y CO . Mediante la observación de la relación molar de CO a CO_2 , se puede observar el cambio de la concentración en la fase gaseosa de estas especies [112]. En la Tabla 3.22 se muestra la fracción molar $\text{CO}:\text{CO}_2$, donde el material ignifugado produce una combustión más incompleta.

Durante los ensayos del cono calorimétrico, se ha utilizado el FTIR acoplado para medir las concentraciones de otros gases. Durante el proceso de combustión se han cuantificado 12 especies (H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , CH_4 , C_2H_6 , formaldehído CHOH , metanol CH_3OH , ácido acético $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, acetona $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CS_2 , HCN) que presentan importantes emisiones y muestran una tendencia de generación clara. También se han detectado emisiones de NO_x , C_2H_4 , C_3H_8 , C_6H_6 y C_7H_{10} , aunque en cantidades muy bajas y sin tendencias de generación claras, por lo que se ha decidido no incluirlas en el estudio. La Tabla 3.23 muestra los valores de concentración de los gases de combustión liberados durante el proceso de descomposición de los tres laminados.

Tabla 3.23. Valores de concentración de los gases de combustión liberados por los tres laminados desarrollados y expuestos a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

Especies (ppm)	MW	MW+I	CC
H_2O	7492781 ± 476813	6494529 ± 415682	7349889 ± 442665
CO_2	829380 ± 12980	805780 ± 21254	838887 ± 35742
CO	45691 ± 6649	58279 ± 3428	42673 ± 1168
SO_2	4907 ± 180	2385 ± 112	5290 ± 605
CH_4	7597 ± 770	15222 ± 851	7770 ± 726
C_2H_6	11999 ± 1302	17117 ± 1248	13149 ± 1126
CHOH	622 ± 79	450 ± 24	455 ± 43
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	474 ± 37	618 ± 41	526 ± 29
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	451 ± 24	2334 ± 101	792 ± 73
CH_3OH	241 ± 15	7101 ± 246	138 ± 8
CS_2	3043 ± 215	1995 ± 86	3231 ± 361
HCN	791 ± 39	2637 ± 192	734 ± 157

Las concentraciones de CHOH y $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ han sido similares para los tres materiales. Sin embargo, el material ignifugado ha generado mayores concentraciones de CO , CH_4 , C_2H_6 , CH_3OH , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ y HCN , y menores de H_2O , CO_2 , SO_2 y CS_2 . Este hecho es atribuible al efecto que tienen los ignifugantes sobre el proceso de descomposición de los materiales compuestos.

3.6.1.6. Análisis global de la descomposición de las furánicas

El fuego es un fenómeno complejo que puede desarrollarse en varias etapas antes de decaer. El evento de la combustión se vuelve más complejo cuando está implicado un material polimérico, ya que pueden proporcionar una fuente rica de combustible de hidrocarburos que impulsan el crecimiento del incendio, incluso después de que la fuente original de combustible se haya agotado o extinguido [67]. Por ello, la comprensión de la cinética de degradación de los polímeros es un paso importante en el conocimiento y desarrollo de sus propiedades ignífugas. La inflamabilidad de los polímeros se define en base a diversos parámetros, tales como las tasas de combustión (degradación de sólidos, generación de calor), las tasas de propagación (llama, pirólisis, extinción, llama latente), las características de ignición (tiempo de ignición, temperatura de ignición, flujo de calor crítico para el encendido), generación de productos (en particular, las emisiones de especies tóxicas), producción de humo, etc. [111].

En particular, los procesos de combustión de polímeros que carbonizan (como las resinas furánicas) suelen desarrollarse por dos vías alternativas, combustión con llama y combustión incandescente (llama latente). La combustión con llama se consigue cuando el calor liberado por la combustión de los productos volátiles en fase gaseosa es suficiente para degradar el

combustible sólido y propagar la llama. Si la temperatura o la intensidad del flujo de calor están por debajo de ciertos niveles, la oxidación del residuo carbonoso podría dar lugar a la combustión incandescente [111].

En general, cuando un material se expone a un flujo de calor suficientemente importante (un incendio), la matriz se descompone térmicamente para producir gases volátiles, partículas de hollín y partículas sólidas carbonosas aéreas (humo). Los volátiles se componen de una gran variedad de vapores y gases, tanto inflamables (CO , CH_4 , etc.) como no inflamables (CO_2 , H_2O , etc.). En la zona de la llama, las sustancias volátiles inflamables reaccionan con el oxígeno de la atmósfera del fuego, dando lugar a la formación de los productos de combustión finales (generalmente CO_2 , agua, partículas de humo y una pequeña cantidad de CO) acompañados por la liberación de calor [67].

Analizando conjuntamente el calor, la masa, el humo y los gases emitidos en la combustión, se pueden conocer las etapas del proceso de descomposición de un material. Todas las probetas ensayadas han seguido el mismo comportamiento en la combustión, y visualmente, las llamas emitidas por el laminado al arder han sido de pequeña intensidad. Por ello, se ha estudiado una de las probetas del laminado MW.

Los gráficos se han dividido en cinco etapas para una mejor comprensión del proceso de combustión:

- Etapa A. Descomposición y llama intermitente.
- Etapa B1. Ignición y crecimiento del fuego.
- Etapa B2. Decaimiento del fuego.
- Etapa B3. Combustión incandescente (llama latente) con llama.
- Etapa C. Extinción y llama latente o incandescente.

La etapa A y la B están separadas por el *TTI*, mientras que la etapa B y la C están separadas por el *TTE*.

La Figura 3.54 muestra los gráficos de *HRR* y *MLR* obtenidos a partir de la descomposición térmica del laminado MW expuesto a 50 kW/m^2 .

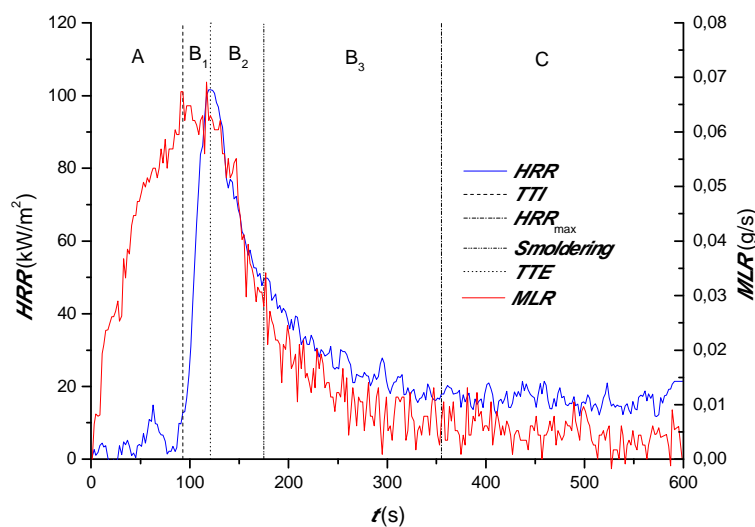


Figura 3.54. Curvas de *HRR* y *MLR* del laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

La Figura 3.55 muestra los gráficos de *HRR* y *EC* obtenidos a partir de la descomposición térmica del laminado MW expuesto a 50 kW/m^2 .

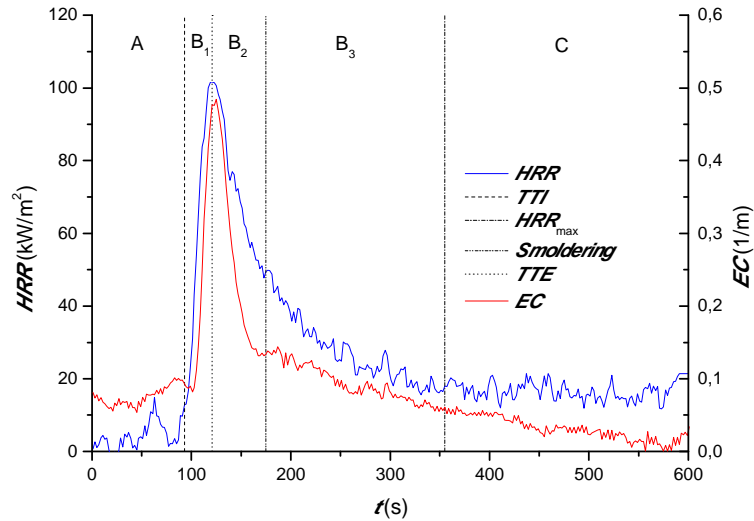


Figura 3.55. Curvas de *HRR* y *EC* del laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

Las Figuras 3.56, 3.57, 3.58 y 3.59 muestran la evolución de la concentración de los diferentes gases obtenidos a partir de la descomposición térmica del laminado MW expuesto a 50 kW/m^2 . La cuantificación de la concentración de los gases se ha llevado a cabo mediante el FTIR acoplado al cono calorimétrico. Los gases se han dividido en cuatro familias en función de su comportamiento durante el proceso de combustión: gases combustibles principales (CO , CH_4 , C_2H_6 , HCN), gases combustibles secundarios ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CH_3OH , CHOH), productos de combustión (CO_2 , SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, CS_2) y vapor de agua.

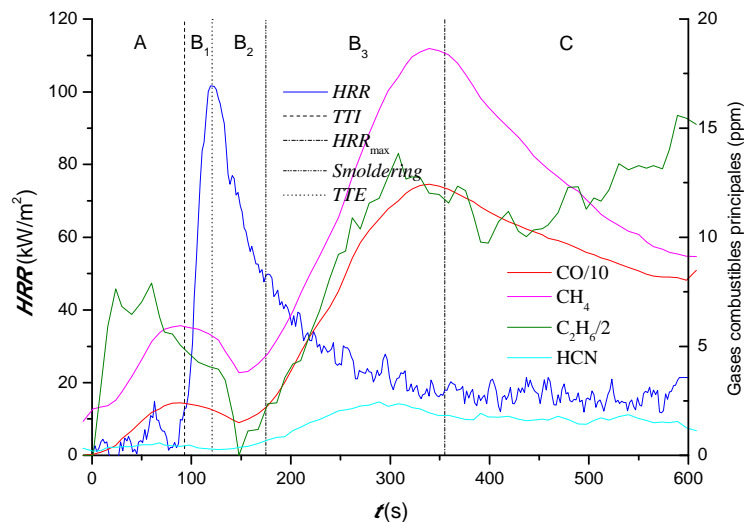


Figura 3.56. Gases combustibles principales emitidos por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

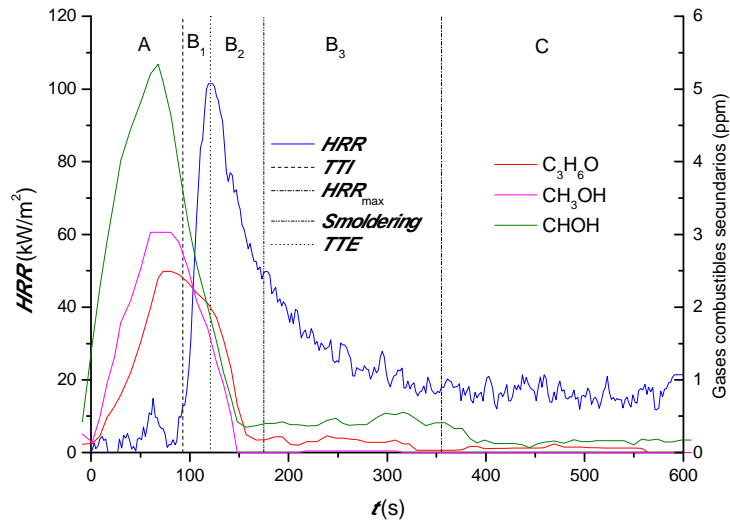


Figura 3.57. Gases combustibles secundarios emitidos por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

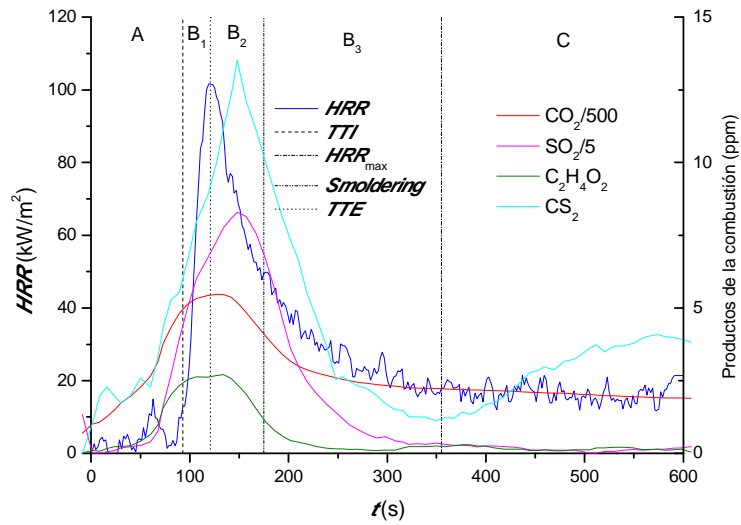


Figura 3.58. Productos de la combustión emitidos por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m^2 .

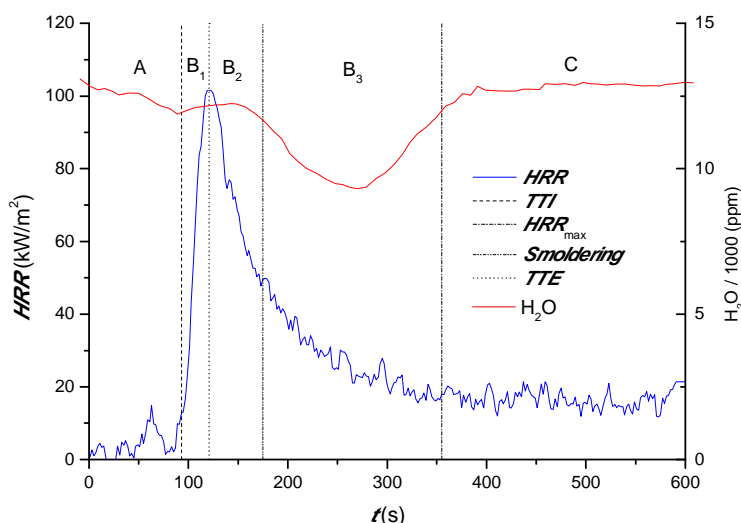


Figura 3.59. Vapor de agua emitido por el laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m².

En la Tabla 3.24 se muestran los valores de concentración de los 12 gases cuantificados y analizados.

Tabla 3.24. Valores de concentración de las diferentes especies gaseosas en cada etapa de la combustión del laminado furánico expuesto a un flujo de calor de 50 kW/m².

Especies (ppm)	Etapas				
	A	B ₁	B ₂	B ₃	C
H ₂ O	1108117	460232	602500	1882006	3086177
CO ₂	109547	101533	122082	236344	246294
CO	975	872	873	15221	23554
SO ₂	382	1191	1936	1374	187
CH ₄	359	214	212	2398	3016
C ₂ H ₆	1319	322	165	3436	5828
CHOH	354	88	28	79	39
C ₂ H ₄ O ₂	67	99	102	46	38
C ₃ H ₆ O	124	80	33	25	13
CH ₃ OH	180	72	12	2	0
CS ₂	328	318	585	605	720
HCN	36	13	22	340	391

La descomposición térmica del compuesto furánico se produce en 5 etapas continuas. Los fenómenos físicos y químicos asociados se pueden identificar como:

A. Descomposición y llama intermitente

Cuando un compuesto se calienta a una temperatura suficientemente alta, la matriz polimérica se descompone térmicamente. La mayoría de las matrices poliméricas se descomponen en el intervalo de temperatura de aproximadamente 350 a 600 °C, con la producción de gases inflamables. La descomposición se produce por una serie de reacciones que rompe las cadenas del polímero en compuestos volátiles de bajo peso molecular que se difunden en la llama. Dependiendo de la composición química y la estructura molecular del polímero, las reacciones de degradación térmica pueden seguir varios caminos. La mayoría de las resinas utilizadas en los materiales compuestos se degradan térmicamente por un proceso de escisión

de la cadena al azar. Esto consiste básicamente en la rotura de las cadenas largas por los puntos de unión de menor energía. Otros procesos de descomposición habituales son la despolimerización (ruptura de las cadenas en monómeros) o la escisión del final de cadena (degradación que comienza en los extremos de la cadena y se propaga a lo largo de la longitud de la misma) [67].

Las llamas intermitentes (o *flashing*) son otra de las características importantes que pueden ocurrir en una combustión. Un *flash* es un fuego repentino e intenso causado por la ignición de una mezcla de aire y sustancias inflamables dispersas. Se caracteriza por una alta temperatura y un tiempo de duración corto (<1 s).

El perfil de *HRR* muestra un periodo inicial en el que el compuesto no libera calor, tal y como se ha explicado anteriormente. En esta etapa (a 50 s) se observan llamas intermitentes debido a que la concentración de los gases inflamables no es lo suficientemente alta como para mantener la llama. El perfil de *MLR* muestra un aumento inicial debido a la rápida descomposición de la capa superficial rica en resina, que conduce a la formación de los gases combustibles principales y secundarios (CO, CH₄, CHOH, etc.). La concentración de los gases combustibles secundarios (CH₃OH, CHOH, C₃H₆O) aumenta hasta que comienza el *flashing* y después disminuye. Este hecho podría mostrar que estos gases son los responsables del propio *flashing*. Sin embargo, la producción de humo no muestra ningún tipo de cambio en esta etapa, ya que los gases que se producen no son opacos y no emiten señal alguna en el sistema láser-fotométrico. Además, aunque el agua es un producto de la descomposición y debería aumentar, se observa un descenso inicial de su concentración. Este hecho se puede explicar porque reacciona para generar gases como el CH₃OH, CHOH y otros gases que el FTIR utilizado no analiza.

B1. Ignición y crecimiento del fuego

La iniciación y el crecimiento de los incendios se ven afectados por una multitud de factores, incluyendo el tipo de combustible (poder calorífico) carga de combustible, tamaño de combustible (área), contenido de oxígeno en la llama, velocidad del viento, y localización del fuego (espacio abierto o cerrado). En el caso de los materiales compuestos expuestos al fuego, el material en sí puede ser una fuente rica de combustible que provoca el aumento de la temperatura y el desarrollo de la llama [67].

Independientemente del proceso de descomposición, cuando la presión de vapor y el peso molecular de los fragmentos de la cadena polimérica se vuelven lo suficientemente pequeños, se difunden en el interior de la llama. La mayoría de los gases desprendidos son hidrocarburos volátiles altamente inflamables que se convierten en combustible para mantener la llama. Dependiendo de la naturaleza química del polímero, se volatiliza entre el 30% y el 100% de la matriz y las fibras. Por lo tanto, una gran cantidad de los componentes del material compuesto pueden proporcionar un suministro abundante de los gases inflamables [67].

La ignición es el momento en el que la fuente de combustible se inflama y mantiene una llama sostenida, persistente y estable. El crecimiento inicial de un incendio depende principalmente del propio combustible. El fuego y la temperatura irán aumentando, siempre que se disponga de combustible y oxígeno suficiente [67].

Tras la ignición, la exotermia de las reacciones provoca un flujo de calor que calienta el combustible sin quemar. Para que se produzca la propagación de la llama y la degradación del material, la zona inflamada debe proporcionar el suficiente calor a la zona sin inflamar. Al mismo tiempo, las condiciones en la fase gaseosa deben ser las adecuadas. Tras la ignición y la propagación de las llamas, tiene lugar la inflamación de los sólidos que proporciona el calor para la pirólisis sólida y la continuación del proceso de combustión [111].

La parte inicial (baja y constante, pero con *flashing*) es seguida por un rápido aumento del *HRR* debido a la liberación repentina de calor procedente de la ignición de las sustancias volátiles inflamables liberadas desde la superficie rica en resina del material compuesto. A partir de aquí el material se quema gradualmente a través de su espesor. La curva aumenta hasta un máximo [67]. En esta etapa la *MLR* se mantiene constante (incluso sufre una ligera bajada) debido al aislamiento térmico proporcionado por la carbonilla superficial formada (tal como se ha explicado anteriormente). Al final de la etapa, donde el *MLR* se mantiene en un valor prácticamente constante (y máximo), el *HRR* y los productos de combustión (Figuras 3.54 y 3.58) alcanzan su valor máximo. Los productos de combustión (CO_2 y SO_2) se comportan de manera similar al *HRR* debido a que no toman parte en el proceso de combustión como combustibles. Hay que destacar el comportamiento extraño del $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ y del CS_2 , que a pesar de que son gases combustibles, su concentración no disminuye en esta etapa. Este hecho podría ser debido a que se generan, el $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ a partir del agua y el CS_2 del azufre del catalizador, y se consumen al mismo tiempo.

Por otro lado, los gases combustibles principales y secundarios (CH_4 , C_2H_6 , etc.) disminuyen porque se consumen en el proceso de combustión como combustible. Además, aunque el agua es un producto de la combustión, no hay un importante aumento de su concentración. Al igual que en la etapa anterior (etapa A), el H_2O se utiliza para generar otros gases, tales como el $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Sin embargo, en esta etapa su concentración se mantiene prácticamente constante (no disminuye como en la anterior) debido a que la cantidad de agua generada durante esta etapa es mucho mayor que en otras etapas (descomposición).

Por último, la producción de humo aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo, que también coincide con el HRR_{max} . La producción de humo está totalmente relacionada con el inicio y desarrollo de la llama.

B2. Decaimiento del fuego

Cuando la concentración de los gases combustibles generados decrece, se hace más difícil mantener la llama. Esta etapa se conoce como decaimiento del fuego. Tras el máximo, el *HRR* disminuye progresivamente debido a la formación y crecimiento de la capa carbonosa protectora formada sobre la superficie caliente. La concentración de los productos de combustión (CO y SO_2) disminuye y este hecho conduce a la reducción del *MLR*. El humo y los productos de combustión, tras el máximo, disminuyen. Los gases combustibles principales, sin embargo, alcanzan un valor mínimo y luego aumentan manteniendo así la combustión con llama. Los gases combustibles secundarios disminuyen hasta alcanzar un valor bajo y constante. La concentración del agua, por su parte, disminuye de nuevo.

B3. Combustión incandescente con llama

La combustión incandescente o latente (*smoldering*) es una de las formas de fuego más peligrosas ya que se trata de un generador muy importante de CO con el consiguiente daño para la salud. Los productos de la combustión incandescente son la carbonilla y los volátiles inflamables. La cinética global de la combustión incandescente se puede describir como la pirólisis endotérmica de los sólidos y la oxidación exotérmica de los sólidos y la carbonilla [111].

Como la descomposición del polímero continua hacia las capas internas del laminado, el combustible para la combustión disminuye, y el *HRR*, el *MLR*, el *EC* y los productos de combustión también disminuyen. Los gases combustibles principales, por su parte, aumentan hasta un valor máximo (a $t = \text{TTE}$), mientras que el agua llega a un mínimo y vuelve al valor inicial. Vale la pena señalar el comportamiento del HCN , que solo se genera en la etapa con llama latente (*smoldering*), ya sea con llama o sin ella (Figura 3.56)

C. Extinción y llama incandescente

La etapa final, la extinción, se produce cuando el combustible se consume, causando una bajada de la temperatura [67]. Tras 320-340 s, la combustión con llama se detiene (*TTE*). El calor absorbido por la superficie del material compuesto restante no es suficiente para mantener la llama. Este hecho provoca la extinción de la llama [136]. El *HRR* se vuelve insignificante cuando la matriz polimérica se ha degradado completamente. La última parte de la curva representa la oxidación del residuo carbonoso en la interfase sólido-gas (una vez quemados los volátiles inflamables) [67,136].

En esta etapa, el *MLR*, el *HRR*, el *EC*, los gases combustibles secundarios y el agua se mantienen constantes. Los gases combustibles principales disminuyen desde el máximo en $t = TTE$ (porque están asociados o relacionados con la llama), mientras que el CS_2 se genera en pequeñas cantidades (porque está asociado o relacionado con la combustión incandescente o *smoldering*).

4. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este capítulo se muestran las conclusiones generales derivadas del trabajo, las aportaciones más relevantes del mismo, así como las posibles líneas futuras que permitirían completar el trabajo desarrollado en esta tesis.

4.1. CONCLUSIONES

A continuación se detallan las conclusiones a las que se ha llegado tras el desarrollo de la tesis.

4.1.1. Caracterización química y cinética

La caracterización química y el análisis cinético realizado, permiten el estudio de la matriz furánica y sus mecanismos de curado con ácido *p*-toluensulfónico.

Se han propuesto posibles rutas de reacción basadas en los cambios de la estructura química durante el curado. Se ha determinado que es una resina con bajo contenido en alcohol furfúrico (<1%), modificada con urea, de peso molecular M_n (Da) = 139 y M_w (Da) = 324, de estructura con puentes éter y metileno entre anillos furánicos, y un 15% de contenido en agua.

Se puede deducir, además, en base a los cambios de la energía de activación con la conversión, que la polimerización de la resina furánica se desarrolla en base a cinéticas multi-etapa: primero se forman las especies activas, después tienen lugar las reacciones de condensación, posteriormente se dan reacciones en paralelo (Diels-Alder, conjugación, etc.) y finalmente el cambio al control difusional.

Se han calculado los parámetros cinéticos de la resina furánica mediante la aplicación de diferentes métodos numéricos. El análisis isoconversional avanzado de Vyazovkin proporciona el método más preciso para el estudio de la cinética de curado de la resina furánica.

Por su parte, el empleo de la tecnología microondas tiene un efecto positivo sobre el curado de la resina furánica. Se logran mayores velocidades de reacción (1,2-1,7 veces superiores) a la vez que tiempos de curado más cortos (se reducen a la mitad). Este comportamiento es debido a la capacidad de las microondas para enfocar el calentamiento en los grupos OH (o grupos polares), que son los centros activos que reaccionan en la polimerización de las resinas furánicas. Se da un aumento de la energía o velocidad de transferencia energética en las especies reactivas. En el caso del curado convencional, el material requiere una mayor cantidad de energía para calentarse completamente.

Además, el curado por microondas disminuye los parámetros cinéticos. La disminución en un 13% de la energía de activación se puede explicar con el descenso de la cantidad de energía vibracional necesaria para la formación de los complejos activos. Por su parte, la disminución en un 14% del factor pre-exponencial se explica con el descenso en el número de transferencias energéticas por unidad de tiempo (frecuencia o velocidad de transferencia) causado por un aumento de la energía en los complejos activos.

Por último, cabe destacar que mediante la tecnología de microondas también se consigue reducir aproximadamente a la mitad el consumo energético requerido para lograr el curado de los laminados furánicos reforzados con fibra de basalto.

4.1.2. Caracterización a impacto

Se ha estudiado la respuesta al impacto de los materiales compuestos furánicos reforzados con fibra de basalto. Los ensayos se han llevado a cabo empleando un dispositivo de caída de dardo instrumentado, con el fin de estudiar la influencia del curado microondas y de los aditivos ignifugantes sobre las propiedades a impacto del material.

Los materiales compuestos curados por microondas presentan valores superiores de ILLS (13%), de umbral de delaminación (5%), de carga máxima (18%) y de umbral de penetración (15%). Basándose en estos resultados, se puede concluir que el curado por microondas mejora

la resistencia al impacto y tolerancia al daño del material compuesto de resina furánica reforzada con basalto. Este hecho puede ser justificado por la reducción de tensiones internas, el curado más homogéneo y la mejor adhesión fibra/matriz inducidos por el calentamiento en masa volumétrico. Por su parte, el ignifugante tiene un efecto plastificante que mejora ligeramente las propiedades a impacto del material (un 6% la carga máxima o un 5% el umbral de penetración)

4.1.3. Caracterización a fuego

Se ha estudiado el comportamiento al fuego de los materiales compuestos furánicos reforzados con fibra de basalto. Los ensayos se han llevado a cabo empleando el cono calorimétrico acoplado al FTIR, con el fin de estudiar la influencia del curado microondas y de los aditivos ignifugantes sobre las propiedades a fuego del material. Se han medido y calculado varios parámetros característicos del proceso de descomposición térmica de los materiales, tales como la liberación de calor, la pérdida de masa o el tiempo de ignición. Además se ha realizado un análisis global de la degradación térmica y de las emisiones gaseosas de los laminados furánicos.

El estudio ha mostrado que los materiales compuestos furánicos tienen un buen comportamiento al fuego inherente, con bajos valores de velocidad de generación de calor, debido a su estructura molecular innata.

El hecho de añadir un ignifugante en base fósforo/nitrógeno mejora las propiedades relacionadas con el desprendimiento de calor. Este hecho se ve corroborado al producirse un aumento en el tiempo de inflamación, así como una disminución en el máximo de la tasa media de la emisión de calor (*mARHE*) y de la cantidad de calor total emitida. Una conclusión similar se puede obtener de la pérdida de masa, ya que el fósforo/nitrógeno que contiene el aditivo ignifugante induce a la deshidratación del polímero y a formar una capa carbonosa en la superficie de la probeta que protege las capas inferiores del material de su degradación al ser sometidas a la acción del fuego. Sin embargo, la adición del ignifugante conlleva a una mayor producción de humos debido a la propia naturaleza de los gases emitidos (más densos que los procedentes de la resina furánica) y provoca reacciones de combustión más alejadas de la idealidad (generación de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Este hecho se corrobora con una mayor generación de CO y menor de CO_2 .

En cuanto al efecto del curado por microondas, hay que destacar que aunque la mayoría de las propiedades son ligeramente superiores a las del curado convencional, las diferencias son prácticamente despreciables.

El análisis químico de los gases emitidos ha mostrado que las especies con concentraciones más relevantes son: H_2O , CO, CO_2 , SO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CHOH, CH_3OH , CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ y HCN.

Por último, analizando conjuntamente el calor, la masa, el humo y los gases emitidos en la combustión, se han establecido las etapas del proceso de degradación térmica de los laminados furánicos:

- Etapa A. Descomposición y llama intermitente.
- Etapa B1. Ignición y crecimiento del fuego.
- Etapa B2. Decaimiento del fuego.
- Etapa B3. Combustión incandescente (llama latente) con llama.
- Etapa C. Extinción y llama latente o incandescente.

Los gases se comportan de manera diferente a lo largo del proceso de combustión, así:

- Los gases combustibles principales (CO , CH_4 , C_2H_6 y HCN) se consumen en la combustión, ya que están asociados a las llamas.
- Los gases combustibles secundarios ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CH_3OH y CHOH) se consumen en la combustión y se pueden considerar los responsables del *flashing* inicial de la etapa de descomposición.
- Los productos de combustión (CO_2 , SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ y CS_2) presentan un comportamiento similar al HRR.
- El agua presenta concentraciones más bajas de las esperadas, debido a su participación en la generación de otras especies gaseosas.

4.2. APORTACIONES

Las aportaciones más relevantes derivadas de la investigación desarrollada en esta tesis, han sido las siguientes:

- Publicación y presentación oral. “*Propiedades mecánicas del laminado furánico/basalto curado por microondas*”. Congreso nacional de materiales compuestos (MATCOMP'13). Algeciras 2013.
- Publicación y presentación oral. “*Materiales compuestos naturales. Resistencia al fuego y al impacto de los eco-composites furánicos*”. Congreso nacional de materiales compuestos (MATCOMP'11). Girona 2011.
- Publicación. “*Próxima estación: EN 45545, los plásticos y la nueva normativa europea que rige el comportamiento al fuego en el sector ferroviario*”. Plásticos Universales 178 (2013) 46-51.
- Publicación en revisión en la revista Thermochemica Acta. “*Polymerization and curing kinetics of furan resins under conventional and microwave heating*”.
- Publicación en revisión en la revista Fire Safety Journal. “*Fire behaviour of basalt fibre reinforced furan composites developed by microwave curing*”.
- Publicación en revisión en la revista Journal of Composite Materials. “*Impact behaviour of basalt fibre reinforced furan composites cured under microwave and thermal conditions*”.

4.3. LÍNEAS FUTURAS

Las principales líneas de investigación que han quedado abiertas tras el desarrollo del presente trabajo de investigación son las siguientes:

- Modificación de la resina para mejorar su curado/calentamiento.
- Empleo de compuestos alternativos (*gel-coat*) para mejorar la apariencia superficial de los laminados furánicos.
- Estudio y mejora del control de temperatura del curado por microondas para materiales compuestos.
- Optimización de los tiempos de curado en función de espesores de laminado y del tipo de proceso.
- Aplicación de la tecnología microondas a otro tipo de resinas (poliéster, epoxi, etc.).
- Incorporación de la tecnología microondas en moldes.
- Análisis detallado del efecto del ignifugante sobre las propiedades a impacto del laminado furánico

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- [1] Agirregomezkorta A., "Fabricación de materiales compuestos de polibutilén tereftalao cíclico reforzados con tejido de fibra de carbono mediante VARTM, y su posterior caracterización a impacto", tesis doctoral, Mondragón Unibertsitatea, 2012.
- [2] Raquez J.M., Deléglise M., Lacrampe M.F., Krawczak P., "Thermosetting biomaterials derived from renewable resources: A critical review", *Progress in Polymer Science* 35 (2010), 487–509.
- [3] Mathur V.K., "Composite materials from local resources", *Construction and Building Materials* 20 (2006), 470–477.
- [4] Bogoeva-Gaceva G., Avella M., Malinconico M., Buzarovska A., Grozdanov A., Gentile G., Errico M.E., "Natural fiber eco-composites", *Polymer Composites* 28 (2007), 98-107.
- [5] Gandini A., "Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials", *Macromolecules* 41 (2008), 9491-9504.
- [6] Koronis G., Silva A., Fontul M., "Green composites: A review of adequate materials for automotive applications", *Composites: Part B* 44 (2013), 120–127.
- [7] Faruk O., Bledzki A.K., Fink H-P., Sain M., "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010", *Progress in Polymer Science* 37 (2012), 1552– 1596.
- [8] Belgacem M.N., Gandini A., Eds., "Monomers, polymers and composites from renewable resources", Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [9] Deka H., Misra M., Mohanty A., "Renewable resource based "all green composites" from kenaf biofiber and poly(furfuryl alcohol) bioresin", *Industrial Crops and Products* 41 (2013), 94-101.
- [10] Oliveira F.B., Gardrat C., Enjalbal C., Frollini E., Castellan A., "Phenol-furfural resins to elaborate composites, reinforced with sisal fibers - Molecular analysis of resin and properties of composites", *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008), 2291-2303.
- [11] Guigo N., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N., "Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets", *European Polymer Journal* 46 (2010), 1016–1023.
- [12] Chen C.H., Chen I.K., "The unidirectional glass fiber reinforced furfuryl alcohol for pultrusion. II. Correlation of processing parameters for optimizing the process", *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011), 1788–1796.
- [13] Oliva-Teles M.T., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.C.M., "Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques", *Analytica Chimica Acta* 537 (2005), 47-51.
- [14] Dungan R.S., Reeves J.B., "Pyrolysis of foundry sand resins: A determination of organic products by mass spectrometry", *Journal of Environmental Science and Health. Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 40 (2005), 1557-1567.
- [15] Ahman M., Alexanderson R., "Impeded lung-function in molders and coremakers handling furan-resin sand", *International Archives of Occupational and Environmental Health* 63 (1991), 175-180.
- [16] Fenner O.H., Callahan J.E., "Use of furan resin in highly corrosive environments", *Materials Performance* 16 (1977), 37-40.
- [17] Mueller H., "Furan resins for anti-corrosive fibre glass fabrications", *Applied Plastics and Reinforced Plastics Review* 12 (1969).
- [18] Pizzi A., "Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues", *Journal of Adhesion Science and Technology* 20 (2006), 829-846.

- [19] Holfinger M.S., Conner A.H., Lorenz L.F., Hill C.G., "Difurfuryl diisocyanates - New adhesives derived from renewable resources", *Journal of Applied Polymer Science* 49 (1993), 337-344.
- [20] Leitheiser R.H., Bogner B.R., Grant-Acquah F.C., Johns W.E., Plagemann W., "A water-dilutable furan-resin binder for particleboard", *Journal of Adhesion* 14 (1982), 305-313.
- [21] Gonzalez M.L., Miguez J.C., Juanes F.J., Gonzalez B., Valea A., "Control del proceso de curado de resinas furánicas para uso como materiales de ingeniería", *Anales de Mecánica de la Fractura* 26 (2009), 215-219.
- [22] Gandini A., Belgacem M.N., "Furans in polymer chemistry", *Progress in Polymer Science* 22 (1997), 1203-1379.
- [23] Brydson J.A., "Furan resins", *Plastics Materials* 7 (1999), 810-813.
- [24] Zeitsch K.J., "The chemistry and technology of furfural and its many by-products", *Sugar Series* 13 (2000), 214-222.
- [25] Gandini A., "Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress", *Polymer Chemistry* 1 (2010), 245-251.
- [26] Moreau C., Belgacem M.N., Gandini A., "Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers", *Topics in Catalysis* 27 (2004), 11-30.
- [27] Gandini A., Salon M.C., Choura M., El Gharbi M., Amri H., Hui Z., "Furan chemistry and ionic polymerization - Mechanisms and structures", *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* 60 (1992), 165-176.
- [28] Gandini A., "Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry. Work in progress", *Journal of materials chemistry* 19 (2009), 8656-8664.
- [29] Zhang X., Solomon D.H., "Chemistry of novolac furfuryl alcohol resins cured with hexamethylenetetramine: A solid-state NMR study", *Chemistry of Materials* 10 (1998), 1833-1840.
- [30] Zhang X., Solomon D.H., "The reaction of furfuryl alcohol resins with hexamethylenetetramine: ^{13}C and ^{15}N high-resolution solid-state NMR study", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35 (1997), 2233-2243.
- [31] Pizzi A., Pasch H., Simon C., Rode K., "Structure of resorcinol, phenol, and furan resins by MALDI-TOF mass spectrometry and C-13 NMR", *Journal of Applied Polymer Science* 92 (2004), 2665-2674.
- [32] Príncipe M., Ortiz P., Martínez R., "An NMR study of polyfurfuryl alcohol prepared with *p*-toluensulfonic acid", *Polymer International* 48 (1999), 637-641.
- [33] Chuang I.S., Maciel G.E., Myers G.E., " ^{13}C NMR study of curing in furfuryl alcohol resins", *Macromolecules* 17 (1984), 1087-1090.
- [34] Bertarione S., Bonino F., Cesano F., Damin A., Scarano D., Zecchina A., "Furfuryl alcohol polymerization in H-Y confined spaces: Reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates", *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008), 2580-2589.
- [35] Kumar D., Singh L., Pandey A.K., Narayan K., Pal R.S., "Synthesis, characterisation and curing of furan resins", *Journal of the Indian Chemical Society* 84 (2007), 392-393.
- [36] Mokoena T.T., Ddamba W.A.A., Keikotlhaile B.M., "Gel permeation chromatography study of the kinetics of condensation of furfuryl alcohol in THF solution", *South African Journal of Chemistry - Suid Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie* 52 (1999), 2-7.
- [37] Gonzalez R., Figueroa J.M., Gonzalez H., "Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride", *European Polymer Journal* 38 (2002) 287-297.

- [38] Choura M., Belgacem N.M., Gandini A., "Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking", *Macromolecules* 29 (1996), 3839-3850.
- [39] Peer M., Qajar A., Rajagopalan R., Foley H.C., "On the effects of emulsion polymerization of furfuryl alcohol on the formation of carbon spheres and other structures derived by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol", *Carbon* 51 (2013), 85-93.
- [40] Garcia T.C., Gomez M.R., Martínez R., Alonso C., "Study by thermal analysis of composites prepared from silica gel, furfuryl alcohol and acetaldehyde", *Polymer International* 52 (2003), 86-91.
- [41] Guigo N., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N., "Chemoreological analysis and model-free kinetics of acid catalyzed furfuryl alcohol polymerization", *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007), 5359-5366.
- [42] Kim T., Assary R.S., Marshall C.L., Gosztola D.J., Curtiss L.A., Stair P.C., "Acid-catalyzed furfuryl alcohol polymerization: Characterizations of molecular structure and thermodynamic properties", *ChemCatChem* 3 (2011), 1451-1458.
- [43] Chen C.H., Chen I.K., "The unidirectional glass fiber reinforced furfuryl alcohol for pultrusion. Process feasibility and kinetic analysis", *Polymer composites* 29 (2008), 611-616.
- [44] Valea A., Miguez J.C., Gonzalez B., Gonzalez M.L., "Análisis reológico y estudio de la evolución de la estructura de una resina furánica durante el proceso de curado", *X Congreso Nacional de Materiales* (2008), 857-860.
- [45] Gonzalez M.L., Juanes F.J., Miguez J.C., Gonzalez B., Mondragón I., Valea A., "Mejora de la tenacidad de las resinas furánicas por copolimerización con caprolactona", *Anales de Mecánica de la Fractura* 26 (2009), 226-231.
- [46] Gaefke C.B., Botelho E.C., Ferreira N.G., Rezende M.C., "Effect of furfuryl alcohol addition on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture", *Journal of Applied Polymer Science* 106 (2007), 2274-2281.
- [47] Príncipe M., Martínez R., Ortiz P., Rieumont J., "The polymerization of furfuryl alcohol with *p*-toluensulfonic acid: photocross-linkable feature of the polymer", *Polímeros: Ciencia y Tecnología* 10 (2000), 8-14.
- [48] Ma C.C.M., Yn M.S., Han J.L., Chang C.J., Wu H.D., "Pultruded fibre-reinforced furfuryl alcohol resin composites: 1. Process feasibility study", *Composites Manufacturing* 6 (1995), 45-52.
- [49] Domínguez J.C., Grivel J.C., Madsen B., "Study on the non-isothermal curing kinetics of a polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst", *Thermochimica Acta* 529 (2012) 29- 35.
- [50] Renhe H., Hongmei G., Yaoji T., Qingyun L., "Curing mechanism of furan resin modified with different agents and their thermal strength", *China Foundry Research and Development* 8 (2011), 161-165.
- [51] Czigány T., "Basalt fiber reinforced hybrid polymer composites", *Materials Science Forum* 473-474 (2005), 59-66.
- [52] Czigány T., "Trends in fiber reinforcements – The future belongs to basalt fiber", *eXPRESS Polymer Letters* 1 (2007), 59.
- [53] Czigány T., Poloskei K., Karger-Kocsis J., "Fracture and failure behavior of basalt fiber mat-reinforced vinylester/epoxy hybrid resins as a function of resin composition and fiber surface treatment", *Journal of Materials Science* 40 (2005), 5609-5618.
- [54] Carmisciano S., Maria De Rosa I., Sarasini F., Tamburrano A., Valente M., "Basalt woven fiber reinforced vinylester composites: Flexural and electrical properties", *Materials and Design* 32 (2011), 337-342.

- [55] Manikandan V., Winowlin Jappes J.T., Suresh Kumar S.M., Amuthakkannan P., "Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites", *Composites: Part B* 43 (2012), 812–818.
- [56] Dehkordi M.T., Nosraty H., Shokrieh M.M., Minak G., Ghelli D., "Low velocity impact properties of intra-ply hybrid composites based on basalt and nylon woven fabrics", *Materials and Design* 31 (2010) 3835–3844.
- [57] Liu Q., Shaw M.T., McDonnell A.M., Parnas R.S., "Investigation of basalt fiber composites mechanical properties for application in transportation", *Polymer Composites* 27 (2006), 41–48.
- [58] Wei B., Cao H., Song S., "Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers", *Materials Science and Engineering A* 527 (2010), 4708–4715.
- [59] Lopresto V., Leone C., De Iorio I., "Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic", *Composites: Part B* 42 (2011), 717–723.
- [60] Colombo C., Vergani L., Burman M., "Static and fatigue characterisation of new basalt fibre reinforced composites", *Composite Structures* 94 (2012), 1165–1174.
- [61] Bernardo E., Stoll E., Boccaccini A.R., "Novel basalt fibre reinforced glass matrix Composites" *Journal of Material Science* 41 (2006), 1207–1211.
- [62] Khalili S.M.R., Daghigh V., Eslami Farsani R., "Mechanical behavior of basalt fiber-reinforced and basalt fiber metal laminate composites under tensile and bending loads", *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 (2011), 647–659.
- [63] Ozturk S., "The effect of fibre content on the mechanical properties of hemp and basalt fibre reinforced phenol formaldehyde composites", *Journal of Materials Science* 40 (2005), 4585-4592.
- [64] Wu J., Zhong Z., "The applications of basalt fiber in the automotive industry in the future", *Advanced Materials Research* 332-334 (2011), 723-726.
- [65] Guo Z., Zhong Z., "Research on the impact toughness of basalt fiber reinforced composites", *Advanced Materials Research* 194-196 (2011), 263-266.
- [66] Zhang C., Zhang J., Qu M., Zhang J., "Toughness properties of basalt/carbon fiber hybrid composites", *Advanced Materials Research* 150-151 (2011), 732-735.
- [67] Mouritz A.P., Gibson A.G., "Fire properties of polymer composite materials", In: *Solid mechanics and its applications* 143, Gladwell G.M.L. Ed., Springer: Dordrecht, 2006.
- [68] Rivero G., Pettarin V., Vázquez A., Manfredi L.B., "Curing kinetics of a furan resin and its nanocomposites", *Thermochemica Acta* 516 (2011), 79-87.
- [69] Gonzalez M.L., Juanes F.J., Mondragón I., Valea A., "Análisis de la cinética de curado de una resina furánica procedente de materias primas renovables", *X Congreso Nacional de Materiales* (2008), 817-820.
- [70] Gonzalez R., Rieumont J., Figueroa J.M., Siller J., Gonzalez H., "Kinetics of furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene dichloride", *European Polymer Journal* 38 (2002), 281-286.
- [71] Turi E.A. Ed., "Thermal characterization of polymeric materials", Academic Press INC, Elsevier: New York, 1981.
- [72] Bershtein V.A., Egorov V.M., Kemp T.J., "Differential scanning calorimetry of polymers. physics, chemistry, analysis, technology", Ellis Horwood series in Polymer Science and Technology: New York, 1994.
- [73] Khawam A., "Application of solid-state kinetics to desolvation reactions", Dissertation, University of Iowa, 2007.

- [74] Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzouli N., "ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data", *Thermochimica Acta* 520 (2011), 1-19.
- [75] Vyazovkin S., "Isoconversional kinetics", In: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry 5*, Brown M.E., Gallagher P.K., Eds., Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [76] Pielichowski K., Czub P., Pielichowski J., "The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC", *Polymer* 41 (2000), 4381-4388.
- [77] Vyazovkin S., Sbirrazzouli N., "Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers", *Macromolecular Rapid Communications* 27 (2006), 1515-1532.
- [78] Wang J., Laborie M.P.G., Wolcott M.P., "Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol-formaldehyde resins", *Thermochimica Acta* 439 (2005), 68-73.
- [79] Vyazovkin S., "Model-free kinetics: Staying free of multiplying entities without necessity", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 83 (2006), 45-51.
- [80] Vyazovkin S., Wight C.A., "Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and non-isothermal data", *Thermochimica Acta* 340-341 (1999), 53-68.
- [81] Jankovic B., Mentus S., "Model-fitting and model-free analysis of thermal decomposition of palladium acetylacetonate [Pd(acac)₂]", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 94 (2008), 395-403.
- [82] Zhou J., Shi C., Mei B., Yuan R., Fu Z., "Research on the technology and the mechanical properties of the microwave processing of polymer", *Material Processing Technology* 137 (2003), 156-158.
- [83] Sun X.F., Ma S.N., He J.W., Zhu N.S., "Study on the properties of microwave curing epoxy resin-nano-fe composite materials", *Applied Mechanics and Materials* 26-28 (2010), 356-359.
- [84] Adnadjevic K.B., Jovanovic J.D., "The effects of microwave heating on the isothermal kinetics of chemicals reactions and physicochemical processes". In: *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials*, S Grundas Ed., Intech, 2011.
- [85] Visco A.M., Calabrese L., Cianciafara P., Bonaccorsi L., Proverbio E., "Fiber reinforced polyester resins polymerized by microwave source", *Journal of Materials Engineering and Performance* 16 (2007), 792-799.
- [86] Thostenson E.T., Chou T-W., "Microwave and conventional curing of thick-section thermoset composite laminates: Experiment and simulation", *Polymer Composites* 22 (2001), 197-212.
- [87] Chaowasakoo T., Sombatsompop N., "Mechanical and morphological properties of fly ash/epoxy composites using conventional thermal and microwave curing methods", *Composites Science and Technology* 67 (2007), 2282-2291.
- [88] Sun T., Long Chang X., Wei Lai J., "Experimental studies on epoxy-amine system using microwave and conventional curing approaches", *Key Engineering Materials* 501 (2012), 174-178.
- [89] Papargyris D.A., Day R.J., 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* 68 (2008), 1854-1861.
- [90] Ku H., "Curing vinyl ester particle-reinforced composites using microwaves", *Journal of Composite Materials* 37 (2003), 2027-2042.

- [91] Tanrattanakul V., Jaroendee D., “*Comparison between microwave and thermal curing of glass fiber-epoxy composites: Effect of microwave-heating cycle on mechanical properties*”, *Journal of Applied Polymer Science* 102 (2006), 1059–1070.
- [92] Thostenson E.T., Chou T-W., “*Microwave processing: Fundamentals and applications*”, *Composites: Part A* 30 (1999) 1055–1071.
- [93] Kwak M., Robinson P., Bismarck A., Wise R., “*Curing of composite materials using the recently developed Hephaistos microwave*”, 18th International Conference on Composite Materials, 2011.
- [94] Saccone G., Amendola E., Acierno D., “*Conventional and microwave curing process of epoxy systems: Kinetic analysis and characterization*”, *Microwave and Optical Technology Letters* 51 (2009), 2777-2783.
- [95] Mijovic J., Corso W. V., Nicolais L., d'Ambrosio G., “*In situ real-time study of crosslinking kinetics in thermal and microwave fields*”, *Polymers for Advanced Technologies* 9 (1998), 231-243.
- [96] Heimbs S., Heller S., Middendorf P., Hahnel F., Weiße J. “*Low velocity impact on CFRP plates with compressive preload*”, *International Journal of Impact Engineering* 36 (2009), 1182–1193.
- [97] Hodgkinson J.M., Ed., “*Mechanical testing of advanced fibre composites*”, CRC Press and Woodhead Publishing: Cambridge, 2000.
- [98] Gonzalez E.V., Maimí P., Camanho P.P., Lopes C.S., Blanco N. “*Effects of ply clustering in laminated composites plates under low velocity impact loading*”, *Composites Science and Technology* 71 (2011) 805–817.
- [99] Wang J., Waas A.M., Wang H., “*Experimental and numerical study on the low-velocity impact behavior of foam core sandwich panels*”, *Composite Structures* 96 (2013) 298–311.
- [100] Liu D., “*Characterization of impact properties and damage process of glass-epoxy composite laminates*”, *Journal of Composite Materials* 38 (2004), 1425-1442.
- [101] Agirregomezkorta A., Martínez A.B., Sánchez-Soto M., Aretxaga G., Sarrionandia M., Aurrekoetxea J., “*Impact behaviour of carbon fibre reinforced epoxy and non-isothermal cyclic butylene terephthalate composites manufactured by vacuum infusion*”, *Composites: Part B* 43 (2012) 2249–2256.
- [102] Feraboli P., Kedward K.T., “*A new composite structure impact performance assessment program*”, *Composites Science and Technology* 66 (2006), 1336-1347.
- [103] Cartié D.D.R., Irving P.E., “*Effect of resin and fibre properties on impact and compression after impact performance of CFRP*”, *Composites: Part A* 33 (2002), 483–93.
- [104] Aurrekoetxea J., Agirregomezkorta A., Aretxaga G., Sarrionandia M., “*Impact behaviour of carbon fiber epoxy composite manufactured by vacuum-assisted compression resin transfer molding*”, *Journal of Composite Materials* 46 (2013), 43–49.
- [105] Tan C.Y., Akil H.M., “*Impact response of fiber metal laminate sandwich composite structure with PP*”, *Composites: Part B* 43 (2012), 1433–1438.
- [106] Atas C., Liu D., “*Impact response of woven composites with small weaving angles*”, *International Journal of Impact Engineering* 35 (2008) 80–97.
- [107] Feraboli P., Kedward K.T., “*Enhanced evaluation of the low-velocity impact response of composite plates*”, *AIAA Journal* 42 (2004), 2143-2152.
- [108] Aurrekoetxea J., Zurbitu J., Ortiz de Mendibil I., Agirregomezkorta A., Sánchez-Soto M., Sarrionandia M., “*Effect of superelastic shape memory alloy wires on the impact behavior of carbonfiber reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites*”, *Materials Letters* 65 (2011), 863–865.

- [109] Aktas M., Atas C., Isten B.M., Karakuzu, R., "An experimental investigation of the impact response of composite laminates", *Composite Structures* 87 (2009), 307-313.
- [110] Kuzak S.G., Hiltz J.A., Waitkus P.A., "Impact performance of phenolic composites following thermal exposure", *Journal of Applied Polymer Science* 67 (1998), 349-361.
- [111] Troitzsch J., "Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing and approval", Hanser publishers: Munich, 2004.
- [112] Genovese A., Shanks R.A., "Fire performance of poly(dimethyl siloxane) composites evaluated by cone calorimetry", *Composites: Part A* 39 (2008), 398-405.
- [113] Patel P., Hull T.R., Stec A.A., Lyon R.E., "Influence of physical properties on polymer flammability in the cone calorimeter", *Polymers for Advanced Technologies* 22 (2011), 1100-1107.
- [114] Kozłowski R., Władka-Przybylak M., "Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers", *Polymers for Advanced Technologies* 19 (2008), 446-453.
- [115] Lindholm J., Brink A., Hupa M., "Cone calorimeter – A tool for measuring heat release rate", Åbo Akademi Process Chemistry Centre, IFRF FlameDays, 2009.
- [116] Morgan A.B., Bundy M., "Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics", *Fire and Materials* 31 (2007), 257-283.
- [117] Chow C.L., Chow W.K., Fong N.K., Jiang Z., Han S.S., "Assessing fire behaviour of common building materials", *International Journal on Architectural Science* 5 (2004), 91-98.
- [118] Tsai K-C., "Orientation effect on cone calorimeter test results to assess fire hazard of materials", *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009), 763-772.
- [119] Hakkarainen T., Mikkola E., Laperre J., Gensous F., Fardell P., LeTallec Y., Baiocchi C., Paul K., Simonson M., Deleu C., Metcalfe E., "Smoke gas analysis by Fourier transform infrared spectroscopy - Summary of the SAFIR project results", *Fire and Materials* 24 (2000), 101-112.
- [120] Mouritz A.P., Mathys Z., Gibson A.G., "Heat release of polymer composites in fire", *Composites: Part A* 37 (2006), 1040-1054.
- [121] Bobrowski A., Grabowska B., "The impact of temperature on furan resin and binder structure", *Metallurgy and Foundry Engineering* 38 (2012), 73-80.
- [122] Ahmad E.E.M., Luyt A.S., Djokovic V., "Thermal and dynamic mechanical properties of bio-based poly(furfuryl alcohol)/sisal whiskers nanocomposites", *Polymer Bulletin* 70 (2013), 1265-1276.
- [123] Pranger L.A., Nunnery G.A., Tannenbaum R., "Mechanism of the nanoparticle-catalyzed polymerization of furfuryl alcohol and the thermal and mechanical properties of the resulting nanocomposites", *Composites: Part B* 43 (2012), 1139-1146.
- [124] He L., Li D., Dong D., Yao J., Huang Y., Wang H., "Effects of polymerization conditions on the properties of polyfurfuryl alcohol composite membranes", *Journal of Applied Polymer Science* 124 (2012), 3383-3391.
- [125] Unver H., Oktem Z., "Controlled cationic polymerization of furfuryl alcohol", *European Polymer Journal* 49 (2013), 1023-1030.
- [126] Cheng L-T., Tseng W.J., "Effect of acid treatment on structure and morphology of carbons prepared from pyrolysis of polyfurfuryl alcohol", *Journal of Polymer Research* 17 (2010), 391-399.
- [127] Guigo N., Mija A., Zavaglia R., Vincent L., Sbirrazzuoli N., "New insights on the thermal degradation pathways of neat poly(furfuryl alcohol) and poly(furfuryl alcohol)/SiO₂ hybrid materials", *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009), 908-913.

- [128] Zavaglia R., Guigo N., Sbirrazzuoli N., Mija A., Vincent L., "Complex kinetic pathway of furfuryl alcohol polymerization catalyzed by green montmorillonite clays", *Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012), 8259–8268.
- [129] Sbirrazzuoli N., Mititelu-Mija A., Vincent L., Alzina C., "Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures" *Thermochimica Acta* 447 (2006), 167-177.
- [130] Jovanovic J., Adnadjevic B., "Comparison of the kinetics of conventional and microwave methyl methacrylate polymerization", *Journal of Applied Polymer Science* 104 (2007), 1775–1782.
- [131] Davallo M., Pasdar H., "Comparison of mechanical properties of glass-polyester composites formed by resin transfer moulding and hand lay-up technique", *International Journal of ChemTech Research* 1 (2009), 470-475.
- [132] Rao R.M.V.G.K., Rao S., Sridhara B.K., "Studies on tensile and interlaminar shear strength properties of thermally cured and microwave cured glass-epoxy composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 25 (2006), 783-795.
- [133] Hapuarachchi T.D., Ren G., Fan M., Hogg P.J., Peijs T., "Fire retardancy of natural fibre reinforced sheet moulding compound", *Applied Composite Materials* 14 (2007), 251–264.
- [134] Luche J., Rogaume T., Richard F., Guillaume E., "Characterization of thermal properties and analysis of combustion behavior of PMMA in a cone calorimeter", *Fire Safety Journal* 46 (2011), 451–461.
- [135] Bonnet J., Bounor-Legaré V., Boisson F., Melis F., Camino G., Cassagnau P., "Phosphorus based organic-inorganic hybrid materials prepared by reactive processing for EVA fire Retardancy", *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012), 513-522.
- [136] Quang Dao D., Luche J., Richard F., Rogaume T., Bourhy-Weber C., Ruban S., "Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition in cone calorimeter", *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), 8167-8178.