

INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO DEL PREG-PREG EN LAS PROPIEDADES DE LOS PREG-PREG Y LAMINADOS

A. Picardo*, F. París**, J. Cañas**

*Ingeniería, Tecnología y Diseño (ITD)
Parque Empresarial San Fernando de Henares
Avda. de Castilla s/n. Edificio Japón
Madrid

**Escuela Superior de Ingenieros Industriales
Universidad de Sevilla.
Camino de los Descubrimientos s/n
41092 Sevilla

Palabras Clave: Materiales compuestos, Caracterización, Envejecimiento.

Resumen: Uno de los ensayos más empleados para recalificar preregs es el test de calorimetría diferencial de barrido D.S.C.. Dicho test permite evaluar cómo la matriz polimérica se ha podido degradar durante el almacenamiento dado que el objeto del test es determinar los parámetros que controlan la reacción de curado de la resina. Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar el efecto que el envejecimiento de la resina tiene sobre los parámetros que controlan el proceso de curado y como una alteración de estos puede o no afectar a las propiedades mecánicas de los laminados.

Abstract: D.S.C. is one of the most used tests to recalify preregs. This kind of test allows to evaluate how the polymeric matrix has been degraded during the storage due to the fact that the aim of the test is to determine the parameters that control the curing reaction of the resin. One of the objectives of this article is to study the effect of resin ageing on the parameters that controls the curing cycle and how a variation of these can affect the mechanical properties of the laminates.

1.- INTRODUCCIÓN

El uso de materiales no metálicos para aplicaciones estructurales se está viendo incrementado, siendo el principal de ellos el grupo de los denominados "composites avanzados", en particular grafito-epoxy, y los adhesivos. Los compuestos de polímeros reforzados con fibra continua son usados en muchas aplicaciones donde alta resistencia y

bajo peso son importantes, tales como la industria aeroespacial. Estos compuestos son producidos embebiendo fibras de reducido diámetro en una matriz polimérica. La matriz es importante no sólo por la transmisión de cargas sino también por proveer resistencia a la fractura y por proteger del ataque ambiental al material. Para aplicaciones estructurales de responsabilidad, los materiales compuestos son fabricados usando técnicas de preimpregnación y autoclave. Laminados de diferente complejidad son producidos por el apilado del pre-preg y curados o consolidados bajo presión. El espesor del laminado es determinado por el número de capas apiladas. Por otra parte, las características estructurales de resistencia y rigidez son determinadas por la orientación de las capas usadas.

La operación de preimpregnación es una etapa en el procesado de composites donde se combinan las fibras y la resina de la matriz, termoplástica o termoestable, parcialmente curada para formar el pre-preg. Esta etapa en el proceso de polimerización de la resina provee al material de una adherencia y una capacidad de deformación muy deseadas, y los prepregs son fácilmente apilados sobre útiles de variadas formas y curados a elevadas temperaturas y presión usando un autoclave o una prensa. Los pre-pregs de resinas termoestables son específicamente usados por su facilidad de manejo lo que permite que complicadas configuraciones puedan ser realizadas. Una de las características de los prepregs basados en resinas termoestables es su adherencia (tack), que se define como la habilidad de adhesión de una capa con otra. Esto es básicamente necesario para el apilado, el cual tendrá una influencia directa sobre la calidad del laminado. Aunque es necesaria esta adherencia para producir un bloqueo mecánico de dos capas adyacentes, ésta no debe ser tan abrumadora como para impedir la recolocación de una de las capas cuando se descoloca durante el apilado.

El proceso de curado de la resina, que puede ser visto como un proceso dependiente del tiempo y la temperatura, conlleva el establecimiento de enlaces cruzados entre moléculas. Dichos enlaces se establecen en la matriz de resina incluso por debajo de la temperatura ambiente. Por ello, estos pre-pregs se almacenan a temperaturas del orden de -18 C (0 F), pero incluso a estas temperaturas, la reacción de polimerización de la resina no se detiene. La cantidad de reacción de polimerización acumulada o edad de preimpregnado dependerá por tanto de las condiciones, temperatura y tiempo, a las que se ha visto expuesto.

Existe por tanto un proceso de envejecimiento de la resina al cual va ligado otro: la absorción de humedad. Esta normalmente acelera la reacción de curado pero también puede resultar en la formación de porosidad en el laminado.

La vida útil del preimpregnado dependerá del tipo de aplicación para el cual se requiere. Si por ejemplo se está interesado en paneles planos, el pre-preg pudiera ser usado aunque este se haya vuelto rígido. Si, por el contrario, su uso requiere un apilado sobre complejas formas, debe ser flexible y adherente.

El objeto de este estudio es desarrollar un mejor entendimiento de las implicaciones mecánicas que tienen los cambios químicos que se producen durante el envejecimiento de la matriz, al correlacionar los resultados de tests fisicoquímicos con los ensayos mecánicos de los laminados.

Uno de los grandes problemas en este tipo de estudio es el hecho de que las propiedades mecánicas pueden estar muy influenciadas por los procesos de fabricación y ensayo, y pueden llevar a diferencias en las propiedades del material. Las propiedades mecánicas de los laminados obtenidas a través del ensayo vienen acompañadas con coeficientes de

variación bastante más elevados que los que aparecen en la caracterización experimental del material metálico. Sin duda su carácter de material no homogéneo favorece esta circunstancia.

En general, las investigaciones de esta naturaleza han sido más bien limitadas pero hay algunos estudios al respecto. Así, Sanjana¹ estudió el material de denominación Hercules 3501-6 exponiendo el pre-preg a diferentes condiciones de temperatura y humedad. Los cambios fueron fácilmente detectados mediante análisis por dieléctricos y análisis dinámico-mecánico, pero no por calorimetría diferencial. El primer cambio detectable fue la pérdida de adherencia (tack) y flexibilidad (drape), lo que ocurrió a los dos días a 49 °C y entre la 3^a y 4^a semana a temperatura ambiente. El flujo de resina mostró un muy leve decremento con el envejecimiento a temperatura ambiente. Se realizaron tests sobre laminados para la determinación de las propiedades mecánicas; ILSS, flexión y módulo de elasticidad, pero éstas no se deterioraron hasta que el prepreg no estaba más allá de su vida útil, la cuál estaba determinada sobre la base de la pérdida de adherencia.

Scola et al² han realizado similares procesos observando una pérdida de viscosidad durante el proceso y algunos decrementos en propiedades mecánicas pero los datos fueron insuficientes para establecer una vida útil. Campbell et al³ informaron que prepregs envejecidos tendían a aumentar la temperatura de transición vítrea de los laminados e incluso podrían dar lugar a laminados libres de porosidad al reducir los poros interlaminares que son una de las fuentes de la producción de huecos en un laminado. Akay⁴ preparó paneles a partir de prepregs de carbono/epoxy con envejecimiento (tiempo fuera de frigorífico) conocidos y se ensayaron, con y sin acondicionamiento higrotérmico. No se encontró un efecto significativo del envejecimiento sobre la flexión, ILSS, compresión e impacto en ninguna de las probetas.

Cole et al^{5,6} ya en la segunda parte de su estudio observaron que las propiedades físicas más influenciadas por el envejecimiento fueron la adherencia (tack), el tiempo de gelificación y el contenido en volátiles. Sin embargo, los laminados empleados en tracción no mostraron evidencia del envejecimiento, y los usados para compresión y ILSS una débil dependencia. Y sostienen que aunque son pequeños cambios en el comportamiento mecánico pueden ser mayores cuanto mayor sea el espesor de laminado a realizar, y en el comportamiento de los laminados a largo tiempo.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que el envejecimiento de la resina tiene sobre los parámetros que controlan el proceso de curado y como una alteración de estos puede o no afectar a las propiedades mecánicas de los laminados.

2.- PLAN DE TRABAJO Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este trabajo se evaluarán prepregs de tres distintos tipos de resina (resinas 8552, 913 y M21).

Tipo 1: Resina epoxi de curado a 180 °C de designación 8552

Tipo 2: Resina epoxi de curado a 120 °C de designación 913

Tipo 3: Resina epoxi de curado a 180 °C con incrustaciones de resina termoplástica de designación M21

Las muestras a ensayar son trasladadas de las neveras de almacenamiento a un ambiente controlado de laboratorio a condiciones ambiente para de esta forma reducir su vida útil y que la degradación de propiedades ocurra en aproximadamente 2 meses.

La matriz del pre-preg se evaluará mediante DSC y Reología en diferentes etapas de la vida del material, junto con la fabricación de laminados para la caracterización de las propiedades ingenieriles, como la compresión, la cortadura interlaminar, la tolerancia al daño por impacto y la procesabilidad del material.

Por tanto, los objetivos del análisis experimental son el envejecimiento de los prepregs en un ambiente controlado, la fabricación de laminados en siete etapas diferentes (cada etapa será de una semana) de la polimerización espontánea del prepeg, y la caracterización química y mecánica de los tres sistemas para cada una de las etapas.

Para los ensayos mecánicos a realizar, se han definido tres apilados diferentes:

Apilado 1: Laminado 150 x 150 mm. 16 capas Cuasisotrópico para impacto

Apilado 2: Laminado 150 x 150 mm. 32 capas Cuasisotrópico para compresión

Apilado 3: 150 x 150 mm. 16 capas Unidireccional para cortadura interlaminar y flexión en 3 puntos

En la tabla 1 se muestran (con un color más oscuro) qué ensayos se realizan y que propiedades se determinan en cada etapa del envejecimiento, y cuáles no (en blanco).

Ensayo	Propiedad	tiempo de envejecimiento (semanas)						
		1	2	3	4	5	6	7
D.S.C	Ts (°C)							
	Tp (°C)							
	Tg (°C)							
	ΔH (J/g)							
Procesabilidad								
Compresión	Módulo (GPa)							
	Resistencia (MPa)							
IILS	Resistencia (MPa)							
Flexión	Resistencia (MPa)							
	Ratio (N/mm)							
Impacto	Energía (J)							

Tabla 1.- Ensayos a realizar sobre prepeg y laminados.

La metodología usada en cada ensayo fue la siguiente:

Ensayo DSC: se realiza sobre una probeta según la norma ISO-11357. En este ensayo se determinaron las siguientes propiedades: temperatura de comienzo de la reacción de curado (Ts), temperatura máxima alcanzada en la reacción de curado (Tp), temperatura de transición vítrea (Tg) y ΔH, la entalpía liberada en el ensayo.

Ensayo de Procesabilidad: en la etapa de laminación se comprueba la procesabilidad del preimpregnado, es decir, su facilidad para ser apilado, ya que éste es un factor importante a la hora de considerar un material como inútil. Se utiliza la siguiente clasificación: apta (A), poco apta (PA), inútil (R).

Ensayo de Compresión: sobre cinco probetas, instrumentalizadas con bandas extensométricas según CRAG⁷ (método 401), determinando la carga de rotura y el módulo. El laminado es de 32 capas cuasisotrópico para compresión. En la Figura 1a se muestra el dispositivo de ensayo así como una de las probetas a ensayar.

Ensayo ILSS: se realiza el ensayo sobre 5 probetas según la ISO 14130, y se determina la resistencia a cortadura interlaminar, en un laminado de 16 capas unidireccional. En la Figura 1b se muestra el ensayo a realizar.

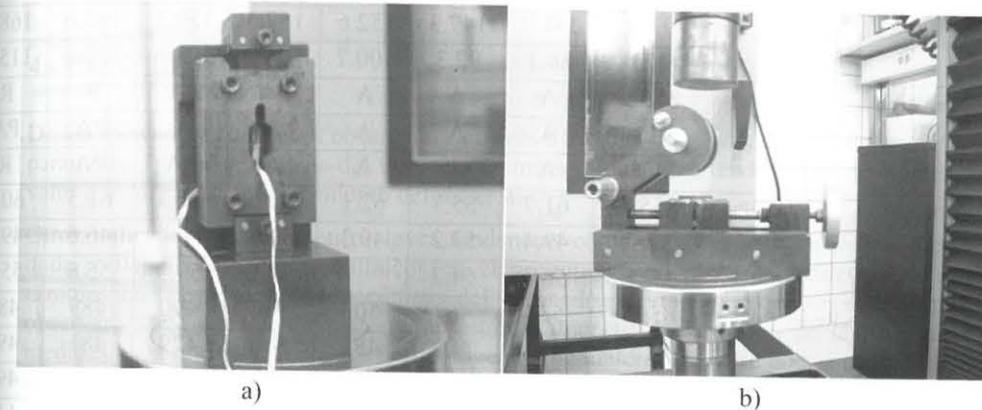


Fig. 1.- Ensayos mecánicos: a) Ensayo de compresión, b) Ensayo ILSS.

Ensayo de Flexión: Sobre 5 probetas, según la ISO 14125 (en tres puntos), y se determina la tensión última y el ratio carga/deflexión, en un laminado de 16 capas unidireccional.

Ensayo de Impacto: Sobre una probeta, realizando un impacto de baja energía en un laminado de 16 capas cuasisotrópico. El impacto es de 15 J con una masa de 2.629 kg a 3.38 m/s, si bien en el 913 es de 10 J.

3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación, en la tabla 2, se muestran los resultados experimentales obtenidos durante el transcurso de este estudio. En la gráfica de la Fig. 2 se evalúa la temperatura de transición vítrea (Tg) frente al tiempo de envejecimiento para cada uno de los materiales.

Ensayo	Propiedad	Tipo de Resina	Tiempo de envejecimiento (semana)						
			1	2	3	4	5	6	7
D.S.C	Ts (°C)	8552	181.1	175.3	173.3	175.7	171.3	166.7	160.3
		913	144.6	144.0	142.6	142.0	141.6	141.5	141.3
		M21	196.5	196.3	197.5	198.2	198.5	199.9	200.5
	Tp (°C)	8552	228.6	226.9	226.2	226.4	225.1	226.3	228.5
		913	154.0	153.2	152.2	152.0	152.0	151.9	151.6
		M21	256.5	254.0	256.8	255.0	255.8	255.7	257.2
	Tg (°C)	8552	-1.8			-9.2			-25.13
		913	-5.3			-5.1			-4.5
		M21	-3.3			-8.9			-11.7
	DH (J/g)	8552	203.5	194.4	185.1	175.5	168.2	157.9	148.1
		913	141.7	147.3	152.6	157.5	159.3	165.6	168.1
		M21	84.1	92.3	100.7	104.7	108.6	112.6	115.7
Procesabilidad		8552	A	A	A	PA	PA	R	R
		913	A	A	A	A	A	PA	PA
		M21	A	A	A	A	PA	PA	R
Compresión	Módulo (GPa)	8552	61.7	55.7	62.1	61.0	61.3	61.5	60.9
		913	49.4	53.2	49.3	52.9	46.4	46.6	49.3
		M21	56.3	54.3			59.3	55.9	55.6
	Resist. (MPa)	8552	534	467	500	506	490	489	480
		913	477	462	481	540	479	481	498
		M21	498	492	483	519	501	490	490
IILS	Resist. (MPa)	8552	125	125	127	121	129	112	119
		913	107	104	102	103	106	104	106
		M21	110	105	106	109	108	107	108
Flexión	Resist. (MPa)	8552	32	33	33	33	34	35	31
		913	32	36	29	31	30	34	35
		M21	31	32	29	30	34	30	32
	Ratio (N/mm)	8552	129	130	135	134	141	142	147
		913	131	138	118	133	134	146	143
		M21	166	164	170	175	166	168	166
Impacto	Energía (J)	8552	5.4			9.9			6.2
		913	3.2			3.2			3.5
		M21	2.8			1.8			2.0

Tabla 2.- Resultados experimentales obtenidos.

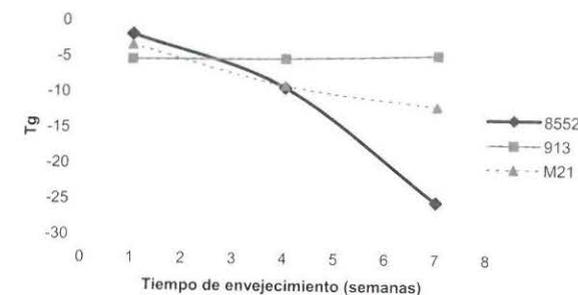


Fig. 2.- Evolución de la Temperatura de transición vítrea (Tg) frente al tiempo de envejecimiento para los distintos materiales.

4.- CONCLUSIONES

De los indicadores químicos observados a través de los ensayos podemos observar que es el parámetro Tg que se obtiene del DSC el que muestra una clara tendencia a incrementar su valor a lo largo del envejecimiento del material.

Otros indicadores parecen sufrir leves tendencias como AH y T_p. Estos indicadores, sin duda, reflejan los cambios químicos en el preimpregnado, pero la incidencia de estos cambios en las propiedades mecánicas del laminado, es sin duda, escasa. Así, se puede observar, como en el ensayo de compresión o impacto, la variación de las magnitudes medidas es la propia del carácter no homogéneo del material, y no se podría afirmar que el degradamiento del preimpregnado se traduzca en un deterioro de dichas propiedades en el laminado.

La leve tendencia de la resistencia de cortadura en el ensayo de ILSS y el ratio N/mm del ensayo de flexión no demuestran en nuestra opinión que el laminado posea menores características mecánicas. Se parece inferir de los ensayos una tendencia débil a la baja en el caso de la resistencia a cortadura y al alza en caso del ratio, pero no lo suficiente para desechar el material por inútil.

Así, por tanto, no se puede al menos por los ensayos mecánicos realizados en este estudio afirmar que el material se deteriore. Si es claro que se producen cambios químicos en el proceso de envejecimiento que lentamente se va a producir en el almacenamiento del preimpregnado en la nevera, pero nada más se puede inferir a raíz de los ensayos realizados.

Si es notorio que la procesabilidad del material queda seriamente dañada perdiendo el tack, imprescindible para su posterior apilado, en geometrías complejas sobre todo, lo que provoca que llegada cierta etapa, que depende en cada caso del sistema resina-fibra, la fabricación del laminado pueda ser muy dificultosa.

Sería de gran interés y complementario a este estudio, la exploración de ciertas propiedades mecánicas como la resistencia a fatiga o el efecto de entallas en los laminados.

5.- AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha podido desarrollarse gracias a la financiación obtenida del proyecto FEDER 1FD97-0580. Los autores desean agradecer al Dr. J. Morton (DERA) el haber hecho posible una estancia en DERA al primero de los autores, así como las facilidades otorgadas para la realización de los ensayos.

6.- REFERENCIAS

1. Z. N. Sanjana (1980), *Overage indicators for prepreg products*. Sampe Journal January/February 1980
2. D. A. Scola, J. Vontell, M. Felsen (1987),. *Polymer composites* 8 244
3. F. C. Campbell, A. R. Mallow and J. F. Carpenter (1987), *Chemical Composition and processing of carbon/epoxy composites*. Proc. Annu Tech. Conf. Am. Soc. Comp. p. 77
4. M. Akay (1990), *Effects of prepreg ageing and post-cure hightemperature conditioning on the mechanical behaviour of Carbon-fibre/epoxy laminates*. *Composites science and technology* 38, 359-370
5. K.C. Cole, D. Noel, J. J. Hechler, and J.C. Krapez, A. Chouliotis and K. C. Overbury (1998), *Room Temperature aging of Narmco 5208 Carbon-epoxy prepreg. Part I: Physicomechanical characterisation*. *Polymer composites* June 1989 Vol. 10 n 3
6. K. C. Cole, D. Noel, J. J. Hechler, P. Cielo and J. C. Krapez, A. Chouliotis and K. C. Overbury (1991), *Room Temperature aging of Narmco 5208 Carbon-epoxy prepreg. Part II: Physical, Mechanical and non-destructive characterisation*. *Polymer composites* Vol. 12 n 3.
7. P.T. Curtis, *Crag Test methods for the measurement of the engineering properties of fibre reinforced plastics*. Royal Aerospace Establishment. Technical Report 88012