

Monitorizado del curado ultravioleta (UV) de un compuesto poliéster reforzado con fibra de vidrio

I. Tena*, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea,
Loramendi 4, 20500 Mondragón, España.

*E-mail: itena@mondragon.edu

J. Torre

Irurena S.A., Ctra. de Tolosa s/n, 20730 Azpeitia. España.

RESUMEN

El presente trabajo expone la evaluación del monitorizado del proceso de curado de un compuesto poliéster fotocurable reforzado con fibra de vidrio, mediante el empleo de un sensor durable, a través del análisis de la variación de la resistencia eléctrica del material. Para ello, se ha analizado la dureza superficial del compuesto con diferentes tiempos de exposición, relacionando a su vez, el grado de curado y las variaciones de la resistencia eléctrica del compuesto en cada caso. De esta manera, es posible el control del proceso de fotocurado en tiempo real, observándose una buena correlación de los resultados después de la calibración y de haber analizado diferentes espesores, intensidades de emisión y condiciones de curado, siendo incluso más representativo que las técnicas tradicionales como el foto-DSC.

PALABRAS CLAVE: Curado UV, monitorizado, poliéster, fibra de vidrio.

1. INTRODUCCIÓN

Los altos costes operativos, junto con la complejidad de las técnicas de fabricación actuales, han restringido el uso industrial de los materiales compuestos. Por ello, se ha realizado un esfuerzo considerable en la búsqueda de procesos alternativos de fabricación rentables [1]. Una de estas alternativas es el curado ultravioleta (en adelante, UV) [2-5]. Resinas como las viniléster [3], epoxi [4] y poliéster [5], formuladas en combinación con un fotoiniciador apropiado, pueden ser curadas en cuestión de minutos bajo la exposición de luz UV, obteniendo características mecánicas similares a las curadas térmicamente. El proceso de curado depende de la absorción de la luz por parte del fotoiniciador, por lo que aspectos como la dispersión, absorción o reflexión de la luz, producidos por la fibra y los tratamientos superficiales de la misma, tienen influencia directa en todos los aspectos del curado. Principalmente, existen 3 aspectos principales a controlar en un sistema fotocurable [6]:

- La aplicación o el producto. Una de las primeras claves para la determinación de todos los demás factores es el tipo de material que se ha de curar. No es lo mismo realizar el curado de barniz, o de un compuesto vidrio/poliéster: el espesor, el rango

de absorción a través del material, los fotoiniciadores a utilizar, etc., condicionan el proceso.

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

Analizando las líneas anteriores se puede concluir que cada uno de los puntos tiene influencia sobre los demás, por lo que es clave conocer y controlar todos y cada uno de ellos, pudiendo de esta manera, obtener control sobre el material, el proceso y las propiedades deseadas. Existen, además, otros factores ópticos y termodinámicos propios del material que interactúan con la radiación incidente y que tienen consecuencia directa en el proceso de curado [6], tales como: la absorción espectral, la reflectancia y *scattering* o la absorción de infrarrojos. Por todo ello, es determinante el empleo de un proceso de monitorización sensible a todos estos aspectos del curado en tiempo real. Las técnicas tradicionales de inspección del curado UV, como puede ser el análisis por calorimetría diferencial de barrido, DSC, en este caso en combinación con una fuente UV (en adelante foto-DSC), no pueden analizar la influencia de factores propios de los materiales compuestos curados mediante UV tales como: el espesor del compuesto, la absorbancia de las fibras/matriz, las diferencias de curado entre la cara expuesta y la no expuesta, etc. Por todo ello, se observa la necesidad de desarrollar un nuevo proceso de monitorizado en tiempo real que pueda ser sensible a los parámetros anteriormente expuestos. Además, el monitorizado del curado en tiempo real permitiría su incorporación en el propio proceso productivo, ofreciendo un mayor control sobre éste último.

El presente trabajo expone la evaluación del monitorizado del proceso de curado de un compuesto poliéster fotocurable reforzado con fibra de vidrio mediante el empleo de un sensor durable a través del análisis de la variación de la resistencia eléctrica del material. Por otro lado, se ha realizado la comparación de dichos resultados con la técnica de análisis foto-DSC, obteniendo resultados más reales al realizar cambios en el proceso de curado UV de compuestos.

2. MATERIALES, PROCESOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Materiales

El material empleado en el presente estudio es un compuesto poliéster fotocurable reforzado con fibra de vidrio. Dicho refuerzo consisten en una banda de vidrio E cuasi-unidireccional (el refuerzo contiene una pequeña cantidad de fibras a 90° para mantener la cohesión entre las fibras a 0°) con un gramaje de 300 g/m². La resina empleada es una poliéster insaturado suministrada por IRURENA S.A. Para la iniciación mediante radiación UV de dicha resina se han utilizado dos tipos de sistemas fotoiniciadores suministrados por la misma empresa: el primero se trata de una combinación de Darocur 1173 y Lucirin TPO (diseñado para curados de pequeños espesores – Formulación 1); mientras que el segundo es el Irgacure 2022 (específico para el curado de compuestos – Formulación 2). La fuente de radiación UV empleada es la LC8 de la empresa

HAMAMATSU con un filtro para infrarrojos, evitando así el efecto de la temperatura (la misma que en el análisis foto-DSC), habiendo seleccionado una intensidad de emisión de 75 mW/cm^2 para todos los ensayos y cuyo espectro de emisión coincide en gran medida con los espectros de absorción de los sistemas fotoiniciadores empleados. La cantidad de bandas de fibra de vidrio escogida en el trabajo es de 6 capas para un espesor del compuesto de 1,5 mm para la calibración inicial, mientras que para el compuesto de 3 mm de espesor se usan 12 capas de refuerzo.

2.2 Ensayo y caracterización

Como se ha comentado en párrafos anteriores, se ha realizado un barrido de la resistencia eléctrica del compuesto durante el proceso de curado, relacionando a su vez el grado de curado del material para cada caso. Para ello, se ha empleado un sensor eléctrico Optimold de Synthesites Innovative Technologies Ltd. y un durómetro Barcol. En la figura 1 se muestra en detalle el montaje utilizado para la monitorización de los ensayos de curado UV.

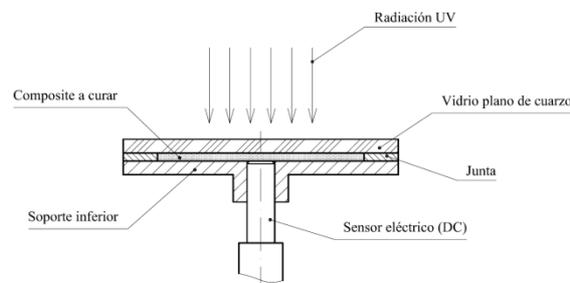


Fig. 1. Esquema del sistema de monitorizado del curado del propio compuesto.

Como se puede observar en la figura anterior, el sensor está en contacto con la cara no expuesta a la radiación UV, midiendo durante todo el proceso de curado la variación de la resistencia eléctrica en esa zona del compuesto. El material empleado para permitir la menor absorción de luz UV y poder comprimir el material, es el cuarzo, que posee una transmitancia superior al 92% en el rango UV. Para poder determinar el grado de curado se relaciona la dureza superficial de la cara no expuesta y la dureza superficial máxima (equivalente al curado máximo). Para la obtención de la dureza superficial se emplea un durómetro portátil Barcol que está recomendado para su uso en materiales compuestos [7]. El procedimiento seguido en los ensayos es el siguiente: se han fabricado tres probetas de 1,5 mm de espesor para cada tiempo de exposición, midiendo en cada caso la dureza superficial de la cara no expuesta por la luz UV y obteniendo el valor de la resistencia eléctrica en cada uno. De este modo se pretende obtener una curva de calibración en la que se relaciona el valor de resistencia eléctrica con el grado de curado del material.

3. RESULTADOS

3.1 Calibración del sensor eléctrico

Realizando diferentes medidas y comprobaciones, se observa que para el caso de las formulaciones analizadas, al mantener en ambas la resina poliéster insaturado, el empleo de los sistemas fotoiniciadores elegidos no varía el valor de resistencia

equivalente al curado óptimo del compuesto. Esto es, el calibrado del sensor, y por consiguiente los valores de referencia de porcentaje de curado y resistencia eléctrica del material, son aplicables para ambas formulaciones. La siguiente figura muestra un ejemplo del barrido de tiempos de exposición que se ha realizado para obtener los valores de resistencia eléctrica del material durante el proceso de curado (Figura 2).

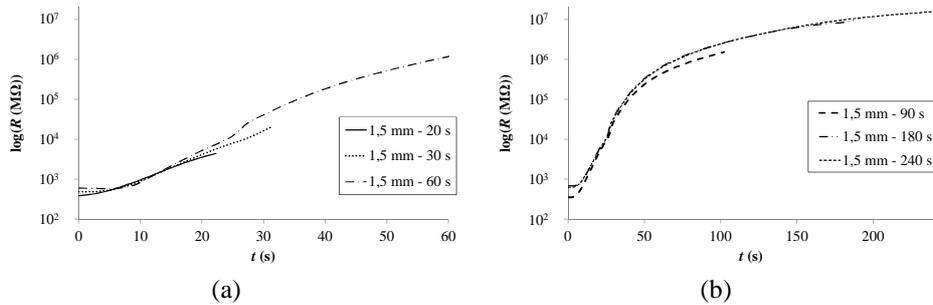


Fig. 2. Ejemplos de monitorización, (a) hasta 60 s, (b) desde 60 s hasta 240 s de exposición.

Para cada probeta fabricada en los casos expuestos en la figura anterior, se han realizado mediciones de dureza superficial Barcol, de modo que puedan relacionarse más adelante con los valores de resistencia monitorizados. La tabla 1 muestra un ejemplo de los resultados de dureza obtenidos para cada tiempo de exposición.

Valor de dureza de referencia (curado 100%): 50	t exposición (s)	Grado de curado (Dureza Cara no expuesta / Dureza Max)
	20	16,08%
30	29,33%	
60	37,21%	
90	69,08%	
180	81,72%	
240	84,85%	

Tabla 1. Relación de tiempos de exposición y grados de curado – espesor 1,5 mm.

Una vez realizado todos los ensayos se obtiene la curva de calibración del material analizado (figura 3). Se han relacionado los valores de dureza (por consiguiente grado de curado) con el valor de la resistencia eléctrica del material durante el proceso de curado hasta alcanzar prácticamente el curado máximo. Esta curva puede ser utilizada para controlar en tiempo real el curado del compuesto únicamente con el monitorizado de la resistencia eléctrica.

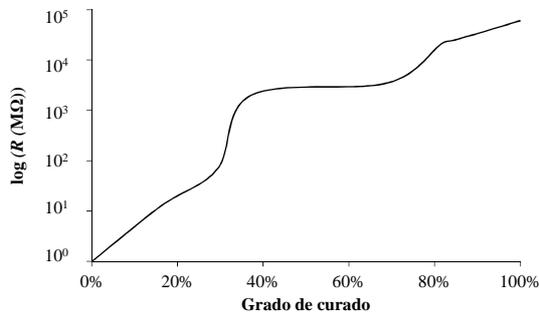


Fig. 3. Curva de calibración

3.2 Comparación entre técnicas de monitorizado

Como demostración del comportamiento más real y representativo del monitorizado eléctrico frente a la técnica de foto-DSC para el análisis del curado UV en materiales compuestos, se ha realizado una comparación de ambos sistemas fotoiniciadores detallados anteriormente. Se han utilizado las mismas condiciones de curado en ambos casos, con una intensidad de emisión de 75 mW/cm^2 . En el caso del análisis foto-DSC, se ha realizado un curado para cada formulación. Se debe comentar que la cantidad de material está limitado entre 10-15 mg de resina en cada caso. Como se puede observar en la siguiente figura, no existen apenas diferencias entre ambas resinas, obteniendo un nivel de curado similar, aunque la formulación dirigida al curado de compuestos queda ligeramente por debajo en ese sentido.

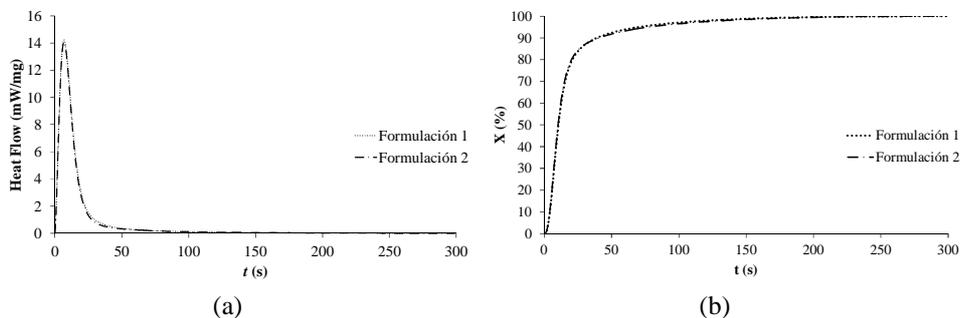


Fig. 4. Resultados del foto-DSC; (a) curvas de flujo de calor, y (b) curvas de conversión.

Por otro lado, el ensayo de monitorización eléctrica en este caso consiste en realizar una prueba de curado para un espesor de 3 mm (aumentando el espesor, se pretende magnificar el efecto del tipo de fotoiniciador) con ambas formulaciones en las mismas condiciones, de modo que puedan ser comparadas y observar el comportamiento de cada tipo de sistema fotoiniciador. En este caso (figura 5), se observa como existen diferencias en el grado de curado entre ambas formulaciones. De hecho, se aprecia que el sistema fotoiniciador específico para el curado de compuestos permite un grado de curado mayor, lo que no puede observarse en el análisis del foto-DSC.

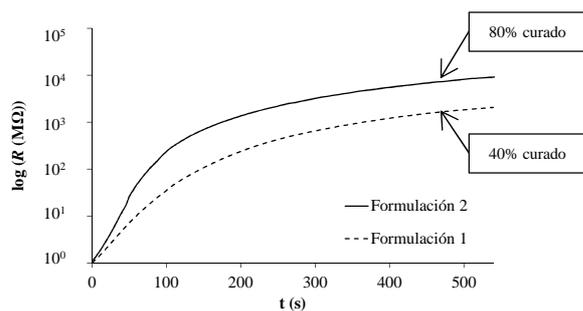


Fig. 5. Resultados del monitorizado eléctrico para compuestos de 3 mm de espesor.

Analizando las dos figuras anteriores se puede concluir que el sistema de monitorizado que mejor describe el curado para materiales compuestos es el monitorizado eléctrico, puesto que es sensible a parámetros tales como el sistema fotoiniciador, el espesor del

compuesto, contenido en fibra, etc.; en cambio, el sistema foto-DSC, permite un análisis correcto en el caso de recubrimientos, barnices, etc., dónde el análisis sólo depende del curado de la resina, y no interfieren otros elementos como el refuerzo.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha demostrado la viabilidad del monitorizado del proceso de curado de un compuesto poliéster fotocurable reforzado con fibra de vidrio mediante el empleo de un sensor durable a través del análisis de la variación de la resistencia eléctrica del material. Mientras la técnica de foto-DSC no es capaz de tener en cuenta aspectos como el espesor, el efecto del refuerzo, o, en ciertos casos la naturaleza del propio fotoiniciador (curado en superficie o en profundidad), el proceso de monitorizado de la resistencia eléctrica se muestra sensible a dichos cambios. Se ha demostrado la sensibilidad del proceso a dichos parámetros, obteniendo valores más fiables que los del análisis del foto-DSC. Más aún, se ha presentado una curva de calibración que relaciona el nivel de curado con el valor de resistencia eléctrica del material, permitiendo el control en tiempo real del proceso. Por otro lado, se observa una buena correlación de los resultados después de la calibración y de haber analizado diferentes espesores, intensidades de emisión y condiciones de curado.

AGRADECIMIENTOS

I. Tena agradece la beca predoctoral concedida por el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (BFI 2011-228). Los autores quieren agradecer al Departamento de Industria del Gobierno Vasco la financiación del proyecto en el marco de GAITEK (PULTR-UV, 2012/0001110). Los autores también desean agradecer a Nikos Pantelelis de Synthesites Innovative Technologies Ltd su ayuda entorno al sensor eléctrico.

REFERENCIAS

1. BADER MG. Selection of composite materials and manufacturing routes for cost effective performance. *Compos Part A*, 33, 913–34 (2002).
2. ENDRUWEIT A, JOHNSON MS, LONG AC. Curing of composites by ultraviolet radiation: A review. *Polym Compos*, 27, 119–28 (2006).
3. COMPSTON P, SCHIEMER J, CVETANOVSKA A. Mechanical properties and styrene emission levels of a UV-cured glass-fibre/vinylester composite. *Compos Struct*, 86, 22–6 (2008).
4. PARK JM, KONG JW, KIM DS, LEE JR. Non-destructive damage sensing and cure monitoring of carbon fiber/epoxyacrylate composites with UV and thermal curing using electro-micromechanical techniques. *Compos Sci Technol*, 64, 2565–75 (2004).
5. SHI W, RANBY B. UV curing of composites based on modified unsaturated polyester. *J Appl Polym Sci*, 51, 1129–39 (1994).
6. STOWE, RW. Key Factors in the UV Curing Process-the Relationship of Exposure Conditions and Measurement in UV Process Design and Process Control: Part 1-Introduction, 2002c.
7. ASTM D 2583 - Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor.