

M. A. Caminero^a, I. García-Moreno, G.P. Rodríguez, J.J. López-Cela

E.T.S. Ingenieros Industriales de Ciudad Real, Instituto de Investigaciones Energéticas y Aplicaciones Industriales (INEI)
Avda. Camilo José Cela s/n, 13071 Ciudad Real
^aMiguelAngel.Caminero@uclm.es

Efecto del envejecimiento térmico en el comportamiento mecánico de la resina Epoxi reforzada con fibra de carbono

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 21 de Marzo 2019

En la versión revisada 20 de Junio 2019

Aceptado 5 de Julio 2019

Accesible online 18 de Enero de 2021

Palabras clave:

Envejecimiento térmico

Impacto Charpy

Fibra de carbono

Transición vítrea

La mayoría de los materiales compuestos que se utilizan actualmente para la fabricación de componentes estructurales destinados a la industria aeronáutica se han fabricado utilizando una matriz termoestable, como la resina epoxi [1]. La región de estabilidad de estos polímeros está definida por la temperatura de transición vítrea (T_g) [2]. Sin embargo, las temperaturas de servicio cercanas y por encima de la T_g pueden causar una variación en las propiedades del polímero y, en consecuencia, modificar las propiedades mecánicas del material compuesto [3]. Por lo tanto, es necesario comprender los mecanismos de degradación térmica que ocurren en el material para asegurar la estabilidad y durabilidad del componente [4,5].

En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición en el comportamiento a impacto y a flexión de los materiales compuestos de resina epoxi reforzados con fibra de carbono. Para ese propósito, se consideran tratamientos de envejecimiento a temperaturas por debajo y por encima de la T_g y posteriormente se realizan ensayos de impacto y de flexión para evaluar el efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas del material compuesto. Se ha observado que el envejecimiento térmico causa dos efectos diferentes: a temperaturas por debajo de la T_g , se produce un aumento de la resistencia máxima debido a un efecto de post-curado; sin embargo, a temperaturas de envejecimiento mayores, las propiedades mecánicas disminuyen debido a la termo-oxidación de la resina epoxi y la pérdida de adherencia en la interfaz matriz / fibra.

Thermal ageing effect on the mechanical properties of carbon fibre-reinforced epoxy laminates

ABSTRACT

Keywords:

Thermal ageing

Charpy impact

Carbon fibre

Glass Transition temperature

Thermally stable matrix are extensively used in structural components because of their good mechanical properties [1]. The region of stability of these polymers is defined by the glass transition temperature (T_g) [2]. The typical service temperature of these materials should be lower than T_g but in some cases operating temperatures can exceed T_g which causes a variation in the properties of the polymer and consequently, modifies the mechanical properties of the composite material [3]. Therefore, it is important to understand the effect of temperature on the failure mechanisms that occur in the material in order to ensure stability and durability [4,5].

The objective of this work was to evaluate the effect of temperature and time of exposure on the mechanical properties of carbon/epoxy composites. For that purpose, samples were aged at different temperatures and periods of time and then, impact and flexural tests have been performed. It was observed that thermal ageing caused notable variations in the glass transition temperature of the epoxy resin. In consequence, two different effects were observed: in most cases, thermal ageing causes a reduction on the mechanical properties of the composites due to the thermo-oxidation of the epoxy resin and the loss of adhesion in the matrix/fibre interface, especially at higher temperatures; however, at temperatures below the T_g , there is an increase of the maximum strength because of a post-curing effect.

1 Introducción

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con fibras de carbono (CFRP) se utilizan cada vez en más aplicaciones industriales debido a su alta resistencia específica y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, las condiciones medio ambientales a las que se encuentra expuesta la estructura durante su servicio como humedad, temperatura o radiación ultravioleta, pueden afectar a las propiedades de este material y en consecuencia modificar su comportamiento mecánico [6]. A pesar de que las fibras son relativamente estables, la matriz así como la zona de interfase pueden degradarse con la temperatura. La temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero termoestable define la región en la cual el material presenta alta estabilidad en las propiedades mecánicas y térmicas.

En la literatura podemos encontrar algunos trabajos sobre el envejecimiento térmico de la resina epoxi [7-12], sin embargo es necesario un estudio más completo que permita conocer cómo afecta el envejecimiento térmico a las propiedades mecánicas de los materiales envejecidos. De acuerdo con la bibliografía presente, a temperaturas de envejecimiento no muy altas se produce un aumento de las propiedades mecánicas de los CFRP. Este comportamiento es debido a una fase de consolidación en la que diversas reacciones de post-curado se ven favorecidas por el aumento de temperatura [6]. Después de esta etapa inicial tiene lugar una fase de degradación donde las propiedades mecánicas del material compuesto empiezan a reducirse significativamente debido a un deterioro de la matriz polimérica y de la interfase fibra / matriz [13]. Además el envejecimiento térmico puede causar la fragilización de la resina epoxi, aumentando el crecimiento de microgrietas incluso ante bajas cargas aplicadas. A pesar de que las temperaturas de servicio en este tipo de estructuras suelen oscilar entre los 100-120 °C, algunos componentes estructurales de un avión, como las zonas cercanas al motor, podrían estar expuestas a temperaturas más elevadas que las temperaturas de servicio usuales.

Por otra parte, las estructuras de material compuesto presentan gran vulnerabilidad a las cargas de impacto a baja velocidad. Por esta razón sería interesante estudiar la influencia del envejecimiento térmico en la respuesta a impacto de baja velocidad de estructuras fabricadas con CFRP.

En este trabajo, se pretende estudiar el efecto del envejecimiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos de exposición en el comportamiento a impacto y a flexión de materiales compuestos de resina epoxi reforzados con fibras de carbono. La temperatura de transición vítrea de la resina epoxi utilizada en este estudio es de 195 °C. De esta manera, las temperaturas de envejecimiento consideradas en este trabajo se encuentran por debajo y por encima de este valor. Posteriormente, se llevan a cabo ensayos de Charpy instrumentado para determinar el comportamiento a impacto de las probetas envejecidas, así como ensayos de flexión de tres puntos para evaluar las propiedades a flexión. Además, se realizan micrografías de las secciones transversales para evaluar los diferentes mecanismos de fractura que se producen.

2 Procedimiento experimental

2.1 Material y preparación de las probetas

Las probetas se fabrican a partir de un preimpregnado de resina epoxi y fibras de carbono de alta resistencia con denominación M21E/34%/UD268/IMA-12K/300/ATL y utilizado en la fabricación de estructuras primarias en la empresa Airbus A350 XWB. En este trabajo se han fabricado laminados siguiendo dos secuencias de apilamiento diferentes: cross ply $[0/90]_{4s}$ y cuasi-isótropa $[0/90/(\pm 45)]_{2s}$ con un total de 16 láminas y 4 mm de espesor. Los laminados se curaron siguiendo el ciclo recomendando por Hexcel Composites Ltd [14] hasta 7 bares de presión y 180 °C de temperatura. Después del curado, se inspeccionaron los laminados mediante la técnica de ultrasonidos para verificar la calidad y la integridad estructural de los mismos.

Para los ensayos de impacto Charpy se cortaron probetas de dimensiones 80 x 10 x 4 mm, mientras que para los ensayos de flexión las dimensiones eran de 155 x 12,5 x 4 mm. En ambos casos siguiendo las recomendaciones de las normas ASTM D6110 [15] y la ISO179 [16] y de previos trabajos [17].

El envejecimiento térmico de las probetas se realizó en un horno a diferentes temperaturas, por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea de la resina epoxi y durante diferentes tiempos de exposición para evaluar ambos efectos, el de la temperatura y el del tiempo de envejecimiento. En la Tabla 1 se describen los tratamientos de envejecimiento utilizados:

Tabla 1. Tratamientos de envejecimiento térmico

Envejecimiento térmico impacto		Envejecimiento térmico flexión	
Temperatura (°C)	Días	Temperatura (°C)	Días
150	28, 35, 42	150	10
190	3, 10, 20	190	10
210	3, 10, 20	230	10
230	3, 10, 20	250	10

2.2 Impacto Charpy

Los ensayos de impacto se llevaron a cabo en la columna de impacto instrumentada CEAST 9340 usando el accesorio para Charpy (Figura 1) y siguiendo la norma ASTM D6110, ISO 179 y ASTM E23. El objetivo del ensayo Charpy es comparar la energía absorbida tras el impacto en función de los diferentes tratamientos de envejecimiento. Para ello, se han definido las siguientes condiciones del ensayo de impacto: altura de caída 736 mm, velocidad de impacto 3.8 m/s, masa 4.5 kg y energía de impacto 32.46 J.





Figura 1. Columna de impacto CEA 9340 y accesorio para Charpy

2.3 Flexión de tres puntos

Los ensayos de flexión se llevaron a cabo en una máquina triaxial electro-mecánica con una capacidad de carga de hasta 50 kN y utilizando una célula de carga de 5 kN (Figura 2). Los ensayos se realizaron a una velocidad de 2 mm/min, de acuerdo con la norma ASTM D7264 [17]. Las tensiones de flexión y cortante que se originan durante el ensayo dependen del cociente D/t , donde $D=130$ mm es el span y $t=4$ mm es el espesor de las probetas. La norma ASTM D7264 recomienda un valor de D/t superior a 32 para garantizar el fallo a flexión. La tensión (1), deformación (2) y módulo elástico (3) fueron calculados a partir de las siguientes expresiones:

$$\sigma = \frac{3PD}{2bh^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6\delta h}{D^2} \quad (2)$$

$$E = \frac{D^3 m}{4bh^3} \quad (3)$$

Donde P es la fuerza registrada en cada punto; D es el span; b es la anchura de la probeta; h es el espesor; δ es el desplazamiento máximo en el centro de la probeta y m es la pendiente de la recta tangente a la curva fuerza-desplazamiento. El objetivo del ensayo de flexión en este trabajo es determinar el comportamiento a flexión de probetas CFRP envejecidas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos.



Figura 2. Montaje del ensayo a flexión de tres puntos según la norma ASTM D7264

3 Resultados y discusión

A continuación se describen los principales efectos del envejecimiento térmico observados en la resistencia a impacto y el comportamiento a flexión de material compuesto de resina epoxi reforzado con fibras de carbono.

3.1 Efecto del envejecimiento térmico en el comportamiento a impacto

Los ensayos de impacto Charpy se llevaron a cabo en una columna de impacto instrumentada con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo del envejecimiento en la resistencia a impacto de probetas CFRP.

En primer lugar se caracterizó el comportamiento a impacto del material sin envejecer midiendo la energía absorbida tras el impacto. El valor medio de energía absorbida obtenido en probetas cuasi-isótropas sin envejecer es de 20 ± 1 J/cm². Este valor se utiliza como referencia para poder evaluar el efecto del envejecimiento térmico. Los modos de fallo observados son una combinación de rotura de fibras, grietas en la matriz y delaminaciones alrededor de la zona de impacto (Figura 3).



Figura 3. Modos de fallo observados en probetas CFRP de configuración cuasi-isótropa $[0/90/\pm 45]_{2s}$ sin envejecer.

A continuación se realizan tratamientos de envejecimiento a 150 °C durante 28, 35 y 42 días. Es de esperar que se mantengan las propiedades mecánicas ya que se trata de una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea de la resina epoxi (195 °C) aunque el tratamiento se realiza durante largos periodos de tiempo. En la Tabla 2 se recogen los valores medios de fuerza máxima y resistencia a impacto obtenidos.

Tabla 2. Valores de fuerza y energía de probetas cuasi-isótropas $[0/90/\pm 45]_{2s}$ envejecidas a 150 °C ($T < T_g$) para el ensayo de impacto. Energía de impacto: 32.46 J

$[0/90/\pm 45]_{2s}$ ($T=150$ °C)		
Tiempo (días)	$F_{m\acute{a}x}$ (N/cm ²)	$E_{m\acute{a}x}$ (J/cm ²)
28	3509 ± 71	21.2 ± 1.1
35	3667 ± 226	22.1 ± 1.6
42	3527 ± 144	20.5 ± 1.3

A partir de los resultados, se puede confirmar que a 150 °C no se produce degradación por envejecimiento térmico en las



propiedades a impacto de probetas CFRP ya que el valor de energía máxima es similar al obtenido con probetas sin envejecer. Además, se observa un ligero incremento (10.5 %) de las propiedades mecánicas en el caso del envejecimiento a 150 °C durante 35 días. Este comportamiento fue observado también por otros autores y se debe a una fase de consolidación que tiene lugar antes del proceso de degradación térmica [19-22]. La exposición a altas temperaturas por debajo de la T_g de la resina epoxi, favorece la activación de reacciones de postcurado y mejora la adhesión entre la matriz y las fibras, mejorando de esta manera la respuesta a impacto del material compuesto.

Por último, se llevaron a cabo tratamientos de envejecimiento a temperaturas más elevadas que la temperatura de transición vítrea con el objetivo de acelerar la degradación térmica y poder detectar una posible dependencia de las propiedades mecánicas de los laminados CFRP con la temperatura y el tiempo de exposición. Para ello, se realizan envejecimientos a 190 °C, 210 °C y 230 °C durante 3, 10 y 20 días. Los valores de fuerza y energía máximas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de fuerza y energía de probetas cuasi-isótropas $[0/90/\pm 45]_{2s}$ envejecidas a diferentes temperaturas ($T \approx T_g$ y $T > T_g$) para el ensayo de impacto. Energía de impacto: 32.46 J

$[0/90/\pm 45]_{2s}$			
Temperatura (°C)	Tiempo (días)	F_{max} (N/cm ²)	E_{max} (J/cm ²)
190	3	3042 ± 140	17.20 ± 1.9
	10	2896 ± 80	18.3 ± 1.3
	20	2999 ± 166	13.8 ± 3.4
210	3	2693 ± 299	15.0 ± 0.7
	10	2214 ± 254	12.7 ± 2.8
	20	1862 ± 48	6.2 ± 0.6
230	3	2150 ± 135	10.3 ± 2.4
	10	2224 ± 41	7.5 ± 0.4
	20	2319 ± 129	6.6 ± 0.1

Los resultados obtenidos muestran una dependencia significativa entre la temperatura y el tiempo de envejecimiento con la respuesta a impacto de laminados CFRP. La mayor resistencia a impacto la presentan las probetas envejecidas a 190 °C durante tres días. Así, se puede concluir que mayores temperaturas de envejecimiento (por encima de T_g) así como mayor tiempo de exposición a alta temperatura resultan en una mayor degradación térmica que reduce la resistencia a impacto de este material. Además, como se muestra en la Figura 4, el envejecimiento térmico ocasiona un cambio en el modo de fractura de las probetas CFRP. En la Figura 4.a se muestra el modo de fallo correspondiente a una probeta CFRP envejecida a 190 °C durante 3 días, que consiste en una combinación de rotura de fibras y delaminaciones. Sin embargo, conforme la temperatura y el tiempo de envejecimiento aumentan, Figura 4.b, la matriz polimérica sufre una degradación térmica que dificulta la unión entre la matriz y las fibras, de manera que la fractura en este caso ocurre principalmente a través de la matriz resultando en una fractura mucho menos energética.



Figura 4. Modos de fallo observados en probetas CFRP de configuración cuasi-isótropa $[0/90/\pm 45]_{2s}$. a) 190°C, 3 días; b) 230°C, 20 días

3.2 Efecto del envejecimiento térmico en el comportamiento a flexión

Se llevaron a cabo ensayos de flexión de tres puntos a temperatura ambiente en probetas CFRP de configuración cuasi-isótropa $[0/90/\pm 45]_{2s}$ envejecidas previamente, para evaluar el efecto del envejecimiento térmico en la resistencia a flexión de los laminados CFRP. La resistencia a flexión fue evaluada mediante los valores experimentales obtenidos de tensión σ , módulo de elasticidad E y deformación ε (Tabla 4).

Tabla 4. Valores de tensión de flexión, módulo de elasticidad y máxima deformación a flexión obtenidos en probetas cuasi-isótropas $[0/90/\pm 45]_{2s}$ envejecidas a diferentes temperaturas durante 10 días.

Temperatura (°C)	σ (MPa)	E (GPa)	ε (%)
Sin envejecer	724 ± 52	81.2 ± 4.9	1.46 ± 0.11
150	835 ± 58	54.8 ± 4.7	2.27 ± 0.21
190	608 ± 74	49.9 ± 7.1	2.41 ± 0.01
230	417 ± 24	48.1 ± 4.4	1.43 ± 0.13
250	193 ± 26	45.9 ± 10.1	0.91 ± 0.18

En la Figura 5 se han representado las curvas de tensión-deformación correspondientes a los ensayos de flexión de laminados CFRP $[0/90/\pm 45]_{2s}$ envejecidos durante 10 días. Tal y como era de esperar, se observa que la tensión máxima alcanzada decrece gradualmente conforme la temperatura de envejecimiento aumenta, excepto en el caso de envejecimiento a 150 °C el cual presenta el mayor valor de resistencia a flexión, un 15 % mayor que para el caso de probetas sin envejecer. Así, el efecto del post-curado previamente observado en el ensayo de impacto a temperaturas de envejecimiento inferiores a la T_g , fue también observado en el ensayo de flexión. La disminución de la resistencia a la flexión puede ser debida a cambios en la configuración molecular acompañados de degradación hidrotérmica. La máxima resistencia a la flexión de las probetas envejecidas a 250 °C durante 10 días se redujo en un 73% comparado con el valor de resistencia a flexión de probetas sin envejecer térmicamente. Por otro lado, se observa una reducción del módulo elástico en probetas envejecidas pero no se aprecian diferencias significativas en función de la temperatura de envejecimiento. En cuanto a la deformación, el valor máximo corresponde a temperaturas cercanas a la T_g ya que cuando el envejecimiento térmico se realiza a mayores



temperaturas, se produce la fragilización de la resina epoxy. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios [6,23,24]

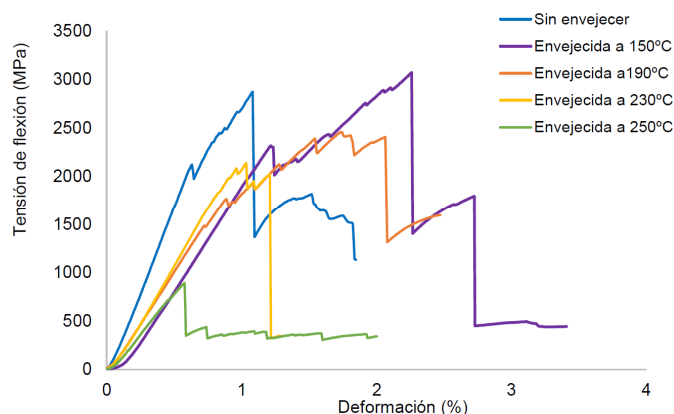


Figura 5. Curvas tensión de flexión-deformación en probetas CFRP envejecidas a diferentes temperaturas durante 10 días.

4 Conclusiones

El objetivo de este trabajo era investigar el efecto del envejecimiento térmico en el comportamiento mecánico de laminados de material compuesto de matriz epoxy reforzados con fibra de carbono. Para ello, se realizaron tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas y tiempos en probetas CFRP. Posteriormente, las probetas envejecidas fueron sometidas a ensayos de impacto Charpy y ensayos de flexión de tres puntos. Las principales conclusiones se describen a continuación:

- Probetas CFRP envejecidas a 150 °C ($T < T_g$): Envejecimientos a temperaturas por debajo de la T_g ocasionan un aumento de las propiedades mecánicas del material en una etapa denominada fase de consolidación. Las altas temperaturas reactivan el proceso de post-curado del polímero y en consecuencia aumentan tanto la resistencia a impacto como la resistencia a flexión.
- Probetas CFRP envejecidas a 190°C ($T \approx T_g$): Las altas temperaturas y largos tiempos de envejecimiento causan un deterioro progresivo de las propiedades mecánicas del material, apareciendo un mayor número de delaminaciones y grietas.
- Probetas envejecidas a 230-250 °C ($T > T_g$): temperaturas de envejecimiento más elevadas que la T_g producen mayor degradación térmica en la matriz polimérica del material compuesto. Se produce una degradación de la unión fibra-matriz y disminuye el comportamiento mecánico del material. Los resultados para estas probetas muestran un cambio significativo en el comportamiento a impacto y a flexión en comparación con el resto de probetas.

Se puede concluir que tanto la temperatura como el tiempo de envejecimiento son parámetros críticos que se deben considerar en el diseño de estructuras de material compuesto con matriz polimérica con el fin de asegurar el buen comportamiento mecánico a largo plazo de dichas estructuras.

Agradecimientos

Esta investigación está financiada por el Ministerio Español de Economía y Competitividad (Plan Nacional RDI DPI2016-77715-R) y por la Universidad de Castilla-La Mancha (GI20174014). I. García-Moreno además quiere agradecer el apoyo financiero del Gobierno de Castilla-La Mancha (JCCM) y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER)

Referencias

- [1] E. Selver, P. Potluri, C. Soutis, Impact damage tolerance of thermoset composites reinforced with hybrid commingled yarns, *Compos. Part B* **91**, pág. 522-538 (2016)
- [2] E. Ernault, E. Richaud and B. Fayolle, Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing, *Polymer Testing* **63**, pág. 448-454 (2017)
- [3] A. Mlyniec, J. Korta, R. Kudelski and T. Uhl, The influence of the laminate thickness, stacking sequence and thermal ageing on the static and dynamic behaviour of carbon/epoxy composites, *Composite Structures* **118**, pág. 208-216 (2018)
- [4] A. P. C. Barbosa, A. P. P. Fulco, E. S. S. Guerra, F. k. Arakaki, M. Tosatto, M. C. B. Costa and J. D. D. Melo, Accelerated ageing effect son carbon fibre/epoxy composites, *Composites Part B*, **110**, pág. 298-306 (2017)
- [5] S. Marouani, L. Curtil and P. Hamelin, Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinylester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures, *Composites Part B*, **43** (2012) 2020-2030
- [6] Barbosa, A.P.C.; Fulco, A.P.P.; Guerra, E.S.S.; Arakaki, F.K.; Tosatto, M.; Costa, M.C.B.; Melo, J.D.D. Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites. *Compos. Part B*, **110**, pág. 298–306 (2017)
- [7] Bellini, C.; Parodo, G.; Polini, W.; Sorrentino, L. Experimental investigation of hydrothermal ageing on single lap bonded CFRP joints. *Procedia Struct. Integr.* **9**, pág. 101–107 (2018)
- [8] Wang, Z.; Xian, G.; Zhao, X.-L. Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength. *Constr. Build. Mater.* **161**, pág 634–648 (2018)
- [9] Barile, C.; Casavola, C.; Pappalettere, C.; Tursi, F. RFI composite materials behaviour. *Struct. Integr. Life*, **10**, pág 209–213 (2010)
- [10] Abenojar, J.; Pantoja, M.; Martínez, M.A.; del Real, J.C. Aging by moisture and/or temperature of epoxy/SiC composites: Thermal and mechanical properties. *J. Compos. Mater.* **49**, pág 2963–2975 (2015)
- [11] Tcharkhtchi, A.; Farzaneh, S.; Abdallah-Elhirsy, S.; Esmailou, B.; Nony, F.; Baron, A. Thermal Aging Effect on Mechanical Properties of Polyurethane. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **19** (2014)
- [12] Guo, J.; Wang, M.; Li, L.; Wang, J.; He, W.; Chen, X. Effects of thermal-oxidative aging on the flammability, thermal degradation kinetics and mechanical properties of DBDPE flame retardant long glass fiber reinforced polypropylene composites. *Polym. Compos.* **39**, pág E1733–E1741 (2018)
- [13] Marouani, S.; Curtil, L.; Hamelin, P. Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinylester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures. *Compos. Part B Eng.* **43**, pág 2020–2030 (2012)
- [14] Resources, H. Prepeg Data Sheets. Hexply M21E Epoxy Matrix Product data. Available online: www.hexcel.com (accessed on 2 May 2016).



- [15] D6110-18 ASTM Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland (2010)
- [16] ISO 179-1—Plastics—Determination of Charpy Impact Properties—Part 1: Non-Instrumented Impact Test; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland (2010)
- [17] Caminero, M.A.; Rodríguez, G.P.; Muñoz, V. Effect of stacking sequence on Charpy impact and flexural damage behavior of composite laminates. *Compos. Struct.*, 136, pág. 345–357(2016)
- [18] D7264/D7264M ASTM Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, (2007)
- [19] Zhang, D.; He, M.; He,W.; Zhou, Y.; Qin, S.; Yu, J. Influence of Thermo-Oxidative Ageing on the Thermal and Dynamical Mechanical Properties of Long Glass Fibre-Reinforced Poly (Butylene Terephthalate) Composites Filled with DOPO. *Materials*, 10, 500 (2017)
- [20] Abenojar, J.; Pantoja, M.; Martínez, M.A.; del Real, J.C. Aging by moisture and/or temperature of epoxy/SiC composites: Thermal and mechanical properties. *J. Compos. Mater.*, 49, pág. 2963–2975 (2015)
- [21] Lévêque, D.; Schieffer, A.; Mavel, A.; Maire, J.-F. Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer–matrix composites. *Compos. Sci. Technol.*, 65, pág. 395–401 (2005)
- [22] Guo, J.; Wang, M.; Li, L.; Wang, J.; He,W.; Chen, X. Effects of thermal-oxidative aging on the flammability, thermal degradation kinetics and mechanical properties of DBDPE flame retardant long glass fiber reinforced polypropylene composites. *Polym. Compos.*, 39, pág. E1733–E1741 (2018)
- [23] Ernault, E.; Richaud, E.; Fayolle, B. Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing. *Polym. Test.* 63, pág. 448–454 (2017)
- [24] Smirnova, V.E.; Popova, E.N.; Svetlichnyi, V.M.; Myagkova, L.A.; Orekhov, A.N.; Yudin, V.E.; Muzafarov, A.M.; Tatarinova, E.A. Effect of thermal aging on the mechanical characteristics of a composite of a polyimide with an organosilicon resin. *Russ. J. Appl. Chem.*, 84, pág. 1800-1804 (2011)

