

N.G. Pérez-de-Eulate a, F.J. Vallejo a, G. Goenaga a, M. Urrutxua a, J. Ballestero b, P. Ares b, A. Allue b, J.L. Gómez b

a IDEKO, Arriaga industrialdea, 2, E-20870 Elgoibar (Gipuzkoa), España

b GAIKER Technology Centre, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Parque Tecnológico de Bizkaia, Edificio 202, 48170 Zamudio, España

Estudio de la influencia de aditivos ignífugos sobre composites termoestables de curado ultravioleta

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 30 de Abril 2022

En la versión revisada XX de XXXXXXXXXX

Aceptado XX

Accesible online XXXX

Palabras clave:

Composites de fibra de vidrio de curado UV

ATH

Cono Calorimétrico

MARHE

Ignífugo

Los composites de polímeros reforzados con fibra son materiales capaces de disminuir el peso manteniendo propiedades optimizadas en múltiples aplicaciones. Sin embargo, el uso de los materiales compuestos no es adecuado para todos los sectores, donde se destaca la necesidad de mejora de las propiedades frente al fuego.

En el presente estudio se ha aditivado una matriz de base termoestable, compuesta por monómeros acrílicos de curado ultravioleta (UV), con cargas ignífugas de trihidrato de aluminio (ATH) transparentes a la radiación UV, para la fabricación de composites ignífugos. Se ha realizado un estudio en profundidad de los tipos de aditivos ignífugos, en base ATH más adecuados y las posibles combinaciones sinérgicas que mejoren el comportamiento frente al fuego del composite de curado UV. No sólo se ha estudiado el tipo de ignífugante, sino también el porcentaje de aditivo más adecuado para cumplir con la normativa del sector ferroviario.

Se ha analizado la compatibilidad entre las cargas y la matriz mediante análisis dieléctrico, así como las propiedades de la matriz y composites finales frente al fuego, y propiedades mecánicas.

Study of the influence of flame retardant additives on ultra-violet curing thermosetting composites

ABSTRACT

Keywords:

(You should enter five keywords)

Nano graphite platelets

Cementitious composites

Electrical resistivity

Piezoresistivity

Fibre-reinforced polymer composites are materials capable of reducing weight while maintaining optimised properties in multiple applications. However, the use of composite materials is not suitable for all sectors, where the need for improved fire properties is highlighted.

In the present study, a thermosetting matrix composed of UV-curable acrylic monomers and UV-transparent aluminium trihydrate (ATH) flame retardant fillers has been added to UV-transparent polyester resin for the manufacture of flame retardant composites. An in-depth study of the most suitable types of ATH-based flame retardant additives and possible synergistic combinations to improve the fire performance of the UV-curable composite has been carried out. Not only has the type of flame retardant been studied, but also the most suitable additive percentage to comply with railway sector regulations.

The compatibility between the fillers and the matrix has been analysed by means of dielectric analysis, as well as the properties of the matrix and final composites against fire and mechanical properties.

1 Introducción

Las industrias ferroviarias europeas necesitan un cambio en términos de tecnologías y diseño para la próxima generación de vehículos ferroviarios para seguir siendo competitivos a nivel mundial. Para ello, materiales innovadores como los materiales compuestos son clave para su aplicación en el sector ferroviario.

Los materiales compuestos, poseen propiedades únicas (ligereza, reparabilidad, resistencia a la corrosión...) y han demostrado presentar un potencial indiscutible en términos de ligereza, reparabilidad, resistencia a la corrosión, en sectores como el aeronáutico y automoción. Los materiales compuestos se han utilizado en aplicaciones resistentes al fuego durante décadas. Por lo general, las fibras inorgánicas (vidrio, carbono, basalto, cerámica) y los materiales de matriz inorgánica (cerámica, carbono, metales) no arden y la mayoría pueden soportar altas temperaturas. Sin embargo, cuando la mayoría de las fibras orgánicas y las matrices poliméricas se exponen a altas temperaturas y al fuego, se descomponen en i) volátiles no inflamables (CO₂ y agua), ii) volátiles inflamables (CO y metano) que reaccionan con el oxígeno para alimentar el fuego, iii) carbón sólido y iv) humo que puede incluir gases tóxicos [1]. Sin embargo, en lo que se refiere al proceso de fabricación y propiedades frente al fuego de los composites, en la actualidad no se disponen de procesos fabricación de composites competitivos económicamente y que a su vez cumplan con las exigencias frente al fuego exigidas por la industria.

Por ello, se ha investigado sobre la posibilidad de fabricar composites de carácter ignífugo a partir de resinas de curado ultravioleta (UV), abordando la fabricación rentable de composites basados en fibra de vidrio mediante curados ultrarrápidos UV, y mediante la formulación de la resina UV con retardantes de llama de tipo mineral como el trihidrato de aluminio (ATH) [2,3]. El principal beneficio de este tipo de aditivos ignífugos es que, en caso de incendio, el agua, originariamente incorporada como hidrato, es liberada. Esta reacción tiene como consecuencia, por una parte, un efecto refrigerante y, por otra, que los gases generados por el incendio son diluidos por el agua. Sin embargo, debido a las estrictas normativas en los sectores de la construcción y el transporte son necesarios elevados grados de carga [4].

En el presente trabajo, se ha investigado el grado de curado de los materiales ignífugos obtenidos mediante el análisis dieléctrico (DEA), el contenido de fibra mediante la calcinación y las propiedades ignífugas mediante el cono calorimétrico, la densidad del humo y la toxicidad del gas y la propagación lateral de la llama, así como las propiedades mecánicas de los composites ignífugos obtenidos.

Estos resultados se incluyen el proyecto AVANSITE (Eikartek 2019-2021) en el que ha colaborado IDEKO (<https://www.ideko.es/es/oferta-industria/proyectos/avansite>) (https://www.linkedin.com/posts/alliancebrta_avansite-brta-activity-6925733743252942848-8S6t?utm_source=linkedin_share&utm_medium=member_desktop_web)

2 Metodología experimental

2.1 Materiales

El composite con propiedades ignífugas fabricado en el presente estudio es un poliéster acrílico reforzado con fibra de vidrio y cargas de tipo ATH. EL refuerzo está compuesto por tres tipos de tejido tipo MAT (225, 300, 450 g/m²) y un tejido combinado compuesto por tejido woven y tejido tipo COMBI de 500 g/m². El composite final está compuesto por una capa de prepreg UV de cada uno de los tipos de tejidos descritos. La resina está formulada por dos poliésteres fotocurables (TES 21100 y VT50) y un monómero acrílico (VTC5) suministrado por IVM Chemicals. El fotoiniciador es bis (2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfano (BAPO), de nombre comercial Irgacure® 819 suministrado por BASF. Los aditivos ignífugos estudiados fueron en base trihidrato de aluminio (ATH) con nombre comercial Apyral 20X, 30X, 22 y 33, suministrados amablemente por Nabaltec. Los diferentes grados de Apyral principalmente se diferencian en el comportamiento de la viscosidad relativa, en función de la presencia de la carga en la mezcla con la resina y en el sedimento producido a lo largo del tiempo mostrado en la Figura 1.

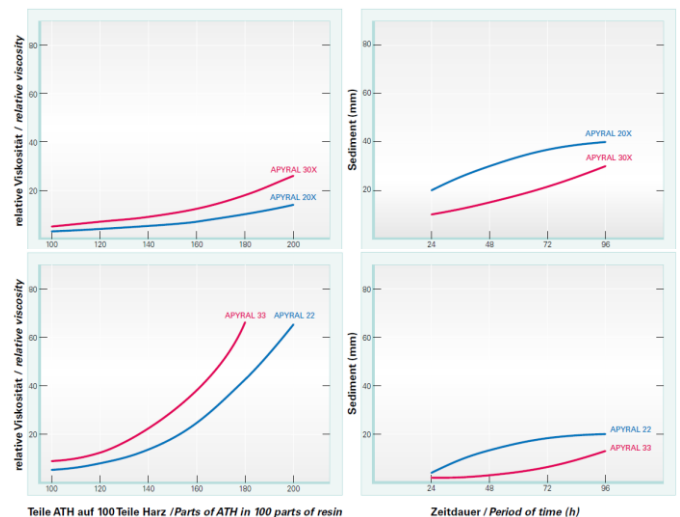


Figura 1 Comportamiento de la viscosidad relativa en función de la presencia de la carga en la mezcla con la resina y en el sedimento producido a lo largo del tiempo.

2.2 Preparación formulaciones

Las formulaciones compuestas por resina y cargas ignífugas se prepararon por agitación durante 15 minutos a 60°C. En la Tabla 1 se muestran las formulaciones preparadas en función de la cantidad de ignífugante. Se preparó una formulación base sin ignífugante, denominada F0, como muestra de control. Las resinas aditivadas se prepararon según las siguientes cantidades y tipos de ignífugantes.



Tabla 1 Formulaciones preparadas con mezclas de resina/ignífugante.

Producto	phr	Referencia
Resina UV	0	Resin
Apyral20X	20	Apyral20-20%
	40	Apyral20-40%
	60	Apyral20-60%
Apyral30X	20	Apyral30-20%
	40	Apyral30-40%
	60	Apyral30-60%
Apyral22	20	Apyral22-20%
	40	Apyral22-40%
	60	Apyral22-60%
Apyral 33	20	Apyral22-20%
	40	Apyral22-40%
	60	Apyral22-60%

2.3 Preparación y caracterización de formulaciones y composites ignífugos de curado UV

Los prepregs y composites fabricados se prepararon siguiendo las especificaciones presentes en la publicación [5]. Las formulaciones basadas en resina UV y carga ignífuga se caracterizaron midiendo el grado de curado en función del tiempo de exposición a la luz UV. Para el análisis del grado de curado se utilizó el análisis dieléctrico (DEA) mediante el equipo DEA Epsilon 288 Curing Monitor de NETZSCH.

El DEA está basado en detectar los cambios dieléctricos aplicando un campo eléctrico de corriente alterna a la muestra. Las especies dipolares presentes en el material tienden a orientarse en dirección al campo eléctrico. Esto da lugar a una respuesta en forma de campo eléctrico con una amplitud determinada y un cambio de fase. La amplitud está relacionada con la constante dieléctrica o permitividad (ϵ'), y el cambio de la fase con el factor de pérdidas (ϵ''). La permitividad refleja el número de dipolos que hay en el material. El factor de pérdidas es una medida de la pérdida de energía total debido al trabajo necesario para orientarse los dipolos y moverse las especies cargadas, y está relacionada con la conductividad iónica (σ), inversa de la viscosidad iónica (ρ). La utilización de la viscosidad iónica para la monitorización del curado ha sido ampliamente descrita en la literatura [6].

Las probetas referentes a las formulaciones aditivadas con ignífugante se prepararon mediante el siguiente sistema mostrado en la Figura 2.

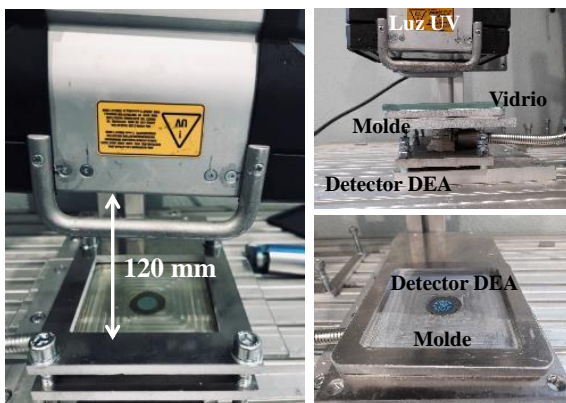


Figura 2 Sistema experimental para la preparación de probetas por curado UV de las formulaciones ignífugante/resina.

2.4 Caracterización comportamiento al fuego

2.4.1 Propiedades frente al fuego formulaciones y composites

Se caracterizaron todas las formulaciones ignífugas, Apyral (20X, 30X, 22, 33) al (20, 40, 60 phr) y composite mediante como calorimétrico. La norma utilizada para la realización de los ensayos fue s/n ISO 5660-1:2015 + Amd.1:2019. Ensayos de reacción al fuego. Desprendimiento de calor, producción de humos y pérdida de masa. Parte 1: velocidad de generación de calor (método del cono calorimétrico). Para la realización de los ensayos todas las probetas se acondicionaron entre 23 ± 2 °C y 50 ± 5 % de humedad relativa hasta conseguir peso constante según las citadas normas. La radiación utilizada fue de 50 kW/m² sobre la superficie de la probeta a una distancia de 25 mm entre la superficie de la probeta y el borde inferior del cono radiante. Se ensayaron tres probetas por muestra (100 x 100 x 3 mm) para obtener los valores medios. Se determinaron los datos convencionales (tiempo de ignición, tasa de desprendimiento de calor y calor total desprendido).

2.4.2 Propiedades frente al fuego formulaciones y composites

La fracción de peso de fibra de vidrio de los composites fabricados se midió por calcinación de la matriz en un horno de mufla a 600°C durante 6 h en crisoles precalentados. Los refuerzos se pesaron tras enfriamiento a temperatura ambiente en un desecador, según norma ASTM D3171-15. Los ensayos de resistencia al corte interlaminar (ILSS) y de las propiedades de flexión se llevaron a cabo utilizando la máquina de ensayos universal AG-X 5 kN de Shimadzu. Las propiedades de ILSS se ensayaron según la norma UNE EN ISO 14130:1999, con una velocidad de carga de 1 mm/min. Las propiedades de flexión se obtuvieron según la norma ASTM D790-10. La distancia entre los dos puntos de apoyo se fijó en 40 mm, y la velocidad de carga fue de 1 mm/min. Las muestras se acondicionaron antes de los ensayos durante 200 h a 23 °C y 50 % RH (humedad relativa). Ambos experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Los valores resultantes se promediaron con cinco probetas de cada muestra.

3 Resultados y discusión

3.1 Curado ultravioleta formulaciones – Análisis dieléctrico

La Figura 3 muestra el tiempo de curado necesario para cada formulación donde las curvas de la viscosidad iónica llegan a un valor constante. Analizando las curvas, se puede afirmar que la transmitancia de la luz se reduce debido al aumento de ATH en las formulaciones en base a Apyral 30, 22 y 33. Sin embargo, la formulación en base a Apyral20 se mantiene constante a pesar de aumentar su contenido en la resina UV. La principal característica del ignífugante Apyral20, es que posee una superficie específica (BET) menor (1,2 m²/g) en comparación con los demás ignífugantes.



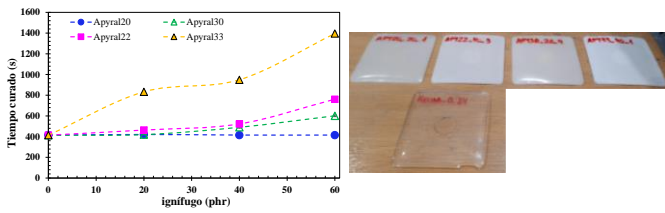


Figura 3 Comportamiento del grado de curado de los cuatro grupos de formulación en función de la cantidad de relleno en el sistema de resina UV puro. Líneas representadas para su interpretación visual.

Por lo tanto, el aditivo que presenta una mejor tendencia en cuanto a tiempos de curado es la Apyral20, ya que independientemente del porcentaje utilizado su tiempo de curado es constante, lo que significa que se podrán conseguir mejores prestaciones frente al fuego sin penalizar en tiempo.

3.2 Cono calorimétrico

3.2.1 Formulaciones

La tasa de liberación de calor (HRR), la tasa de emisión de calor (AHRE), el tiempo de ignición (tignición) y el calor total liberado (THR) son las propiedades del fuego que se miden con el cono calorimétrico en un escenario de fuego bien definido [7]. Las curvas de HRR para se muestran en la Figura 4, donde se han magnificado las curvas con mayor disminución en HRR. Se observa que para conseguir una disminución de hasta 250 KW/m², son necesarios elevados porcentajes de carga ignífuga de Apyral (al 60%) para todas las formulaciones con la resina UV.

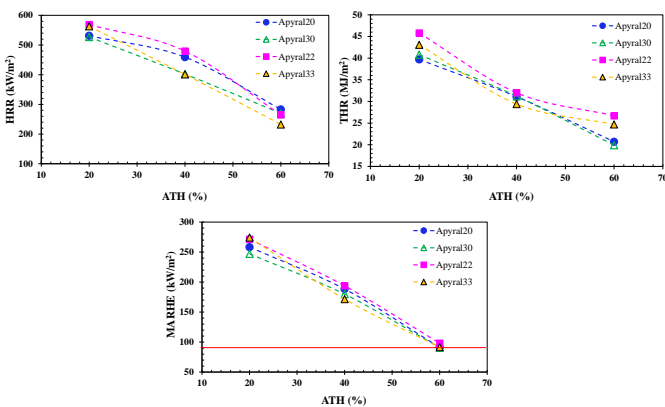


Figura 4 Representaciones del máximo de HRR, ARHE, THR en función de los porcentajes de las diferentes cargas ignífugas (Apyral 20, 30, 22, 33) en la resina UV.

Considerando los umbrales de emisión de calor (HL) de la industria ferroviaria según la norma EN 45545-2 y la clasificación del índice máximo de emisión (MARHE) según ISO 5560-1, se consideran los siguientes requisitos en las diferentes categorías de vehículos ferroviarios: HL1: tranvías y cercanías (MARHE<NA), HL2: largo recorrido (MARHE <90), y HL3: metros y coches cama (MARHE<60). Por lo tanto, según la Figura 4 (representación MARHE) se observa como para las formulaciones en base Apyral al 60% llegan a valores de 90 kW/m², requisito mínimo para su aplicación en HL2. Por lo tanto, dichas formulaciones serían aptas para su uso en vehículos de cercanías y largo recorrido que no transiten por recorridos con túneles largos. Cabe destacar que los presentes valores corresponden a formulaciones de únicamente resina UV e ignífugante, por lo tanto, se estima que los valores de

MARHE obtenidos disminuirán hasta al introducir la fibra de vidrio, debido al menor porcentaje de resina en el producto final (composite).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para las formulaciones ignífugas sus propiedades frente al fuego, se ha seleccionado como carga ignífugante más efectiva el ignífugante Apyral20X. Esta selección se ha realizado debido a su transparencia al curado UV, independientemente del porcentaje de carga en la formulación, y a su respuesta al fuego, llegando a presentar valores de MARHE en torno 90kW/m² para porcentajes del 60 % carga ignífuga.

3.2.2 Composites

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para las formulaciones ignífugas y sus características de curado UV y comportamiento frente al fuego, se seleccionó la formulación basada en Apyral20X para la fabricación de composite ignífugo de curado UV. Se fabricaron dos tipos de composites ignífugos con porcentajes de ATH (Apyral20X) según la siguiente Tabla 2.

Tabla 2 Porcentajes de fibra, resina y carga ignífuga presentes en cada formulación de composite ignífugo.

Probeta	% Fibra	%Resina	%Apyral20X
Comp_Apy20_60%	29,48	28,82	43,23
Comp_Apy20_70%	24,45	22,93	53,49

La Figura 5 muestra las curvas obtenidas en el ensayo del cono calorimétrico para las formulaciones seleccionadas de composite ignífugo. La Figura 5 a) representa la tasa de liberación de calor (HRR), que es la velocidad a la que el fuego libera energía, donde en este caso se observa un comportamiento típico de descomposición por etapas (picos) debido a las diferentes capas del laminado de composite. La Figura 5 b) representa la tasa de emisión de calor (ARHE), donde se observa cómo ambos composites ignífugos tienen un pico máximo (MARHE) menor del 90 kW/m² (requisito mínimo a cumplir en sector ferroviario).

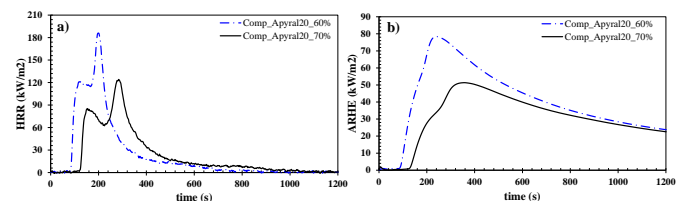


Figura 5 Curvas a) HRR (heat release rate) y b) ARHE (average rate of emission) para las muestras de composite ignífugo estudiadas.

Tabla 3 Resultados extraídos de las curvas HRR y ARHE cono calorimétrico para los composites ignífugos de estudio.

Probeta	tignición (s)	textinción (s)	MARHE (kW/m ²)	THR 1200s	HRR q máx (kW/m ²)	MLR (g/m ² s)	TMLR 1200 s
Comp_Apyral20_60%	87	415	78,4	28,5	186	1,84	2067,2
Comp_Apyral20_70%	135	575	51,4	27	124,2	2,23	2378,7

Ambos composites ignífugos cumplen con los requisitos ferroviarios, debido a sus mayores tiempos de ignición y MARHEs por debajo de 90 kW/m², siendo el composite fabricado a partir de la formulación Apyral20_60% apto para ser utilizado en el tren de largo recorrido (HL2), y el composite con la formulación Apyral20_70% apto para su uso en metros y coches cama (HL3).



3.3 Propiedades Mecánicas Composites ignífugos

Los resultados obtenidos del ensayo de flexión y corte interlaminar (ILSS) de los composites, así como el contenido en fibra y de aditivo ignífugo, se muestran en la Tabla 4 y Figura 6. El composite Comp_0 no está aditivado y fue considerado como referencia, ya que los composites fabricados se basan en una formulación específica de resina de curado UV utilizada en la fabricación automatizada de prepregs de curado UV en IDEKO [5].

Tabla 4 Propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones de composites.

Propiedad	Comp_0	Comp_Apyral20_60%	Comp_Apyral20_70%
Módulo Flexión, (MPa)	8586,59 ± 616,24	7615,16 ± 1228,62	8720,33 ± 801,65
Resistencia Flexión, (MPa)	154,13 ± 9,10	142,94 ± 29,38	183,95 ± 19,00
Resistencia Cizalla, (MPa)	13,58 ± 1,94	11,13 ± 1,46	10,66 ± 0,65
Contenido en fibra, FVF (%)	39,93	29,48	24,45
Contenido en resina (%)	60,07	28,82	22,93
ATH (phr)	0	43,23	53,49

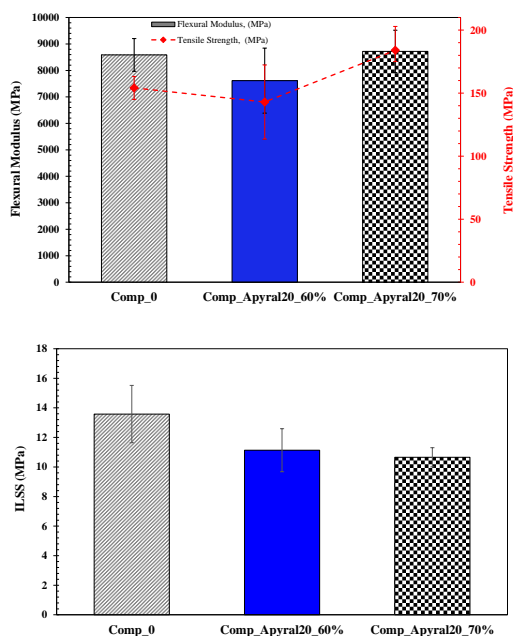


Figura 6 Arriba: Módulo y resistencia a la flexión. Abajo: Resistencia Interlaminar de composites sin ignifugar (Comp_0) e ignifugados con diferentes formulaciones ATH. Desviación estándar de 5 probetas por familia.

Los resultados muestran como los composites ignifugados, en comparación con la referencia del composite sin ignifugar (Comp_0) son similares, con la excepción del contenido en fibra (FVF), donde Comp_0 presenta valores cercanos al 40%. A pesar de que los contenidos en fibra de los composites ignifugados son menores, entre el 30-25%, los módulos y la resistencia a la flexión muestran valores similares, debido a que las cargas inorgánicas (ATH) aportan rigidez al composite final. Con respecto a la resistencia interlaminar (ILSS), la menor presencia de resina en los composites ignifugados es la responsable de los menores valores mostrados. Un FVF menor favorece la resistencia interlaminar debido a la mejor adherencia interlaminar, la cual evita la delaminación prematura del composite.

4 Conclusiones

En la presente investigación se ha estudiado las propiedades frente al fuego de diferentes cargas ignífugas en base ATH en formulaciones con resina termoestable de curado UV y en composites, así como las propiedades mecánicas de los composites ignífugos fabricados. Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los ensayos del cono calorimétrico de las diferentes formulaciones de ATH en resina UV, mostraron resultados similares frente al fuego.
- El ignifugante denominado Apyral20X resultó tener un comportamiento invariable respecto al curado UV, independientemente de la cantidad de ATH en la formulación. Por lo tanto, los composites ignífugos se fabricaron en base a la formulación con Apyral20X, debido a la transparencia de sus cargas a la luz UV.
- Los resultados de los composites ignífugos con respecto al cono calorimétrico revelan su idoneidad a ser utilizados en el sector ferroviario. Específicamente, el composite denominado Comp_Apyral20_70%, alcanzaría la clasificación R1HL3 según la norma EN 45545-2. Esta conclusión significa que puede ser utilizado como pieza de vehículo para aplicaciones interiores y en cualquier tipo de vehículo ferroviario.
- Los obtenidos sobre los composites ignífugos tras los ensayos mecánicos revelan que no existen diferencias significativas entre la muestra referencia, comp_0 (composite sin ignifugar) y los que incorporan el ATH (Apyral20X). Por lo tanto, con el presente estudio se ha demostrado que la incorporación de retardantes de llama tipo ATH en un composite de resina poliéster reforzado con fibras de vidrio no altera negativamente las propiedades mecánicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la empresa Nabaltec por el amable suministro de las cargas ignífugas utilizadas en el presente estudio. A la SPRI por su apoyo mediante el proyecto AVANSITE (KK-2020/00019) con el que se ha podido financiar parte de esta investigación.

Referencias

1. Bellucci, F.; Camino, G. Flammability of Polymer Composites. In *Wiley Encyclopedia of Composites*; John Wiley & Sons, Ltd, 2012; pp. 1–17 ISBN 978-1-118-09729-8.
2. Morgan, A.B. *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*; John Wiley & Sons, 2021; ISBN 978-1-119-75206-6.
3. Maheshwari, N.; Thakur, S.; Neogi, P.; Neogi, S. UV Resistance and Fire Retardant Property Enhancement of Unsaturated Polyester Composite. *Polym. Bull.* **2015**, *72*, 1433–1447, doi:10.1007/s00289-015-1346-z.
4. Rusnáková, S.; Žaludek, M.; Kubišová, M.; Rusnák, V. OOA Composite Structures Applicable in Railway Industry. *MATEC Web Conf.* **2017**, *121*, 01015, doi:10.1051/mateconf/201712101015.
5. G. Pérez-de-Eulate, N.; Iztueta, A.A.; Gondra, K.; Vallejo, F.J. Influence of the Fibre Content, Exposure Time, and Compaction Pressure on the Mechanical Properties of Ultraviolet-Cured Composites. *Journal of Composites Science* **2020**, *4*, 30, doi:10.3390/jcs4010030.



6. Demleitner, M.; Sanchez-Vazquez, S.A.; Raps, D.; Bakis, G.; Pflock, T.; Chaloupka, A.; Schmölder, S.; Altstädt, V. Dielectric Analysis Monitoring of Thermoset Curing with Ionic Liquids: From Modeling to the Prediction in the Resin Transfer Molding Process. *Polymer Composites* **2019**, *40*, 4500–4509, doi:10.1002/pc.25306.

7. Scharrel, B.; Hull, T.R. Development of Fire-Retarded Materials—Interpretation of Cone Calorimeter Data. *Fire and Materials* **2007**, *31*, 327–354, doi:10.1002/fam.949.

