

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Materiales compuestos con capacidad de autorreparación

Self-healing composite materials

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Mónica Peñas Caballero

Directores

Dra. Raquel Verdejo Márquez

Dr. Miguel Ángel López Manchado

Dra. Marianella Hernández Santana

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Programa de Doctorado de Química Avanzada



TESIS DOCTORAL

**Materiales compuestos con capacidad de
autorreparación**

Self-healing composite materials

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Mónica Peñas Caballero

Directores

Dra. Raquel Verdejo Márquez

Dr. Miguel Ángel López Manchado

Dra. Marianella Hernández Santana

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC)

Madrid, 2023

“Las preguntas que no podemos contestar son las que más nos enseñan. Nos enseñan a pensar. Si le das a alguien una respuesta, lo único que obtiene es cierta información. Pero si le das una pregunta, él buscara sus propias respuestas.

Así, cuanto más difícil es la pregunta, más difícil la búsqueda. Cuanto más difícil es la búsqueda, más aprendemos.”

El temor de un hombre sabio - Patrick Rothfuss

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mis directores, Miguel Ángel López Manchado, Raquel Verdejo y Marianella Hernández Santana. Muchas gracias por confiar en mí para llevar a cabo esta tesis y por darme la libertad para hacerla parte de mí. A Miguel Ángel, gracias por tu apoyo y ayuda durante estos años. A Raquel, gracias por tu dedicación y por tu paciencia. A Marianella, gracias por tu cariño, por tu positividad y por cuidar de mí. Muchas gracias a los tres, por todo el esfuerzo y tiempo que habéis puesto en este trabajo, os estaré siempre agradecida.

Gracias a Francisco Ortega Gómez por aceptar ser tutor de esta tesis doctoral y por su disponibilidad.

Agradezco a la Universidad Complutense de Madrid y a la Facultad de Ciencias Químicas la posibilidad de haber formado parte del Programa de Doctorado de Química Avanzada.

Agradezco al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión de un contrato FPI para la formación de doctores (BES-2017-079899) asociado al proyecto MAT2016-81138-R, que ha permitido la realización de esta tesis, y de la estancia predoctoral en la Universidad Politécnica de Milán.

A todas mis compañeras y compañeros del grupo de Compuestos Poliméricos, MUCHAS GRACIAS. Con los que empecé esta aventura Nedía Gafsi, Javier Araujo, Vanesa Yuste, Saúl Utrera, Jordy Guadalupe, Francisco Javier Rivera, Luis Alonso Pastor, Laura Pulido, Paolo Tanisi, Paloma Martínez y Emil López, porque sois parte de este trabajo. A Sergio González gracias por tu apoyo durante estos años y por todos los cafés. A las nuevas incorporaciones, Daniel García y Juan Carlos Martínez muchas gracias por vuestro apoyo y ayuda en estos últimos meses. También agradecer a Mario Hoyos, Javier Carretero y Suman Thakur todos los consejos y por dejarme aprender de vosotros.

En especial, me gustaría agradecerle a Said El Khezraji, por ser la alegría del laboratorio y toda su energía positiva que me han ayudado a continuar. A Alberto Santiago, por todos los buenos ratos y por echarme una mano en todo momento,

que me han salvado de algún que otro apuro preparando laminados. A Amparo Fernández simplemente gracias por estar, por apoyarme y por no dejar nunca que me rinda. Esta tesis no hubiera sido posible sin vuestra ayuda, y estoy segura de que esto no es un punto final; sino un punto y aparte. Muchas gracias, *amigos*.

I would like to thank all the people who made my research stay so friendly, to Professor Antonio Mattia Grande for being my tutor during my stay in Milan, to the whole department of Aerospace Science and Technology, in particular to Paolo Rubini and Rosi Pagano for their help with all the measurements. To my colleagues in the office, Davide Marchesoli, Pietro Aceti, Pietro Ballarin, Anttonio Maria Caporale, Marco Riva and Tiziana Biasutti, thank you for the coffees, the help, the laughs and the Italian lessons (I promise to learn Italian next time). Special thanks to Enrico Chemello, for always being willing to help me, and for teaching me that *home is every place in where we feel, laugh, cry and where we create a new family*. Also, thanks to Laura for her love and support, and to Denisa for sharing and living this beautiful experience together. Grazie di cuore a tutti voi.

Al grupo de grupo Electroquímica y Corrosión (ECORR) del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, en especial a Violeta, gracias por tu tiempo y dedicación.

A todos los grupos del ICTP del CSIC, en especial al grupo HEMPOL, por su disposición y accesibilidad. A Elisabet L. porque nuevamente compartimos esta etapa académica, gracias por toda tu ayuda durante la tesis y por sacar siempre un hueco para hablar. Al grupo de Elastómeros, por estar siempre dispuestos a ayudar y a escuchar.

A toda la gente que han contribuido a esta tesis, al Servicio de Caracterización del ICTP: Carolina García, Esperanza Benito, Pilar Posadas, David Gómez y Patricia Sampedro. En especial a Isabel Muñoz, por su disposición, por su apoyo y por todas nuestras charlas. Al Servicio de Mantenimiento de Equipos, Infraestructura e Informática del ICTP: Manuel Rus, Alberto Hernando y Carlos Álvarez; muchas gracias por todos los buenos momentos, y por estar siempre dispuestos a ayudar.

A mis amigas y amigos, las personas que siempre habéis estado, las que se han unido a mitad de camino y con las que comparto veranos que ojalá fuesen eternos. Muchas gracias por estar siempre a mi lado para preguntarme, escucharme y apoyarme. Espero que, aunque no os nombre una a una, os veáis reflejadas en estas palabras. Recordad que *sois mis amigos, por encima de todas las cosas*.

A María, por ser partícipe de esta experiencia, por alegrarte de mis éxitos y ayudarme en los fracasos; por y para siempre.

A mi Padre, por su apoyo y cariño durante estos años.

A mi hermano, Alejandro, por tu cariño y por estar siempre orgulloso de mí, créeme que es mutuo.

A Elena, Isabel y Paulina, las tres mujeres de mi vida. Gracias por darme la fuerza que he necesitado durante estos años, por demostrarme que puedo con todo, por apoyarme y por recordarme que lo más importante es ser feliz y que no hay problema que no tenga solución. Gracias, tía, mamá y abuela.

A Alejandro, gracias por creer en mí siempre, por tu paciencia y por tener siempre la respuesta. Por ser mi incondicional y por enseñarme que aun estando lejos, te siento cerca. Y, por último, gracias por recordarme que *no hace falta ser normal para poder ser grande*.

MUCHAS GRACIAS, M.

TABLA DE CONTENIDO

ABSTRACT: SELF-HEALING COMPOSITE MATERIALS	1
RESUMEN: MATERIALES COMPUESTOS CON CAPACIDAD DE AUTORREPARACIÓN	3
PREFACIO	7
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	13
1.1. Fundamentos de la autorreparación	19
1.2. Metodologías para la autorreparación	20
1.2.1. Autorreparación extrínseca	20
1.2.2. Autorreparación intrínseca	25
1.3. Metodologías para la evaluación de la autorreparación	32
1.3.1. Carga estática	33
1.3.2. Carga a fatiga	36
1.3.3. Carga a impacto	37
1.3.4. Caracterización visual	38
1.4. Sumario	41
Referencias	42
CAPÍTULO 2 RESINAS EPOXI AUTORREPARABLES	53
2.1. Parte experimental	56
2.1.1. Materiales	56
2.1.2. Preparación de los sistemas epoxi – agente de reparación	58
2.1.3. Caracterización	60
2.1.4. Evaluación de la autorreparación	64
2.2. Capacidad autorreparadora intrínseca de la resina	67
2.3. Mezclas resina epoxi – polímeros termoplásticos	76
2.3.1. Mezclas resina epoxi – poli(etileno-co-ácido metacrílico)	76
2.3.2. Mezclas resina epoxi – poli(metil metacrilato)	92
2.4. Mezclas resina epoxi – polímeros superabsorbentes	111
2.5. Conclusiones	133
Referencias	134

CAPÍTULO 3 MATERIALES COMPUESTOS AUTORREPARABLES **145****3.1. Parte experimental** **148**

3.1.1. Materiales 148

3.1.2. Preparación de los materiales compuestos de fibra de carbono 148

3.1.3. Caracterización mecánica de los laminados 160

3.1.4. Caracterización visual 171

3.2. Poli(etileno-co-ácido metacrílico) como agente reparador de materiales compuestos reforzados con fibra **172**

3.2.1. Evaluación de las dispersiones y de los recubrimientos 173

3.2.2. Proceso de infusión 175

3.2.3. Propiedades mecánicas 177

3.2.4. Propiedades de autorreparación 181

3.3. Poli(metil metacrilato) como agente reparador de materiales compuestos reforzados con fibra **191**

3.3.1. Evaluación de los recubrimientos 191

3.3.2. Propiedades de infusión 193

3.3.3. Propiedades mecánicas 195

3.3.4. Propiedades de autorreparación 199

3.4. Conclusiones **209****Referencias** **211**

CHAPTER 4 CONCLUSIONS AND FUTURE WORK **217**

APÉNDICES **221**

Abstract: Self-healing composite materials

Fiber-reinforced polymers (FRPs) are high performance materials usually made of continuous or long fibres, up to 70%, impregnated with a polymer matrix. These materials have excellent mechanical properties, high resistance to corrosion and chemical agents, good thermal stability, and great lightness, which accounts for their excellent strength-to-weight ratio. For all these reasons, they are increasingly used as structural materials in a wide range of sectors such as transport, energy, construction, industry and sports, among others. However, these materials are not exempt from damage and their life cycle is limited. The current technological demand requires sustainable materials to reduce the amount of waste. One alternative is to provide the composite material with a self-repairing capacity, so that it can be repaired autonomously when damaged.

This Thesis aims to develop fiber reinforced polymers (FRPs) with self-healing capacity through the use of polymeric blends. Three types of systems were used, two of them based on thermoplastic polymers, poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), and one of them using a superabsorbent polymer, poly(acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt (SAP). The great advantage of using polymeric blends is that a commercial thermoset resin (epoxy) is used, which makes it a simple, economical, and easily scalable method at an industrial level.

First, the self-healing capacity of the epoxy resin was evaluated by adding the thermoplastic polymer. This characteristic was evaluated after a catastrophic failure, since it was observed that the epoxy resin had an intrinsic capacity to repair superficial damages, as scratches. This work proposes both physical, the micro-brownian movements and mechanical entanglements of the polymer chains, and chemical mechanisms, the formation of hydrogen bonds, for this healing capacity when increasing the temperature above the glass transition. This fact is not considered in most of the works published in the literature. The incorporation of EMAA mixed in the resin at 10 wt.% allowed the development of

a self-healing epoxy resin with a repair efficiency of up to 50 % after a catastrophic fracture. On the other hand, the incorporation of PMMA was performed in concentrations of up to 20 wt.% by two methodologies, mixed in the resin and polymerized *in-situ* during resin curing. This system allowed only a qualitative study of the self-healing ability of the samples.

The epoxy resin - SAP system was studied by preparing coatings on steel. The SAP precipitated during curing; therefore, three types of coatings were prepared according to their orientation during the curing process. The coating where the SAP was located between the resin and the steel presented high capacities as a self-healing and anticorrosive coating.

Once the self-healing epoxy resin was studied, the analysis of the healing properties of the FRP began. In this case, only systems with thermoplastic polymers were studied, since the superabsorbent polymer did not allow the recovery of mechanical properties. Two methodologies were studied to incorporate the thermoplastic: i) mechanical dispersion of the thermoplastic in the epoxy resin and ii) incorporation of the thermoplastic onto the fiber surface by spray coating. In addition, in the case of PMMA, also *in-situ* polymerization reaction was analyzed during the curing of the epoxy resin. The composite materials were fabricated using the vacuum-assisted resin infusion (VARI) technique and the healing efficiency of the materials was evaluated through interlaminar fracture tests. The best results were obtained for the materials in which the thermoplastic matrix was deposited on the fiber surface prior to the infusion process, reaching repair efficiencies close to 50 – 70 % with both thermoplastics. After three repair cycles, the efficiency was within acceptable values, around 20 – 40 %.

The results of this doctoral thesis enable us to conclude that polymer blends based on thermoset resins and thermoplastics are a simple, viable and economical method to produce FRPs with self-healing capacity.

Resumen: Materiales compuestos con capacidad de autorreparación

Los polímeros reforzados con fibras (FRPs) son materiales de altas prestaciones formados por fibras continuas o largas, hasta un 70 %, impregnadas en una matriz polimérica. Estos materiales tienen excelentes propiedades mecánicas, gran resistencia a la corrosión y a los agentes químicos, buena estabilidad térmica y gran ligereza, lo que explica su excelente relación resistencia-peso. Por todo ello, se utilizan cada vez más como materiales estructurales en una amplia gama de sectores como el transporte, la energía, la construcción, la industria y el deporte, entre otros. Sin embargo, estos materiales no están exentos de daños y su ciclo de vida es limitado. La demanda tecnológica actual exige materiales sostenibles para reducir la cantidad de residuos. Una alternativa es dotar al material compuesto de una capacidad de autorreparación, de modo que pueda repararse de forma autónoma cuando se dañe.

Esta tesis tiene como objetivo el desarrollo de polímeros reforzados con fibra (FRPs) con capacidad autorreparadora a través del uso de mezclas poliméricas. Se utilizaron tres tipos de sistemas, dos de ellos basados en polímeros termoplásticos, poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) y poli(metil metacrilato) (PMMA), y uno de ellos mediante el uso de un polímero superabsorbente, la poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sal de potasio (SAP). La gran ventaja de usar mezclas poliméricas, frente a otros sistemas, es que es posible utilizar una resina termoestable comercial, lo cual hace que sea un método sencillo, económico y fácilmente escalable a nivel industrial.

En primer lugar, fue necesario desarrollar un protocolo para estudiar la autorreparación de las muestras, ya que se observó que la resina epoxi tiene por sí sola capacidad intrínseca para reparar daños superficiales, como, por ejemplo, un arañazo. Esto es debido a que al aumentar la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina epoxi, se forman enlaces de hidrógeno y se generan movimientos microbrownianos y entrelazamientos mecánicos que permiten la reparación de pequeños daños

superficiales. Este hecho no se tiene en cuenta en la mayoría de los trabajos publicados en la literatura, siendo necesario evaluar las muestras tras un fallo catastrófico. La incorporación del EMAA mezclado en la resina en un 10 % en peso, permitió fabricar una resina epoxi autorreparable con una eficiencia de reparación de hasta un 50 % tras una fractura catastrófica. Por otro lado, la incorporación de PMMA se llevó a cabo en concentraciones de hasta un 20 % en peso mediante dos metodologías, mezclado en la resina y polimerizado *in-situ* durante el curado de la resina. Este sistema permitió únicamente estudiar de manera cualitativa la capacidad de autorreparación de las muestras.

El sistema resina epoxi con SAP, se estudió mediante la preparación de recubrimientos sobre el acero. El SAP precipitaba durante el curado, por ello, se prepararon tres tipos de recubrimientos atendiendo a la orientación durante el proceso de curado. El recubrimiento donde el SAP se ubicaba entre la resina y el acero presentó altas capacidades como recubrimiento autorreparable y anticorrosivo.

Una vez preparada la resina epoxi autorreparable, se inició el estudio de la autorreparación del material compuesto con fibra de carbono. En este caso, solo se estudiaron los sistemas con polímeros termoplásticos, ya que el polímero superabsorbente no permite recuperar propiedades mecánicas. Para ello, se estudiaron dos metodologías para incorporar el termoplástico, i) dispersar mecánicamente el termoplástico en la resina epoxi e ii) incorporar el polímero sobre la superficie de la fibra por aerografía. Además, en el caso del PMMA, se estudió la reacción de polimerización *in-situ* durante el curado de la resina epoxi. Los materiales compuestos se fabricaron mediante la técnica de infusión de resina asistida por vacío (VARI), y la eficiencia de reparación de los materiales se evaluó mediante ensayos de fractura interlaminar. Los mejores resultados se obtuvieron para los materiales en los que la matriz termoplástica se depositaba sobre la superficie de la fibra de carbono de manera previa al proceso de infusión, alcanzando eficiencias de reparación entre 50 – 70 % con ambos termoplásticos. Después de tres ciclos de reparación, la eficiencia se encontraba en valores aceptables, alrededor del 20 – 40 %.

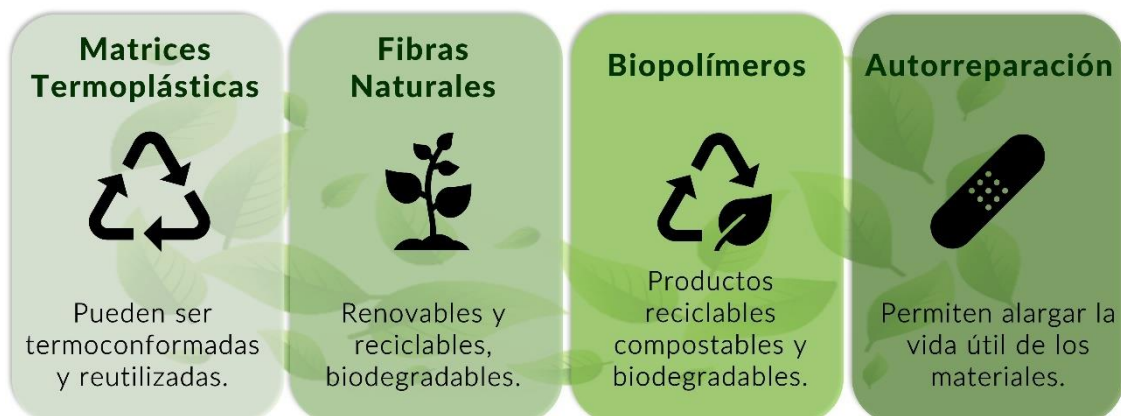
Los resultados de esta Tesis doctoral permiten concluir que las mezclas poliméricas basadas en resina termoestable y matriz termoplástica es un método sencillo, viable y económico para producir FRPs con capacidad autorreparadora.

Prefacio

Motivación

Los polímeros reforzados con fibra (FRPs) son materiales compuestos en los que la fibra, generalmente de carbono o de vidrio, se impregna con una matriz polimérica. Estos materiales presentan excelentes propiedades mecánicas, una alta resistencia a la fatiga y a la corrosión, una buena estabilidad dimensional y ligereza, y una excelente relación resistencia-peso [1]. Por ello, cada vez se utilizan más como materiales estructurales a nivel industrial en sectores como la aeronáutica, aeroespacial, energía, automoción, construcción, deporte, etc. En 2020 se estimó el mercado de los FRPs en unos 60 mil millones de euros y se espera un crecimiento hasta los 96 mil millones para el 2026 [2]. Sin embargo, los FRPs presentan el gran inconveniente que no se pueden reciclar y al final de su vida útil terminan incinerados o almacenados en cementerios, generando un grave problema medioambiental. Por ello, gran parte de la investigación actual en este campo se centra en desarrollar FRPs sostenibles, basados en los principios de la economía circular como son reutilizar, reusar, reparar y reducir. Algunas de estas estrategias son el uso de matrices termoplásticas, que se pueden termoconformar y reciclar; el uso de fibras naturales, como la fibra de lino; el uso de biopolímeros, como la celulosa; o el dotar a los materiales de capacidad de autorreparación, que permiten alargar su vida útil.

FRPs SOSTENIBLES



Estrategias para el diseño de FRPs sostenibles.

El concepto de autorreparación en materiales se define como *“la capacidad de un material de reparar un daño y restaurar propiedades perdidas, usando los recursos disponibles e inherentes al sistema”* [3]. Otorgar a un material la capacidad de autorreparación permite alargar la vida útil del mismo, y por tanto reducir los residuos generados y las materias primas consumidas, además de una revalorización económica y ambiental.

Objetivos

El principal objetivo de esta Tesis es desarrollar materiales compuestos basados en fibra de carbono continua, CFRPs, con capacidad reparadora mediante el uso de mezclas poliméricas. Para alcanzar este objetivo es necesario cumplir con los siguientes objetivos específicos:

- 1.** Desarrollar una resina epoxi autorreparable mediante mezclado con un polímero termoplástico o superabsorbente. Evaluar el polímero más adecuado, su concentración y las condiciones de mezclado. Se han utilizado dos termoplásticos: poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA), poli(metil metacrilato) (PMMA), y un polímero superabsorbente: una poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sal de potasio (SAP).
- 2.** Evaluar el método más idóneo para incorporar la fase polimérica en el FRP: i) mezclado directamente con la resina epoxi, ii) depositado sobre la superficie de la fibra por aerografía y iii) mediante polimerización in-situ durante el curado de la resina, en el caso del PMMA.
- 3.** Analizar las metodologías más adecuadas para evaluar el grado de eficiencia de reparación de los materiales.

Estructura

Esta Tesis doctoral se ha dividido en cuatro capítulos:

En el **Capítulo 1** se da una visión global del estado del arte de la autorreparación de los FRPs. Se introducen las metodologías desarrolladas para la autorreparación de estos materiales, así como, las técnicas más utilizadas para evaluar el grado de eficiencia del proceso.

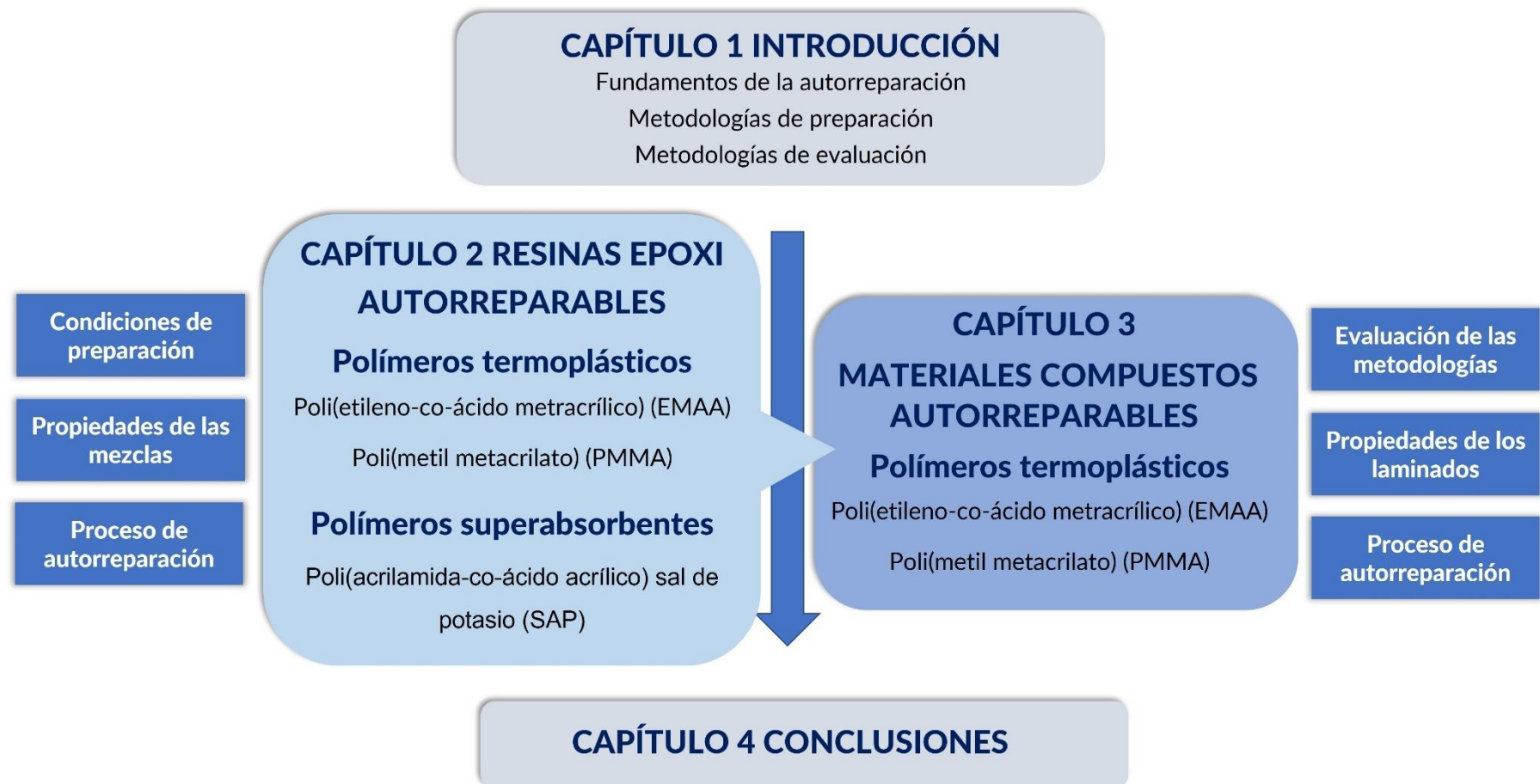
El **Capítulo 2** se estudia la viabilidad de utilizar mezclas poliméricas, basadas en dos tipos de polímeros termoplásticos, poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) y poli(metil metacrilato) (PMMA); y uno mediante el uso de un polímero superabsorbente, la poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sal de potasio (SAP). Se analizan la concentración óptima de la fase polimérica, las condiciones de mezclado y la dispersión del polímero en la red epoxi tras el curado. Previamente, se detectó que la resina epoxi tiene capacidad intrínseca de autorreparar pequeños daños superficiales, lo cual no se tiene en cuenta en la mayoría de los trabajos publicados. Por ello, para evaluar el efecto del termoplástico en la capacidad autorreparadora de la resina epoxi, se consideran daños catastróficos. La autorreparación se evalúa mediante ensayos mecánicos y técnicas espectroscópicas, y en el caso del superabsorbente, se utilizan técnicas microscópicas y electroquímicas.

Con las mezclas ya caracterizadas, se procede a estudiar su viabilidad en el desarrollo de materiales compuestos con capacidad autorreparadora. Únicamente se trabaja con las mezclas de polímeros termoplásticos, debido a que el SAP no permite la reparación a nivel estructural del material.

En el **Capítulo 3** se muestra la fabricación de los materiales compuestos mediante la técnica de infusión de resina asistida por vacío (VARI). Se analizan distintos métodos de incorporación del termoplástico disperso directamente en la resina, recubriendo la superficie de las fibras, y en el caso del PMMA, se analiza, además, la reacción de polimerización *in-situ* durante el proceso de curado de la resina. Los materiales con mejores propiedades se utilizan para evaluar la capacidad de autorreparación a través de ensayos de fractura interlaminar.

En el **Capítulo 4** se exponen las conclusiones más relevantes de este trabajo, así como las futuras líneas de investigación.

Por último, en los **Anexos** se recogen los artículos publicados en revistas indexadas, contribuciones a congresos nacionales e internacionales, actividades de divulgación y la estancia predoctoral llevada a cabo en la Universidad Politécnica de Milán.



Estructura de la tesis doctoral.

Referencias

- [1] Rajak, D.K.; Pagar, D.D.; Menezes, P.L.; Linul, E. “*Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications*”. *Polymers* **2019**, *11*(10), 1667.
- [2] Fiber-Reinforced Plastic Market Research Report by Material, by Application, by Industry, by Region - Global Forecast to 2027 - Cumulative Impact of COVID-19 Available online: <https://www.reportlinker.com/p06160105/Fiber-Reinforced-Plastic-Market-Research-Report-by-Material-by-Application-by-Industry-by-Region-Global-Forecast-to-Cumulative-Impact-of-COVID-19.html?> (accessed on 21 February 2022).
- [3] Kessler, M.R.; White, S.R. “*Self-Activated Healing of Delamination Damage in Woven Composites*”. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2001**, *32*, 683 – 699.

CAPÍTULO 1

Introducción

•

Los materiales compuestos o composites se pueden definir como materiales multifase constituidos por dos o más componentes, en los que, el polímero constituye la fase continua la cual rodea al refuerzo o carga, que actúa como fase dispersa. Las propiedades de los materiales compuestos van a depender de las propiedades de los materiales que los constituyen, así como de su distribución e interacción entre ellos. El objetivo de los materiales compuestos es combinar las propiedades de ambas fases para obtener un material con mejores propiedades.

Cuando la matriz es un polímero (por ejemplo, resina epoxi o viniléster) y el refuerzo una fibra (las más usadas son las fibras de carbono o de vidrio), los materiales que se obtienen se denominan polímeros reforzados con fibra (FRPs). La fibra, corta o continua, se encuentra embebida en una matriz polimérica, como se representa en la Figura 1.1. Los FRPs con altas prestaciones están constituidos por fibra larga o continua, con un alto porcentaje de fibra de hasta un 70 %. Este tipo de materiales presentan excelentes propiedades mecánicas, módulos de Young y resistencia a tracción y flexión, varios órdenes de magnitud superiores a la de los polímeros. Además de alta resistencia a la fatiga, buena resistencia química y a la corrosión, buena estabilidad dimensional, y son materiales muy ligeros con elevadas propiedades específicas de rigidez y resistencia [1].

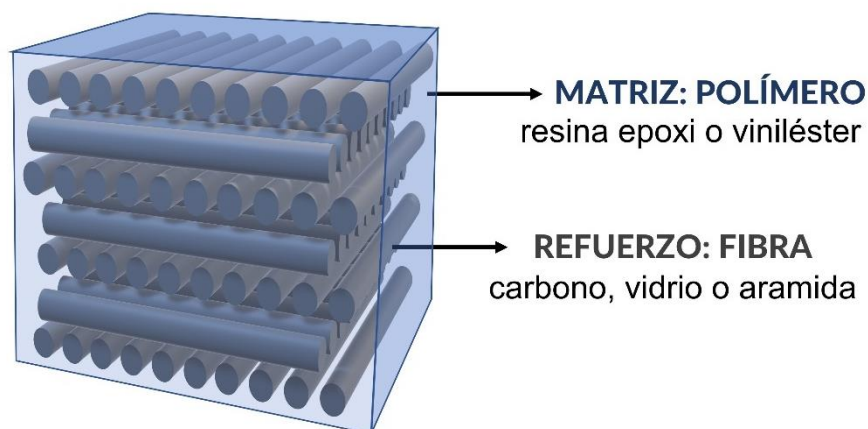


Figura 1.1 Representación gráfica de un FRP, donde la fibra queda embebida en una matriz polimérica.

Capítulo 1: Introducción

En la Tabla 1.1 se recoge de manera comparativa, las propiedades más significativas para los FRPs reforzados con distintas fibras largas frente a un material convencional como es el acero. Los FRPs presentan tres claras ventajas; la primera, la elevada relación resistencia – peso, altos valores de esfuerzo combinados con bajos valores de densidad, lo que facilita y agiliza el transporte y la instalación. La segunda, la capacidad de los FRPs de adaptarse a superficies curvas e irregulares, debido al proceso de fabricación, siendo más complejo para el acero. Y, por último, la posibilidad de adaptar las propiedades en las direcciones del material, lo que permite la adaptación a una aplicación concreta.

Tabla 1.1 Propiedades del acero y FRPs reforzados con distintas fibras [2].

Características	Acero	FRP de carbono (CFRP)	FRP de vidrio (GFRP)	FRP de aramida (KFRP)
Densidad (g/cm ³)	7.85	1.50 – 2.10	1.25 – 2.50	1.25 – 1.45
Esfuerzo de tensión (MPa)	483 – 690	600 – 3920	483 – 4580	1720 – 3620
Módulo de Young (GPa)	200	37 – 784	35 – 86	41 – 175
Alargamiento (%)	6.0 – 12.0	0.5 – 1.8	1.2 – 5.0	1.4 – 4.4
Coeficiente lineal de expansión (10 ⁻⁶ /°C)	11.7	-9.0 – 0.0	6.0 – 10.0	-6.0 – 2.0

Estas propiedades hacen que los FRPs se presenten como materiales estructurales en un gran número de sectores industriales, como la aeronáutica, automoción, construcción, eólico, ocio, deporte, entre otros, reemplazando a materiales convencionales [3–6]. En la Figura 1.2 se muestran algunas de las aplicaciones más significativas de los FRPs para tres tipos de fibra (carbono,

vidrio y aramida). Los materiales basados en fibra de carbono son utilizados en la aeronáutica, debido a sus propiedades mecánicas y su bajo peso, en componentes electrónicos, debido a su alta conductividad eléctrica, en artículos deportivos, debido a su bajo peso y su estabilidad dimensional, o en prótesis y equipamiento médico, debido a su compatibilidad biológica. Los materiales basados en fibra de vidrio se usan en embarcaciones, tablas de surf, piscinas prefabricadas o torres eólicas, debido a su bajo peso y su resistencia frente a la corrosión y a los químicos. Por último, la fibra de aramida destaca por su uso en chalecos antibalas y en ropa de protección de bomberos.



Figura 1.2 Aplicaciones de los FRPs para los tres tipos de fibras, de carbono, de vidrio y de aramida.

El mercado de los FRPs se estimó en unos 60 mil millones de euros en el año 2020 y se espera un crecimiento hasta 96 mil millones en 2026 [7]. Sin embargo, este crecimiento lleva asociado un aumento de los residuos generados al final de su vida útil. Por ejemplo, en el sector aeronáutico, los últimos aviones comerciales, el A350 de Airbus o el 787 de Boeing, contienen más de un 50 % en peso de FRPs, con una vida útil estimada de alrededor de 25 años. Tras esto, la gran mayoría acaban abandonados en cementerios, como el de Tucson (EE.UU.) o Teruel (España), a la espera de ser procesados y/o reciclados. No obstante, las técnicas de reciclaje de los FRPs suponen un reto para la industria,

Capítulo 1: Introducción

debido a que las metodologías utilizadas, como la solvólisis o la pirólisis, reducen notablemente las propiedades de las fibras recuperadas y eliminan completamente la resina. Esto provoca que los componentes recuperados no sean usados para el mismo fin que se diseñaron.

El agotamiento del actual modelo económico a favor de la economía circular hace necesario abordar nuevas líneas de investigación que se centren en el diseño de FRPs sostenibles. Existen diferentes estrategias que la ciencia puede abordar. La primera es la sustitución de las matrices termoplásticas por matrices termoestables que pueden ser recicladas y/o reutilizadas [8]. Otra alternativa es la sustitución de las fibras sintéticas por fibras naturales biodegradables, como la fibra de lino de cáñamo, que además de ser un recurso renovable de origen natural, no generan residuos cuando se incineran y presentan buenas propiedades mecánicas [9]. También el uso de biopolímeros como matriz, en cuya fabricación se consume menos energía y se produce CO₂ [10]. La última alternativa, es extender la vida útil del material dotándolo de capacidad autorreparadora. La autorreparación se define como la capacidad de un material de reparar un daño y restaurar propiedades perdidas, usando los recursos disponibles e inherentes al sistema [11]. Esta innovadora tecnología ha despertado un enorme interés a nivel científico como se demuestra en el aumento del número de publicaciones científicas en los últimos años (Figura 1.3).

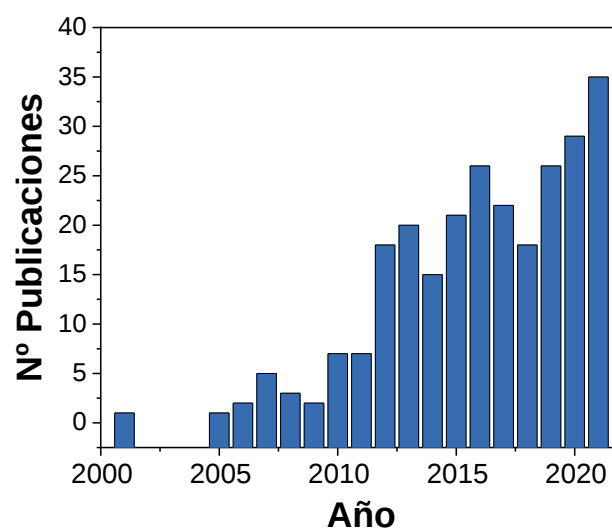


Figura 1.3 Evolución del número de publicaciones de “Materiales compuestos autorreparables de fibra de carbono” entre 2000 - 2021 (Fuente: *Scopus*).

1.1. Fundamentos de la autorreparación

El término autorreparación nace inspirado en la naturaleza, donde algunos organismos son capaces de regenerar partes de su cuerpo, como las estrellas de mar o las planarias, o de cerrar heridas, como el ser humano tras sufrir un corte. Esta idea se traslada a los materiales, lo que implica no solo una extensión de su vida útil, sino una reducción de los recursos empleados y de la generación de residuos [12]. Al mismo tiempo, permite disminuir los costes de mantenimiento y reparación.

En la Figura 1.4 se muestra de manera esquemática la comparativa entre un FRP convencional y un FRP autorreparable. El ciclo de daño – reparación, por lo general, no se da de manera automática, sino que es necesaria la aplicación de un estímulo externo como el calor, luz ultravioleta o ultrasonidos.

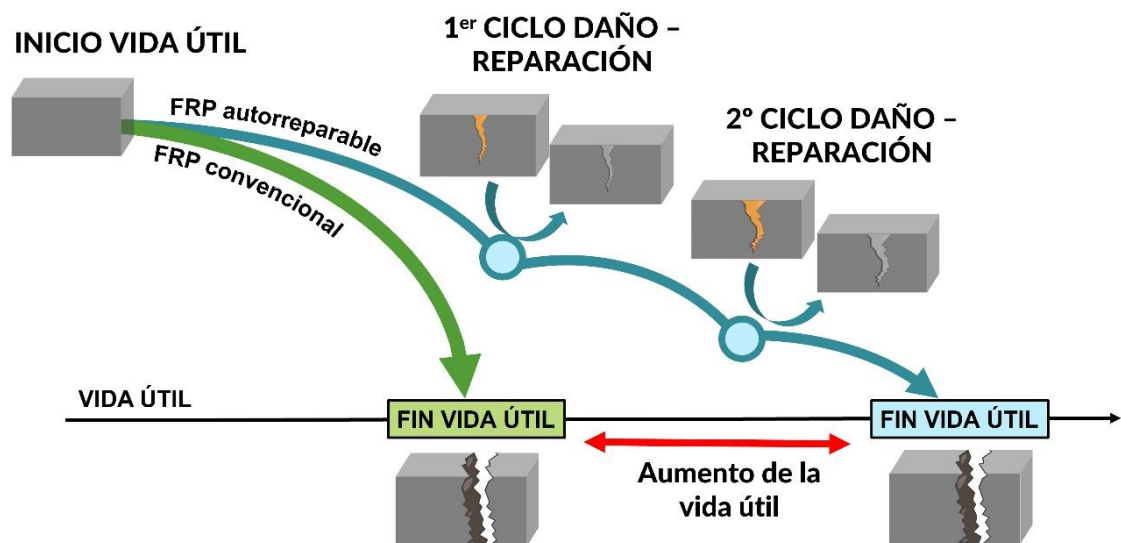


Figura 1.4 Ciclo de vida útil de un FRP convencional vs un FRP autorreparable.

Capítulo 1: Introducción

La autorreparación, expresada en términos de eficiencia de autorreparación (η), es un término adimensional que ha sido definido como el porcentaje de recuperación de resistencia, rigidez o dureza a través de la siguiente ecuación [13]:

$$\eta = \frac{f_{reparada} - f_{dañada}}{f_{virgen} - f_{dañada}} \cdot 100 \quad (1.1)$$

donde f es la propiedad de interés. Esta ecuación puede simplificarse en la ecuación 1.2 cuando se aproxima el valor de la propiedad dañada a cero.

$$\eta = \frac{f_{reparada}}{f_{virgen}} \cdot 100 \quad (1.2)$$

1.2. Metodologías para la autorreparación

El diseño de FRPs autorreparables se basa principalmente en dos tipos de mecanismos de reparación: extrínsecos e intrínsecos. A grandes rasgos, el primero de los grupos se basa en la incorporación de uno o varios agentes de autorreparación embebidos en cápsulas o sistemas vasculares, que son liberados cuando se produce la rotura del material. Mientras que, en la autorreparación intrínseca, la resina por sí misma posee capacidad autorreparadora por la presencia de enlaces reversibles en su estructura, que se activan por acción de un estímulo externo. La aplicación de una u otra metodología vendrá dada por el tipo de aplicación, el estímulo o la naturaleza de los materiales.

1.2.1. Autorreparación extrínseca

La autorreparación extrínseca se basa en la incorporación de un agente de reparación embebido en un contenedor. La morfología del contenedor divide a esta categoría en dos grandes grupos: cápsulas y sistemas Vasculares, como se describe en la Figura 1.5. En los sistemas basados en cápsulas, el agente (o agentes) se encuentra encapsulado en (micro)esferas dispersas en el material

(Figura 1.5 a), mientras que, en los sistemas vasculares, el agente reparador se localiza en canales intercalados (Figura 1.5 b).

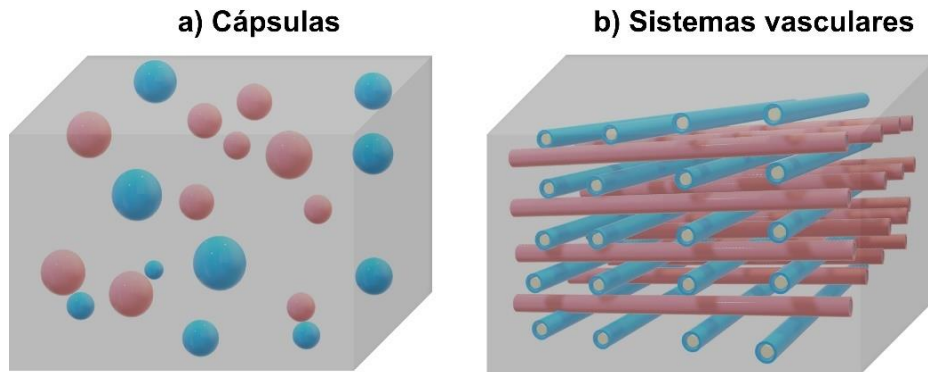


Figura 1.5 Representación gráfica de los tipos de sistemas extrínsecos descritos: a) cápsulas y b) sistemas vasculares.

a. Cápsulas

El uso de cápsulas como sistema de autorreparación se puede abordar desde dos enfoques, empleando una o dos (micro)cápsulas. Cuando se emplea una sola cápsula, en la que se encuentra el agente de reparación, la acción de reparación se produce cuando el material sufre un daño y se rompe la cápsula, y el agente de reparación liberado entra en contacto con un catalizador disperso en el material. Cuando se usan dos cápsulas, además del agente de reparación, el agente endurecedor o reactivo es también encapsulado. De este modo, la reacción de reparación se produce cuando ambas cápsulas se rompen, y el agente de reparación entra en contacto con el endurecedor. En la Figura 1.6 se muestra un ejemplo para ambos sistemas, la Figura 1.6 a representa el sistema de una cápsula, donde C es el catalizador y AR el agente de reparación. En la Figura 1.6 b se representa el sistema de dos cápsulas, que contienen el agente de reparación (AR) y el endurecedor (EN).

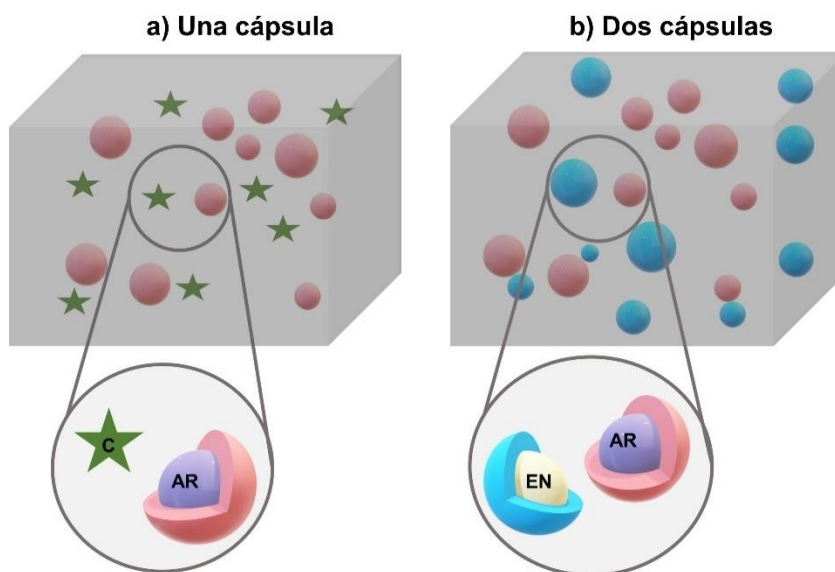


Figura 1.6 Tipos de metodologías de autorreparación basados en cápsulas.

Esta metodología la describieron por primera vez White y col. [14,15], que demostraron la capacidad de autorreparación del material mediante la incorporación de dicitopentadieno (DCPD) encapsulado y de un catalizador de Grubbs basado en rutenio disperso en la resina. Al producirse el daño, y por tanto la rotura de los contenedores, se producía la polimerización por metátesis de apertura en anillo (ROMP) del DCPD, sin la necesidad de aplicar un estímulo externo como temperatura. En este primer estudio llegaron a alcanzar únicamente un 19 %. Esta eficiencia se incrementó cuando el catalizador y las cápsulas se incorporaban previamente sobre la fibra de carbono, alcanzando recuperaciones de hasta el 44 % de la resistencia al cizallamiento interfacial [16]. Sin embargo, existen ciertas limitaciones, para esta reacción, debido al alto precio del catalizador de rutenio y a la baja estabilidad en presencia de humedad, de oxígeno y de endurecedores de amina [17]. Por ello, se han propuesto varias modificaciones, como la protección del catalizador de Grubbs en cera o en sílice [18], el uso de catalizadores alternativos de segunda generación, Hoveyda-Grubbs y hexacloruro de tungsteno [17,19,20], o el uso de ácidos de Lewis basados en triflatos metálicos.

Existen otros sistemas, basados en una sola cápsula, que combinan una resina epoxi con un catalizador. Por ejemplo, Ebrahimnezhad-Khaljiri y col. [21] desarrollaron un GFRP que contenía disperso en la resina microcápsulas de resina epoxi con un catalizador $\text{Ni}_2(\text{imidazol})_4$, y reportaron valores de reparación de hasta el 100 % de la resistencia al cizallamiento interlaminar. Por otro lado, Tsilimigkra y col. [22] reportaron valores de recuperación del 84 % al incorporar microcápsulas epoxi bisfenol A, encapsuladas en una cubierta de urea formaldehído (UF), con triflato de escandio (III) ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) como catalizador.

Otra posibilidad, es el uso de dos microcápsulas o cápsulas para la integración por separado de un agente de reparación y un endurecedor. Como material de encapsulación se pueden utilizar polímeros como el poliuretano (PU) y la poli(urea-formaldeído) (PUF) [23], poli(metil metacrilato) (PMMA) [24,25], o microcápsulas huecas que se infiltran a vacío [26]. Otra alternativa al uso de una resina epoxi y un endurecedor, es el uso de combinaciones reactivas como, por ejemplo, la resina epoxi con un endurecedor tipo imidazol [27].

El uso de sistemas basados en microcápsulas para el desarrollo de FRPs autorreparables presenta ciertas ventajas como la autonomía de la reparación, es decir, cuando se produce el daño se libera el agente de reparación y al entrar en contacto con el catalizador o endurecedor se produce el proceso de reparación [28] y es adecuado para sistemas altamente entrecruzados (como son los polímeros termoestables) [29]. Sin embargo, la eficiencia de reparación se encuentra altamente ligada al volumen del agente de reparación, y, por tanto, al diámetro de la cápsula [30]; limitados a un único ciclo de reparación.

b. Sistemas vasculares

Los sistemas vasculares surgen como alternativa a las cápsulas, ya que permiten una mayor área de reparación debido a su morfología. Estos sistemas nacen inspirados en los vasos sanguíneos, ya que simulan en el material una red de canales o “venas” que contienen un mayor volumen de agente de reparación. Toohey y col. [31] incorporaron una red de microcanales en una matriz epoxi, que contenían DCPD, y usaron un catalizador de Grubbs. Estos microcanales se fabricaron previamente con un equipo de deposición robótica. Se alcanzaron eficiencias significativas (40 – 70 %) y además fue posible reparar al material

Capítulo 1: Introducción

hasta en 7 ciclos. Desde entonces, se han desarrollado diferentes metodologías para la fabricación de estos canales, como la vaporización de componentes de sacrificio (VASc) [32] o el electrohilado, metodología fácil y económica [33,34]. Otra posibilidad, es la inyección del agente de reparación posterior al daño. Un ejemplo de ello es el sistema desarrollado por Hart y col. [35], los cuales diseñaron un material compuesto reforzado con fibra vascular donde, mediante un sistema asistido por aire se incorporaban la resina epoxi y el endurecedor a través de los canales de manera posterior al daño. Como coraza se pueden utilizar polímeros como poli(metil metacrilato) (PMMA) [36] o el poliacrilonitrilo (PAN) [37]. Las eficiencias obtenidas, por tanto, dependerán de la metodología de preparación, así como, del sistema utilizado.

Por otro lado, también existe la posibilidad de usar fibras de vidrio huecas (HGFs). Estos sistemas pueden clasificarse dentro de los sistemas vasculares o de manera independiente. El uso de este tipo de fibras presenta ciertas ventajas, ya que puede actuar simultáneamente como contenedor y como refuerzo estructural [38]. Además, las HGFs pueden fabricarse e incorporarse mediante un proceso de autoclave convencional. Zainuddin y col. [39] estudiaron el uso de HGFs rellenas con una resina epoxi de un solo componente en compuestos de fibra de vidrio y resina epoxi. Observaron una mejora y una recuperación significativa de las propiedades a impacto, en un 53.6 % de aumento de la carga máxima tras el segundo impacto.

Los sistemas vasculares presentan la clara ventaja, frente a los sistemas basados en cápsulas, que permiten almacenar mayores volúmenes del agente de reparación, permitiendo reparar mayores volúmenes. Aunque la reparación no puede producirse en el mismo punto varias veces, es posible múltiples eventos de reparación dentro de un área determinada [29]. Sin embargo, es una tecnología costosa y compleja debido a la fabricación en varios pasos, lo que limita su aplicabilidad.

1.2.2. Autorreparación intrínseca

La capacidad de reparación intrínseca está basada en la capacidad de reparación del propio material, por la acción de un estímulo externo (calor, luz ultravioleta o pH). La autorreparación intrínseca se puede lograr a través de tres vías: a) enlaces covalentes reversibles, b) interacciones supramoleculares, y c) mezclas de polímeros. En la Figura 1.7 se muestra una representación gráfica para los diferentes sistemas. A diferencia de los métodos extrínsecos, la autorreparación intrínseca permite múltiples ciclos de reparación, debido a la reversibilidad de los enlaces, formándose y rompiéndose de forma continua.

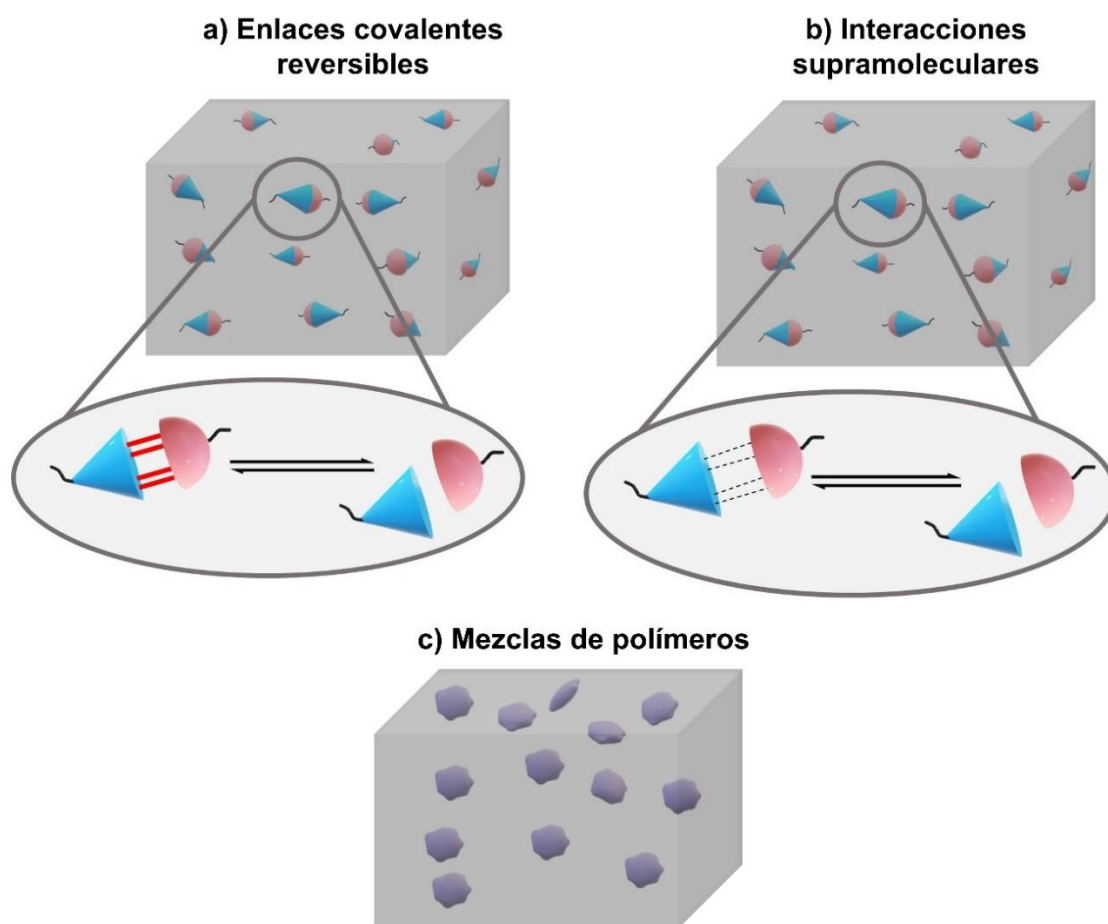
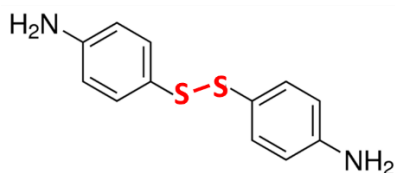


Figura 1.7 Representación gráfica de los tipos de sistemas intrínsecos: a) enlaces covalentes reversibles, b) interacciones supramoleculares y c) mezcla de polímeros.

a. Enlaces covalentes reversibles

Los enlaces covalentes reversibles, como los enlaces disulfuro o enlaces Diels-Alder, han sido ampliamente estudiados para el diseño de materiales autorreparables. En el caso de los CFRPs, por ejemplo, Odriozola y col. [40] desarrollaron un vitrímero epoxi con enlaces disulfuro, usando como endurecedor el 4-aminofenil disulfuro (Figura 1.8 a). Se obtuvieron materiales que presentaban propiedades equivalentes a los materiales de referencia, y fue posible reprocesarlos, repararlos y reciclarlos (química y mecánicamente). Otro sistema similar, fue el desarrollado por Si y col. [41], en este caso utilizaron un monómero de resina epoxi y un endurecedor que contenían enlaces de disulfuro (Figura 1.8 a y b). Los compuestos de CFRP basados en esta resina presentaron excelentes propiedades mecánicas, y pudieron ser fácilmente reciclados y reutilizados, además, de presentar capacidad de reparación.

a) Disulfuro de 4-aminofenilo



b) Bis(4-glicidiloxifenil)disulfuro

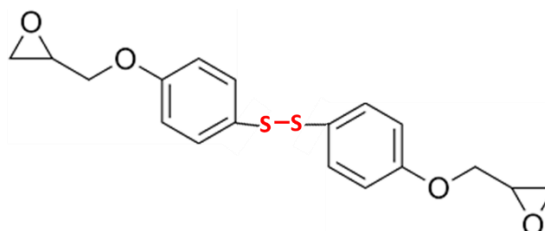


Figura 1.8 Componentes con enlaces disulfuro.

La reacción de Diels-Alder (DA) es la reacción pericíclica de cicloadición entre un dieno (rico en electrones) y un dienófilo (pobre en electrones) que da como resultado un ciclo (Figura 1.9). A temperaturas elevadas, entre los 90 y 150 °C, esta reacción puede invertirse (retro Diels-Alder) recuperando su estado de alta movilidad [42], es decir, los monómeros se “desconectan” y se “conectan” al enfriarse; de este modo es posible restaurar las propiedades mecánicas [43]. Zhang y col. [44] utilizaron la química DA para generar una interfase reversible entre la superficie de la fibra de carbono y una resina epoxi. Para ello, funcionalizaron la fibra de carbono con un grupo bismaleimida y la resina epoxi con un grupo furano, consiguieron hasta un 82 % de eficiencia para un ensayo de tensión. Esta interfase autorreparable permitía tres ciclos de reparación con

una disminución únicamente de un 30 % de eficiencia. Fortunato y col. [45] sintetizaron una red polimérica basada en enlaces DA, y demostraron su capacidad de reparación en materiales compuestos, consiguiendo recuperar y reciclar completamente los componentes de la fibra y la matriz. Por otro lado, Liu y Chuo [46] en su revisión destacaron, de este tipo de enlaces, la reversibilidad del proceso, dando lugar a múltiples ciclos; la sencillez del concepto; la flexibilidad para el diseño, es posible adaptarlo a las necesidades del material; y la facilidad para iniciar el proceso de reparación aplicando temperatura.

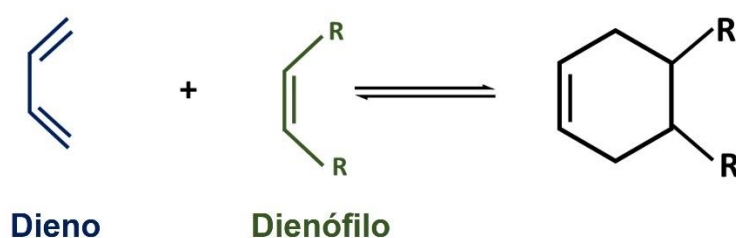


Figura 1.9 Reacción Diels – Alder.

Otro tipo de sistemas con enlaces reversibles son los basados en matrices termoestables de isocianurato-oxazolidona (ISOX). Este tipo de polímeros son térmicamente estables a temperaturas superiores a 300 °C, con anillos de seis carbonos (isocianurato) y anillos de cinco carbonos (oxazolidona) como componentes principales. El mecanismo de reparación se explica por la transformación de los anillos de isocianurato en anillos de oxazolidona bajo un estímulo térmico. Estos termoestables ISOX se han usado como matriz polimérica para la fabricación de CFRPs, alcanzándose eficiencias de hasta un 85 % de su resistencia inicial tras la iniciación de microfisuras y delaminación bajo deformación por flexión [47].

Es por ello que, los enlaces covalentes se presentan como una alternativa eficiente que permite múltiples ciclos de reparación, ya que no existe un agotamiento del grupo reactivo, y donde no es necesario el proceso de encapsulación. Sin embargo, no presenta autonomía siendo necesario aplicar un estímulo externo como el calor para favorecer la reacción y, además, es necesario modificar químicamente la matriz, lo que puede dificultar su paso del laboratorio a la industria.

b. Interacciones supramoleculares

Algunas de las interacciones supramoleculares que pueden utilizarse en el diseño de materiales autorreparables son, entre otras, los enlaces de hidrógeno, interacciones $\pi - \pi$ o enlaces de coordinación de metales. Concretamente, en FRPs los enlaces de hidrógeno son los más utilizados para conferir al material autorreparación. Wang y col. [48] desarrollaron un sistema autorreparable basado en enlaces de hidrógeno entre fibras de carbono funcionalizadas con amidas y polímeros hiperramificados. Estos sistemas dieron porcentajes de autorreparación desde 85 % hasta el 100 % cuando se elevaba la temperatura hasta 40 °C. Estos sistemas presentan gran interés, ya que en algunos casos no es necesario aplicar estímulos externos o temperaturas muy elevadas. Sin embargo, estos FRPs presentan unas propiedades mecánicas relativamente pobres por lo que su uso en la fabricación de FRPs no es la más adecuada. Para solventar este problema, se están desarrollando sistemas híbridos combinando enlaces covalentes y no covalentes [49,50].

c. Mezclas de polímeros

La última de las categorías se basa en el uso de mezclas de polímeros, como, por ejemplo, un polímero termoplástico y una resina termoestable. Es posible dividir este grupo en dos grandes grupos atendiendo a la miscibilidad de las mezclas: mezclas inmiscibles y mezclas miscibles. En las mezclas inmiscibles (Figura 1.10 a) el polímero se encuentra disperso en una fase independiente dentro de la matriz termoestable; mientras que en una mezcla miscible (Figura 1.10 b) ambas fases están distribuidas de manera homogénea en el material, formando una única fase. La miscibilidad de ambas fases dependerá de factores externos como el entorno químico o de la concentración del polímero disperso. Por ejemplo, la policaprolactona (PCL) es miscible en resinas epoxi curadas con endurecedores tipo amina [51,52] pero se vuelve inmiscible en resinas epoxi curadas con anhídrido [53]. Otro ejemplo de cambios en la miscibilidad es el

PMMA en la resina epoxi, ambas fases dejan de ser miscibles por encima del 25 % en peso [54].

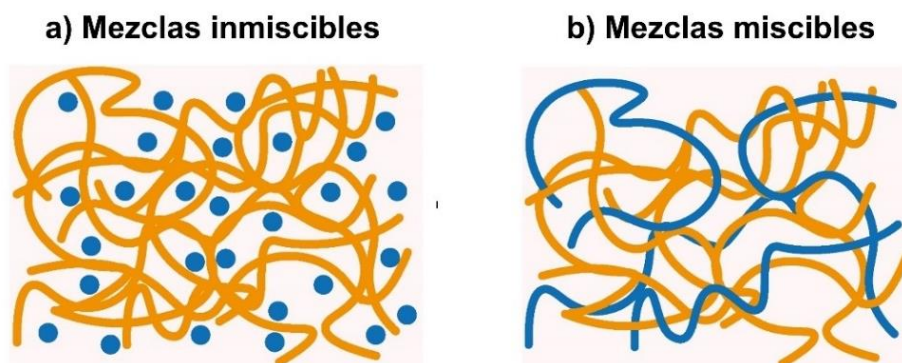


Figura 1.10 Mezclas de polímeros atendiendo a su miscibilidad, a) mezclas inmiscibles y b) mezclas miscibles.

En el caso de la autorreparación basada en mezclas de polímeros inmiscibles, el mecanismo de reparación tiene lugar por: i) la fusión y expansión del termoplástico; ii) el flujo del termoplástico fundido hacia la zona dañada; iii) fenómenos físicos o químicos que tienen lugar a nivel molecular, como el entrelazamiento de las cadenas del termoplástico en estado fundido debido a su mayor movilidad o a la formación de enlaces no covalentes reversibles, enlaces de hidrógeno e iónicos [53]. El poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) es el termoplástico inmiscible más común en el estudio y desarrollo de resinas y FRPs con capacidad autorreparadora. El EMAA forma fuertes enlaces covalentes con la resina epoxi durante el curado y su expansión térmica es 7 veces mayor que la de la resina epoxi. Meure y col. [55] observaron un aumento de más del 25 % de la tenacidad a fractura Modo I al incorporar un 15 % en peso de EMAA a una resina epoxi, debido a la fuerte adhesión entre los dos componentes. Por otro lado, al tratar térmicamente a 150 °C durante 30 min las muestras con grietas observaron una reparación de la tenacidad a fractura de aproximadamente un 85 %. Esta alta eficiencia de reparación se debe a la alta expansividad del EMAA que forma burbujas de gas durante la reacción con la resina epoxi, generando gradientes de presión que permiten al EMAA fluir y rellenar las grietas.

Desde entonces, el EMAA ha sido ampliamente estudiado abordándose diferentes metodologías de incorporación, Tabla 1.2. Sin embargo, algunos

Capítulo 1: Introducción

enfoques de incorporación son limitados, como las partículas o los filamentos cosidos, que pueden dar lugar a determinados problemas. Por ejemplo, dado que las regiones interlaminares a menudo están implicadas en la formación de microgrietas y en la delaminación, la autorreparación sólo ocurre en zonas cercanas al polímero termoplástico debido a su distribución desigual [56].

Estudios recientes han demostrado que la intercalación de mezclas de polímeros entre capas de fibra puede ser utilizada como metodología eficiente para la autorreparación. Por ejemplo, Chen y col. [56] demostraron el uso de nanofibras de poliamida termoplástica como agente reparador en CFRPs. Se alcanzaron eficiencias del 110.44 %, 88.43 % y 70.11 % de la resistencia de delaminación y, se observó un ligero aumento (< 20 %) de las propiedades de ILSS y de flexión. También, Kostopoulos y col. [57] aumentaron la vida a fatiga (75 %) de CFRPs al incorporar mezclas de polímeros a base de bismaldeida en forma de grano entre las capas de fibra.

Tabla 1.2 Tipos de metodología de incorporación del EMAA.

Metodología de incorporación	Referencia
Malla bidimensional	[58,59]
Tela de polímero no tejida	[60]
Fibras del termoplástico cosidas a la fibra de carbono	[61–66]
Parches rectangulares	[67]
Fibras entrelazadas	[68]
Partículas	[69,70]
Film	[71]
Filamentos	[72]
Membrana porosa	[4]

En el caso de las mezclas miscibles, el proceso de reparación se produce por la difusión de las cadenas del polímero a la grieta. Hayes y col. [73] consiguieron altas eficiencias de reparación al disolver diferentes fracciones en peso de una matriz termoplástica, polibisfenol A-co-epiclorhidrina en una resina epoxi, Epikote 828 reforzada con fibra de vidrio. Durante el curado, la matriz termoplástica se mantiene disuelta en la resina, y una vez que se produce el daño, al calentar el material por encima de los 130 °C, la matriz termoplástica difunde a través de la resina reparando las grietas. Se alcanzaron eficiencias de reparación del 70 % para ensayos a tracción y del 50 % en la recuperación de la energía de impacto Charpy para mezclas conteniendo un 20 % de matriz termoplástica.

Estos sistemas presentan ciertas ventajas inherentes, ya que no es necesario una modificación de la resina, trabajando con resinas termoestables comerciales sobre las que se dispersa una fase termoplástica. Esto hace que sean más fácilmente escalables y, por tanto, más fácilmente aplicables a nivel industrial. Sin embargo, en la mayoría de los casos es necesario aplicar temperatura para desencadenar el proceso de autorreparación, lo que podría llegar a limitar la autorreparación en condiciones de uso.

1.3. Metodologías para la evaluación de la autorreparación

Cuando se trata de evaluar la capacidad de autorreparación de FRPs, no existe una “norma de oro” en cuanto a los protocolos de reparación que se emplean o en la cuantificación de la misma [74]. Esto hace que no sea posible una comparación directa entre sistemas, ya que las eficiencias de reparación se expresan frente a una propiedad concreta y no como un valor absoluto. De manera general, las metodologías para evaluar la autorreparación siguen tres pasos (Figura 1.11): (1) se produce un daño al material bajo tres tipos de carga: estática, a fatiga o a impacto, (2) se aplican unas determinadas condiciones de autorreparación, y (3) se vuelve a estudiar el material sometiéndolo (por lo general) al mismo tipo de carga. Tomando una propiedad como propiedad de interés, se calcula la eficiencia de reparación utilizando la ecuación 1.2.

En este apartado se han agrupado las metodologías más comunes para evaluar autorreparación en FRPs. Se han clasificado atendiendo al tipo de carga aplicada: (1) (sobre)carga estática, (2) carga a fatiga y (3) carga a impacto [43].

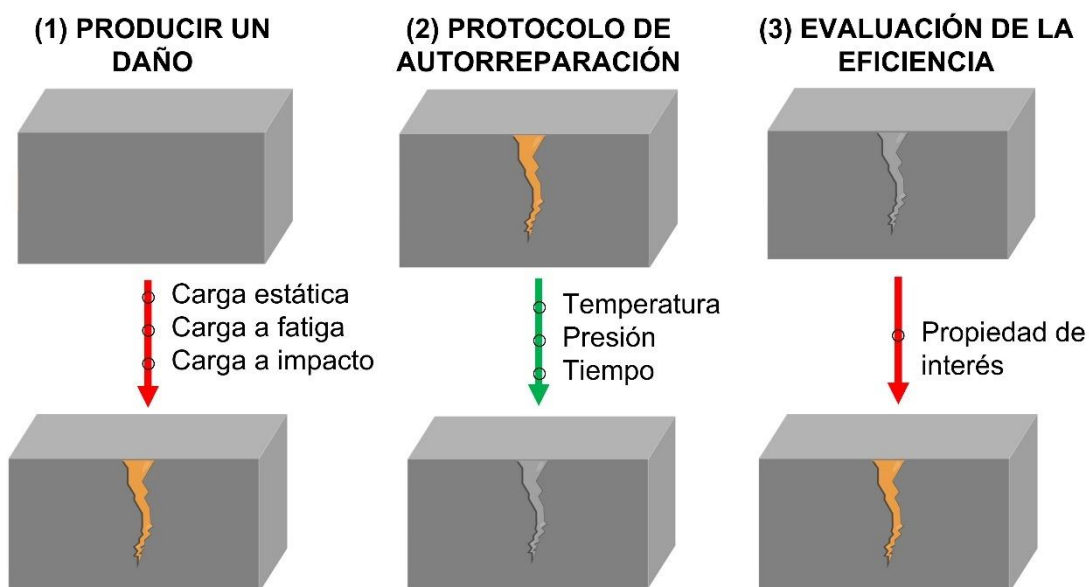


Figura 1.11 Esquema para evaluar la autorreparación en CFRP.

1.3.1. Carga estática

La evaluación de la capacidad de autorreparación mediante ensayos de fractura (cuasi)estática es la metodología más común para evaluar autorreparación en un FRP. Es una metodología sencilla, que permite evaluar de una manera (semi)cuantitativa la eficiencia de autorreparación [43]. A pesar de no ser tan relevante para las aplicaciones de la vida real, donde los daños se producen principalmente por cargas de fatiga, esta metodología es la más utilizada para evaluar la autorreparación en FRPs.

Un estudio habitual, en modo estático, es la evaluación de la recuperación de la resistencia a la fractura en Modo I (apertura) y Modo II (cizallamiento). Este ensayo presenta especial interés ya que se estudia el fallo más habitual de los FRPs, la rotura y separación entre capas, es decir, la delaminación. Las geometrías más utilizadas en un fallo en Modo I son Double Cantilever Beam (DCB) y sus variantes (tapered double cantilever beam, TDCB) y, en Modo II la geometría End Notched Flexure (ENF). En la Figura 1.12 se muestra el tipo de delaminación según el modo de rotura (a y b) y dos fotografías correspondientes a las dos geometrías de trabajo (c y d). En ambos modos, el estudio de la reparación mediante la recuperación de la resistencia a la fractura interlaminar sigue una misma metodología: i) las muestras son ensayadas hasta la iniciación de la propagación o hasta la propagación total de la grieta; ii) se lleva a cabo el protocolo de reparación y iii) se vuelven a ensayar las muestras.

Un ejemplo para este tipo de ensayos son los realizados por Ladani y col. [65] para evaluar la eficiencia de reparación de un CFRP con filamentos de termoplásticos (EMAA) en Modo II. Las muestras eran ensayadas bajo la geometría ENF, se reparaban aplicando temperatura (150 °C) durante 30 min, y se volvían a ensayar bajo las mismas condiciones. Se observó como el uso de filamentos entre las fibras no solo dotó al material de capacidad de reparación, sino que además produjo un aumento (~75 %) de la resistencia a la fractura interlaminar. Yang y col. [61] estudiaron mediante ensayos en Modo I este mismo termoplástico cosido a la fibra de carbono. Usando el ensayo DCB, las muestras eran ensayadas hasta un crecimiento de grieta de 60 mm, seguidamente eran sometidas al protocolo de reparación (150 °C durante 60 min), y se dejaban

Capítulo 1: Introducción

enfriar a temperatura ambiente bajo compresión de baja presión (20 kPa durante 10 min). Las muestras reparadas eran ensayadas nuevamente usando la misma metodología. Los autores observaron una mejora de las propiedades con valores de reparación del orden de 150 %. Esta metodología también se utiliza para sistemas extrínsecos, como son los sistemas vasculares o las cápsulas. Tsilimigkra y col. [22] estudiaron la recuperación en Modo II para un CFRP a base de microcápsulas. En este caso las probetas se ensayaban hasta el punto de caída de carga que coincidía con el primer signo de emisión acústica. Tras lo cual, las muestras eran reparadas (48 h a 80 °C) y se dejaban enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, los ensayos eran realizados de nuevo bajo las mismas condiciones, observándose eficiencias del 84 % con una ligera disminución de las propiedades finales del material de aproximadamente 14 %.

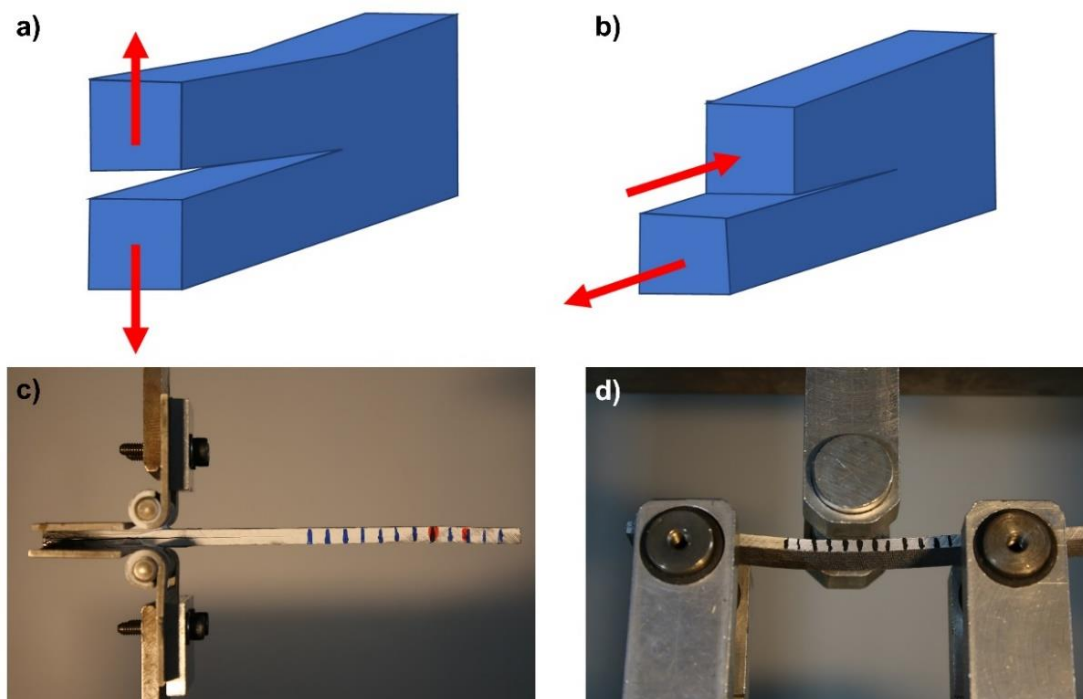


Figura 1.12 Representación gráfica del a) Modo I y b) Modo II de fractura. Configuraciones de trabajo: c) DCB y d) ENF.

Otro ensayo que se puede utilizar para evaluar la reparación de un FRP es el análisis de la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS). Así, por ejemplo, Ebrahimnezhad-Khaljiri y Eslami-Farsan [21] estudiaron la autorreparación en un material compuesto de fibra de vidrio que contenían microcápsulas con resina y

un catalizador $\text{Ni}_2(\text{imidazol})_4$. Usando el ensayo de ILSS, aplicaban diferentes fuerzas: 2500, 2900 y 3300 N sobre diferentes muestras, es decir, estudiaban la capacidad de autorreparación para diferentes niveles de daño. Estas cargas se seleccionaban para crear el agrietamiento de la matriz, la delaminación y la rotura de las fibras en los composites. Las muestras se sometían al protocolo de reparación (130 °C durante 60 min), tras lo cual las muestras se volvían a ensayar, observándose eficiencias de reparación superiores al 100 % de ILSS para 2500 N. Por otro lado, Azevedo do Nascimento y col. [70] usaron este ensayo para evaluar la eficiencia de autorreparación de un material compuesto que contenía hasta un 15 % en peso de partículas de EMAA entre láminas. Las probetas se cargaron a una velocidad de desplazamiento constante de 1 mm/min, hasta que se produjo la primera caída de la carga en la curva de carga frente al desplazamiento. Esta caída se tomó para definir la carga en el momento del fallo. Después de las pruebas ILSS, las probetas se calentaron a 150 °C durante 30 min en una estufa, para activar térmicamente el agente de autorreparación. Posteriormente, las probetas se ensayaron de nuevo. Al comparar las muestras con y sin termoplástico (EMAA), se observó como las muestras sin EMAA alcanzaban valores de ILSS del 78 % del valor original, y las muestras con termoplásticos entre un 104 – 109 %. El valor de la recuperación de las muestras sin termoplástico no es debido a una capacidad intrínseca del material, sino a la metodología de trabajo. Las muestras son ensayadas hasta el inicio del fallo, lo que hace que cuando estas muestras se vuelven a medir el fallo pueda continuar propagándose, y por tanto cuantificar un valor de ILSS.

También se reportan otros procedimientos para evaluar la recuperación de las propiedades mecánicas, como son los ensayos de flexión en tres y cuatro puntas. Tsilimigkra y col. [22] observaron una eficiencia de reparación de 84 % de la resistencia a la fractura en Modo II, mientras que la eficiencia de reparación del módulo y de la resistencia medida por ensayos a flexión en tres puntos, fue únicamente del 30 y del 16 %, respectivamente. Es por ello, que lo más habitual es el estudio de geometrías de DCB o ENF, frente a flexión en tres o cuatro puntas, debido a que estas últimas provocan la rotura de las fibras. La rotura y reparación de las fibras es esencialmente inviable a día de hoy, debido a que los enlaces en la dirección del eje de la fibra son enlaces fuertes y no reversibles.

Capítulo 1: Introducción

Con lo observado, es posible adaptar las técnicas convencionales para estudiar la capacidad de reparación de los FRPs; sin embargo, no hay un protocolo concreto que describa como adaptarlas. Algunos autores estudian las muestras hasta la máxima elongación de la grieta o hasta el valor máximo de fuerza, mientras que, en otros casos se provoca un fallo menor en el material. Esta discrepancia hace que en ciertas ocasiones sea complejo comparar cuantitativamente sistemas, incluso con una misma metodología de autorreparación. Además, es importante recalcar la necesidad de someter a las muestras de referencia al mismo protocolo para evaluar el alcance real de la reparación y poder dar un valor de reparación real.

1.3.2. Carga a fatiga

El daño producido por fatiga es de gran relevancia en FRPs, y se produce al someter al material a esfuerzos cíclicos. Sin embargo, el desarrollo de sistemas autorreparables capaces de funcionar durante cargas cíclicas es relativamente nuevo, aun así, en la literatura se presentan estudios relevantes del comportamiento ante este tipo de cargas.

Por ejemplo, Luterbacher y col. [75] estudiaron las propiedades a fatiga para ensayos de tracción en sistemas vasculares. Las muestras eran ensayadas bajo una carga de fatiga de 50000 ciclos con un intervalo de carga de 0.6 – 6 kN. Las muestras se sometían al protocolo de reparación, en este caso se infundía una resina por el sistema vascular y se aplicaba temperatura para su curado, y se volvía a ensayar, exponiendo la muestra a 50000 ciclos a 15 kN. Se observó un rápido deterioro de la rigidez tras el proceso de reparación, ya que el daño reparado se reabrió en los primeros 2500 ciclos. Esto fue debido a la elevada intensidad de la carga de fatiga, que estaba cerca de la resistencia al fallo estático de la resina. Fue posible demostrar la posibilidad de mejorar (mediante la autorreparación autónoma) los daños transversales más difusos de la matriz a través de una red vascular. Otro ejemplo del estudio de autorreparación por fatiga fue el reportado por Kostopoulos y col. [57]. Las muestras eran ensayadas, siguiendo la normativa para este tipo de ensayos, cada 10 ciclos se interrumpía el ensayo para someterlas al correspondiente protocolo de autorreparación, 5

min a 150 °C bajo una presión de 0.1 MPa (1 bar de sobrepresión). Tras esto, las muestras se volvieron a ensayar utilizando la misma configuración de carga de fatiga, donde se observó como la vida a la fatiga de los CFRPs modificados se amplió en un 75 %.

Por último, Ladani y col. [66] estudiaron el comportamiento a fatiga de materiales compuestos autorreparables, con EMAA como agente de reparación. Los materiales se sometieron a cargas interlaminares cíclicas en Modo I y Modo II. En este caso las muestras eran ensayadas hasta que se observaba una grieta por delaminación > 100 mm, seguidamente se aplicaba el protocolo de reparación (150 °C durante 30 min). Las muestras se dejaban ensayar a temperatura ambiente y se volvieron a medir las curvas de crecimiento de la grieta a fatiga para determinar el efecto de reparación en las propiedades de fatiga interlaminar. La resistencia a la fatiga interlaminar en Modo I y Modo II aumentó en un ~800 % y ~200 %, respectivamente, al tiempo que proporcionan la curación *in situ* de las grietas inducidas por la fatiga.

No obstante, evaluar la autorreparación bajo fallos provocados a fatiga tiene poco sentido práctico. Es decir, para reparar este tipo de fallo en una aplicación real, sería necesario tener etapas de reparación en las que los niveles de tensión sean bajos, pero la temperatura sea lo suficientemente alta como para inducir la reparación; no siendo posible encontrar estas condiciones en una aplicación real [43].

1.3.3. Carga a impacto

Cuando se produce un daño en el material por una carga por impacto, es posible diferenciar dos tipos de daños: daños apenas visibles y roturas a gran escala. En el primer caso, es habitual el uso de ensayos de impacto a baja velocidad para producir este tipo de daños en el material. Kumar y col. [76] realizaron este ensayo en CFRPs con sistemas vasculares como mecanismo de reparación. Los materiales se ensayaban por impacto a baja velocidad con un indentador que tenía un diámetro de 12.7 mm y una masa de 4.7 kg. El agente de reparación se liberaba, y las muestras eran evaluadas por técnicas de caracterización visual (ver sección 1.3.4). También es posible combinar el ensayo de impacto con un

Capítulo 1: Introducción

ensayo mecánico, como flexión o tensión. Por ejemplo, Hart y col. [35] estudiaron la recuperación de daños por impacto en un FRP vascular mediante ensayos de flexión. Se realizaba el ensayo de impacto, se reparaba la muestra inyectando los agentes de reparación por el sistema vascular, y tras la reparación la muestra se ensayaba a flexión en cuatro puntas. Lograron obtener eficiencias de reparación del 47 % para la resistencia y del 83 % para el módulo de Young a flexión.

Sin embargo, el estudio de roturas a grandes escalas, daños por impacto a altas velocidades, no es una técnica común para evaluar la autorreparación en FRPs, ya que aún no se han desarrollado sistemas que permitan la reparación de daños en forma de perforación. No obstante, una clase particular de materiales termoplásticos, los copolímeros y los ionómeros basados en EMAA, han mostrado un comportamiento de autorreparación tras impactos de alta velocidad en un amplio rango de velocidades de impacto [77,78].

1.3.4. Caracterización visual

De manera complementaria a la caracterización previamente detallada, es posible evaluar la autorreparación mediante la caracterización visual de los materiales. Este tipo de caracterización puede aportar información sobre el mecanismo de reparación o sobre el alcance de la reparación.

La primera técnica que se puede utilizar es la microscopia electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permite evaluar las superficies de fractura del material compuesto [58,79], la morfología de los contenedores (cápsulas y sistemas vasculares) [26,80] o el propio mecanismo de reparación [70]. Además del SEM, dependiendo de la escala, es posible utilizar un microscopio óptico. En la Figura 1.13 se muestra de manera comparativa la reparación tras la delaminación del material con ambas técnicas, donde el uso de una u otra dependerá de las dimensiones de la grieta a estudiar.

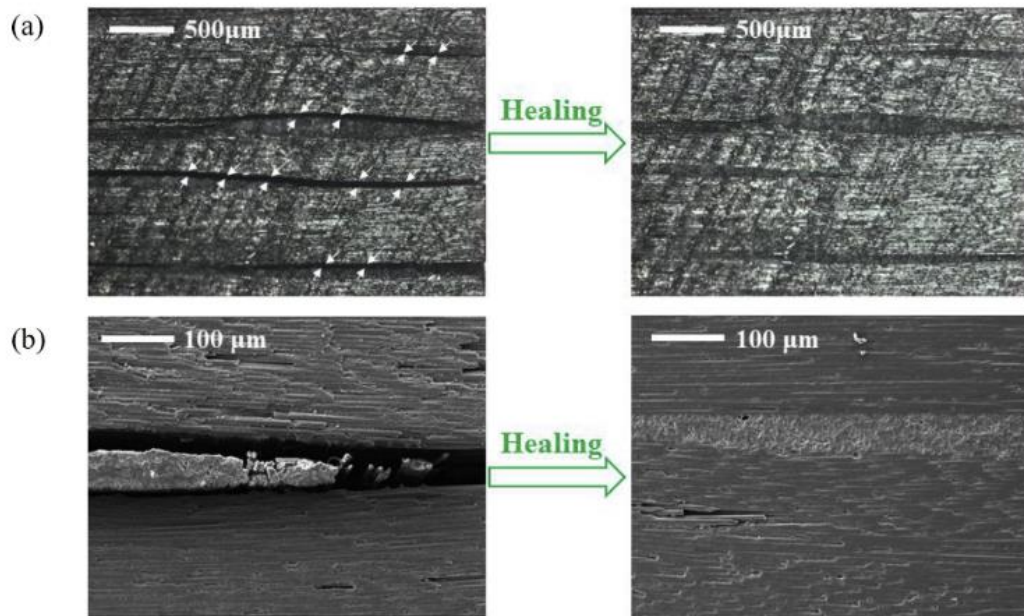


Figura 1.13 Evaluación de la reparación de una superficie de fractura por (a) microscopía óptica y (b) microscopía electrónica de barrido (con permiso de John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center [47]).

Otra técnica óptica con potencial para evaluar el proceso de reparación de polímeros y FRPs es la perfilometría óptica. Esta técnica permite caracterizar la superficie de los materiales sin contacto y de una manera no destructiva, con resoluciones de hasta pocas decenas de nanómetros [81]. Sin embargo, aún no ha sido utilizada en FRPs, pero sí en matrices epoxi como los resultados que se muestran en esta Tesis [82]. En la Figura 1.14 se muestra un ejemplo del estudio de reparación de una grieta superficial mediante esta técnica.

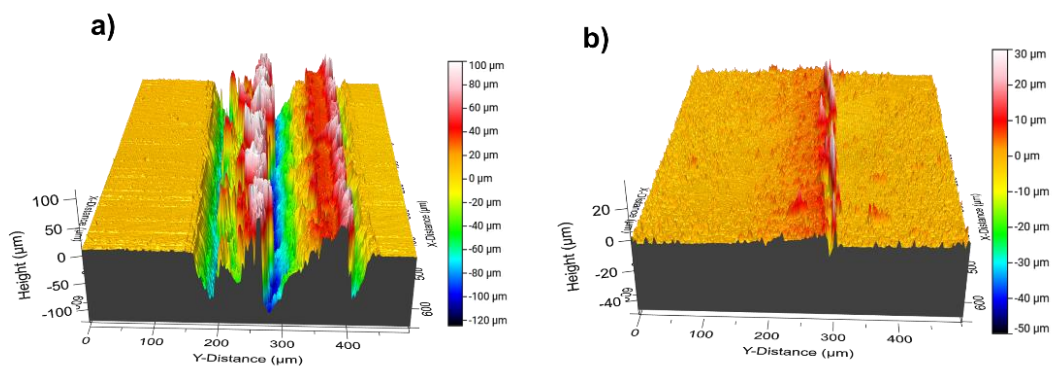


Figura 1.14 Evaluación de la reparación de una grieta en la superficie de una resina epoxi.

Capítulo 1: Introducción

Otra técnica utilizada es la tecnología C-scan por ultrasonidos, que usa escáneres de ultrasonidos y mecánicos para obtener una imagen en planta del material. Kumar y col. [76] utilizaron esta técnica para evaluar el alcance de la reparación de un sistema vascular en CFRPs tras sufrir un impacto a baja velocidad. En la Figura 1.15 se observa como la resina de cicatrización se extiende hacia la zona rota del composite después del segundo y tercer impacto.

La caracterización visual de la reparación, aunque en ciertas ocasiones juegue un papel secundario, es necesaria ya que permite conocer mejor los mecanismos de reparación y el alcance del proceso. Además, esta técnica cobra importancia cuando se realiza *in situ*. Esto no siempre es posible ya que algunos equipos no pueden trabajar a las condiciones de reparación, como son los procesos de reparación activados térmicamente. Por ejemplo, Zhu y col. [83] evaluaron la eficiencia de la reparación con el tiempo con imágenes tomadas con la técnica T-scan, como se muestra en la Figura 1.16.

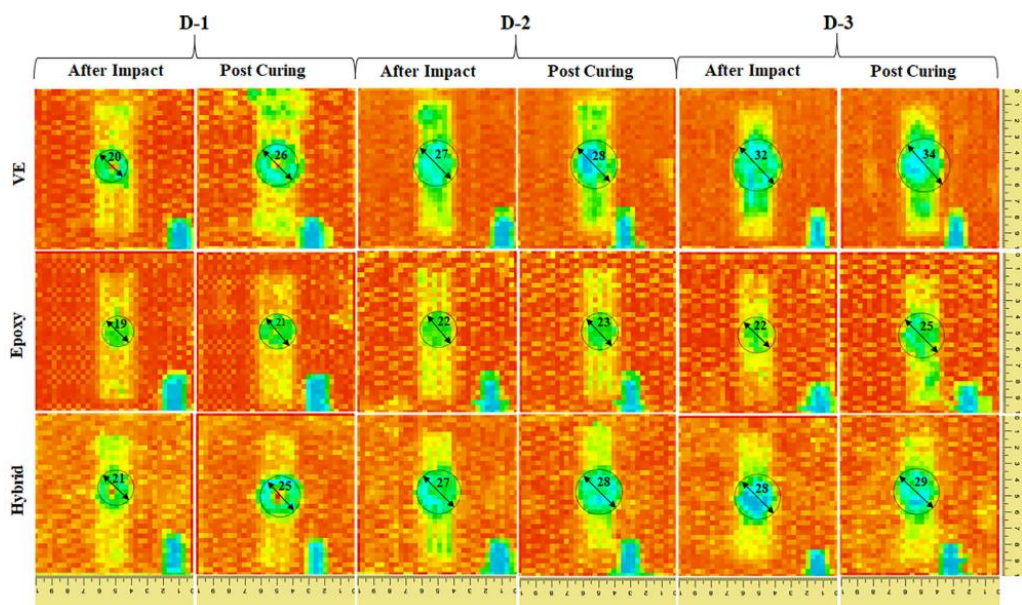


Figura 1.15 Imágenes obtenidas por C-scan para diferentes muestras con diferentes tubos vasculares llenos de agente cicatrizante después del segundo y tercer impacto, para un FRP autorreparable basado en un sistema (con permiso John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center [76]).

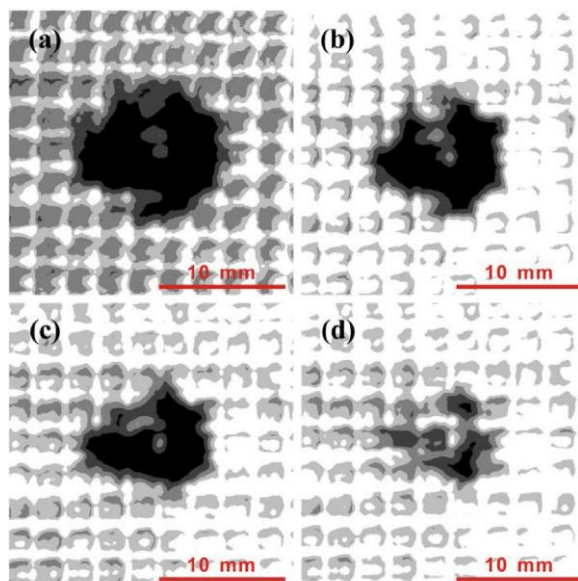


Figura 1.16 Imágenes T-scan ultrasónicas de los laminados dañados por la indentación con los tubos de PP cargados de agente cicatrizante incrustados. Tiempo de curado a temperatura ambiente: (a) 2 h, (b) 12 h, (c) 24 h, y (d) 36 h vascular (Con permiso de Elsevier and Copyright Clearance Center [83]).

1.4. Sumario

Con lo tratado en este Capítulo se puede apreciar el creciente interés en el desarrollo de FRPs con capacidad de autorreparación. Las diferentes metodologías asientan las bases para el desarrollo de los mismos, surgiendo muchas de ellas para solventar determinados problemas. La complejidad de algunas de las metodologías descritas dificulta su aplicabilidad real y, por tanto, retrasa su comercialización o incorporación en la industria. Siendo necesario la búsqueda de metodologías más sencillas y/o escalables.

Por otro lado, en este Capítulo también se ha expuesto la diversidad de metodologías que permiten evaluar la autorreparación, siendo necesario la búsqueda de una metodología única. Sin embargo, esta diversidad permite explorar la capacidad de autorreparación desde diferentes enfoques, es decir, desde diferentes tipos de daños. No obstante, es necesario elegir una metodología que se adapte a nuestro sistema, así como, evaluar la autorreparación en los materiales de referencia para conocer el alcance real de la autorreparación.

Referencias

- [1] Rajak, D.K.; Pagar, D.D.; Menezes, P.L.; Linul, E. “*Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications*”. *Polymers* **2019**, *11*(10), 1667.
- [2] Shakir Abbood, I.; Odaa, S. aldeen; Hasan, K.F.; Jasim, M.A. “*Properties Evaluation of Fiber Reinforced Polymers and Their Constituent Materials Used in Structures – A Review*”. *Mater. Today: Proc.* **2020**, *43* part 2, 1003 – 1008.
- [3] Altin Karatas, M.; Gökkaya, H. “*A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials*” *Def. Technol.* **2018**, *14*(4), 318 – 326.
- [4] Ouyang, Q.; Wang, X.; Liu, L. “*High Crack Self-Healing Efficiency and Enhanced Free-Edge Delamination Resistance of Carbon Fibrous Composites with Hierarchical Interleaves*”. *Compos. Sci. Technol.* **2022**, *217*, 109115.
- [5] He, Y.; Chen, Q.; Wu, D.; Zhou, M.; Wang, T.; Lu, C.; Zhang, L.; Liu, H.; Liu, C. “*Effect of Multiscale Reinforcement by Fiber Surface Treatment with Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide/Oxidized Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Reinforced Hybrid Fiber Composites*”. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, *204*, 108634.
- [6] Abdelal, N.R.; Al-Saleh, M.H.; Irshidat, M.R. “*Utilizing Vacuum Bagging Process to Prepare Carbon Fiber/CNT-Modified-Epoxy Composites with Improved Mechanical Properties*”. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2018**, *57*(3), 175–184.
- [7] *Fiber-Reinforced Plastic Market Research Report by Material, by Application, by Industry, by Region - Global Forecast to 2027 - Cumulative Impact of COVID-19* Available online: <https://www.reportlinker.com/p06160105/Fiber-Reinforced-Plastic-Market-Research-Report-by-Material-by-Application-by-Industry-by-Region-Global-Forecast-to-Cumulative-Impact-of-COVID-19.html?> (accessed on 21 February 2022).

- [8] Santiago Bethencourt, A.; Verdejo, R.; López Manchado, M.A. “*Desarrollo de Materiales Compuestos Sostenibles Basados En Polímeros Reforzados Con Fibra Continua*”. Revista de Plasticos Modernos **2022**, 123 (775), 10 – 14.
- [9] Peijs, T. “*Natural Fiber Based Composites*”. Mater. Sci. Technol. **2000**, 15, 281 – 285.
- [10] Mukherjee, T.; Kao, N. “*PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review*”. J. Polym. Environ. **2011**, 19, 714 – 725.
- [11] Blaiszik, B.; Kramer, S.L.B.; Moore, J.S.; Sottos, N.R.; Blaiszik, B.J.; Kramer, S.L.B.; Olugebefola, S.C.; Moore, J.S.; Sottos, N.R.; White, S.R. “*Self-Healing Polymers and Composites*”. Annu. Rev. Mater. Res **2010**, 40, 179 – 211.
- [12] Mauldin, T.C.; Kessler, M.R. “*Self-Healing Polymers and Composites*”. Int. Mater. Rev. **2010**, 55, 317 – 346.
- [13] Cohades, A.; Branfoot, C.; Rae, S.; Bond, I.; Michaud, V. “*Progress in Self-Healing Fiber-Reinforced Polymer Composites*”. Adv. Mater. Interfaces **2018**, 5(17), 1 – 20.
- [14] White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. “*Autonomic Healing of Polymer Composites*”. Nature **2001**, 409(6822), 794.
- [15] Kessler, M.R.; White, S.R. “*Self-Activated Healing of Delamination Damage in Woven Composites*”. Compos Part A Appl. Sci. Manuf. **2001**, 32, 683 – 699.
- [16] Blaiszik, B.J.; Baginska, M.; White, S.R.; Sottos, N.R. “*Autonomic Recovery of Fiber/Matrix Interfacial Bond Strength in a Model Composite*”. Adv. Funct. Mater. **2010**, 20(20), 3547 – 3554.
- [17] Bolimowski, P.A.; Wass, D.F.; Bond, I.P. “*Assessment of Microcapsule - Catalyst Particles Healing System in High Performance Fibre Reinforced Polymer Composite*”. Smart. Mater. Struct. **2016**, 25(8), 084009.
- [18] Jackson, A.C.; Bartelt, J.A.; Marczewski, K.; Sottos, N.R.; Braun, P. V. “*Silica-Protected Micron and Sub-Micron Capsules and Particles for Self-Healing at the Microscale*”. Macromol. Rapid Commun. **2011**, 32(1), 82 – 87.

Capítulo 1: Introducción

- [19] Kamphaus, J.M.; Rule, J.D.; Moore, J.S.; Sottos, N.R.; White, S.R. “A New Self-Healing Epoxy with Tungsten (VI) Chloride Catalyst”. *J. R. Soc. Interface* **2008**, 5, 95 – 103.
- [20] Wilson, G.O.; Caruso, M.M.; Reimer, N.T.; White, S.R.; Sottos, N.R.; Moore, J.S. “Evaluation of Ruthenium Catalysts for Ring-Opening Metathesis Polymerization-Based Self-Healing Applications”. *Chem. Mater.* **2008**, 20(10), 3288 – 3297.
- [21] Ebrahimnezhad-Khaljiri, H.; Eslami-Farsani, R. “The Tensile Properties and Interlaminar Shear Strength of Microcapsules-Glass Fibers/Epoxy Self-Healable Composites”. *Eng. Fract. Mech.* **2020**, 230, 106937.
- [22] Tsilimigkra, X.; Bekas, D.; Kosarli, M.; Tsantzalis, S.; Paipetis, A.; Kostopoulos, V. “Mechanical Properties Assessment of Low-Content Capsule-Based Self-Healing Structural Composites”. *Appl. Sci.* **2020**, 10(17), 5739.
- [23] Jin, H.; Mangun, C.L.; Griffin, A.S.; Moore, J.S.; Sottos, N.R.; White, S.R. “Thermally Stable Autonomic Healing in Epoxy Using a Dual-Microcapsule System”. *Adv. Mater.* **2014**, 26(2), 282 – 287.
- [24] Kumar Pittala, R.; Dhanaraju, G.; Satish Ben, B.; Avinash Ben, B. “Self-Healing of Matrix Cracking and Delamination Damage Assessment in Microcapsules Reinforced Carbon Fibre Epoxy Composite under Flexural Loading”. *Compos. Struct.* **2022**, 291, 115691.
- [25] Pittala, R.K.; Ben, B.S.; Ben, B.A. “Self-Healing Performance Assessment of Epoxy Resin and Amine Hardener Encapsulated Polymethyl Methacrylate Microcapsules Reinforced Epoxy Composite”. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, 138(23), e50550.
- [26] Chowdhury, R.A.; Hosur, M. V.; Nuruddin, M.; Tcherbi-Narteh, A.; Kumar, A.; Boddu, V.; Jeelani, S. “Self-Healing Epoxy Composites: Preparation, Characterization and Healing Performance”. *J. Mater. Res. Technol.* **2015**, 4(1), 33 – 43.
- [27] Bolimowski, P.A.; Boczkowska, A. “Autonomous Self-Healing Based on Epoxy Resin–Imidazole Chemistry in Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites”. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 136(2), 46938.

- [28] Jones, A.R.; Blaiszik, B.J.; White, S.R.; Sottos, N.R. “*Full Recovery of Fiber/Matrix Interfacial Bond Strength Using a Microencapsulated Solvent-Based Healing System*”. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, 79, 1 – 7.
- [29] Urdl, K.; Kandelbauer, A.; Kern, W.; Müller, U.; Thebault, M.; Zikulnig-Rusch, E. “*Self-Healing of Densely Crosslinked Thermoset Polymers—a Critical*” Review. *Prog. Org. Coat.* **2017**, 104, 232 – 249.
- [30] Sanada, K.; Itaya, N.; Shindo, Y. “*Self-Healing of Interfacial Debonding in Fiber-Reinforced Polymers and Effect of Microstructure on Strength Recovery*”. *Open Mech. Eng. J.* **2008**, 2(1), 97 – 103.
- [31] Toohey, K.S.; Sottos, N.R.; Lewis, J.A.; Moore, J.S.; White, S.R. “*Self-Healing Materials with Microvascular Networks*”. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 581 – 585.
- [32] Patrick, J.F.; Krull, B.P.; Garg, M.; Mangun, C.L.; Moore, J.S.; Sottos, N.R.; White, S.R. “*Robust Sacrificial Polymer Templates for 3D Interconnected Microvasculature in Fiber-Reinforced Composites*”. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, 100, 361 – 370.
- [33] Neisiany, R.E.; Lee, J.K.Y.; Khorasani, S.N.; Ramakrishna, S. “*Self-Healing and Interfacially Toughened Carbon Fibre-Epoxy Composites Based on Electrospun Core–Shell Nanofibres*”. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134(31), 44956.
- [34] Radovic, I.M.; Stojanovic, D.B.; Kojovic, A.; Petrovic, M.; Uskokovic, P.S.; Radojevic, V.J.; Aleksic, R.R. “*Healing Efficiency of Polystyrene Electrospun Nanofibers with Grubbs’ Catalyst in Thermosetting Composite*”. *J. Compos. Mater.* **2017**, 51(21), 3003 – 3016.
- [35] Hart, K.R.; Wetzel, E.D.; Sottos, N.R.; White, S.R. “*Self-Healing of Impact Damage in Fiber-Reinforced Composites*”. *Compos. B. Eng.* **2019**, 173, 106808.
- [36] Esmaeely Neisiany, R.; Lee, J.K.Y.; Nouri Khorasani, S.; Bagheri, R.; Ramakrishna, S. “*Facile Strategy toward Fabrication of Highly Responsive Self-Healing Carbon/Epoxy Composites via Incorporation of Healing Agents Encapsulated in Poly(Methylmethacrylate) Nanofiber Shell*”. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 59, 456 – 466.

Capítulo 1: Introducción

- [37] Neisiany, R.E.; Lee, J.K.Y.; Khorasani, S.N.; Ramakrishna, S. “*Towards the Development of Self-Healing Carbon/Epoxy Composites with Improved Potential Provided by Efficient Encapsulation of Healing Agents in Core-Shell Nanofibers*”. Polym. Test. **2017**, 62, 79 – 87.
- [38] Trask, R.S.; Williams, G.J.; Bond, I.P. “*Bioinspired Self-Healing of Advanced Composite Structures Using Hollow Glass Fibres*”. J. R. Soc. Interface **2007**, 4, 363 – 371.
- [39] Zainuddin, S.; Arefin, T.; Fahim, A.; Hosur, M. V.; Tyson, J.D.; Kumar, A.; Trovillion, J.; Jeelani, S. “*Recovery and Improvement in Low-Velocity Impact Properties of e-Glass/Epoxy Composites through Novel Self-Healing Technique*”. Compos. Struct. **2014**, 108, 277 – 286.
- [40] Ruiz de Luzuriaga, A.; Martin, R.; Markaide, N.; Rekondo, A.; Cabañero, G.; Rodríguez, J.; Odriozola, I. “*Epoxy Resin with Exchangeable Disulfide Crosslinks to Obtain Reprocessable, Repairable and Recyclable Fiber-Reinforced Thermoset Composites*”. Mater. Horizons. **2016**, 3, 241 – 247.
- [41] Si, H.; Zhou, L.; Wu, Y.; Song, L.; Kang, M.; Zhao, X.; Chen, M. “*Rapidly Reprocessable, Degradable Epoxy Vitrimer and Recyclable Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composites Relied on High Contents of Exchangeable Aromatic Disulfide Crosslinks*”. Compos. B Eng. **2020**, 199, 108278.
- [42] Turkenburg, D.H.; Fischer, H.R. “*Diels-Alder Based, Thermo-Reversible Cross-Linked Epoxies for Use in Self-Healing Composites*”. Polymer **2015**, 79, 187 – 194.
- [43] Van der Zwaag, S.; Grande, A.M.; Post, W.; Garcia, S.J.; Bor, T.C. “*Review of Current Strategies to Induce Self-Healing Behaviour in Fibre Reinforced Polymer Based Composites*”. Mater. Sci. Technol. **2014**, 30, 1633 – 1641.
- [44] Zhang, W.; Duchet, J.; Gérard, J.F. “*Self-Healable Interfaces Based on Thermo-Reversible Diels-Alder Reactions in Carbon Fiber Reinforced Composites*”. J. Colloid Interface Sci. **2014**, 430, 61 – 68.

- [45] Fortunato, G.; Anghileri, L.; Griffini, G.; Turri, S. “*Simultaneous Recovery of Matrix and Fiber in Carbon Reinforced Composites through a Diels-Alder Solvolysis Process*”. *Polymers* **2019**, *11*(6), 1007.
- [46] Liu, Y.-L.; Chuo, W. “*Self-Healing Polymers Based on Thermally Reversible Diels-Alder Chemistry*”. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2194 – 2205
- [47] Zhang, L.; Tian, X.; Malakooti, M.H.; Sodano, H.A. “*Novel Self-Healing CFRP Composites with High Glass Transition Temperatures*”. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *168*, 96 – 103.
- [48] Wang, Y.; Jiang, D.; Zhang, L.; Li, B.; Sun, C.; Yan, H.; Wu, Z.; Liu, H.; Zhang, J.; Fan, J.; et al. “*Hydrogen Bonding Derived Self-Healing Polymer Composites Reinforced with Amidation Carbon Fibers*”. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 025704.
- [49] Sordo, F.; Michaud, V. “*Processing and Damage Recovery of Intrinsic Self-Healing Glass Fiber Reinforced Composites*”. *Smart Mater. Struct.* **2016**, *25*(8), 084012.
- [50] Matsumura, S.; Hlil, A.R.; Lepiller, C.; Gaudet, J.; Guay, D.; Shi, Z.; Holdcroft, S.; Hay, A.S. “*Epoxy-Based Networks Combining Chemical and Supramolecular Hydrogen-Bonding Crosslinks*”. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*(5), 1133 – 1141.
- [51] Jony, B.; Thapa, M.; Mulani, S.B.; Roy, S. “*Experimental Characterization of Shape Memory Polymer Enhanced Thermoplastic Self-Healing Carbon/Epoxy Composites*”. *AIAA Scitech 2019-1112 Forum* **2019**, 1–11.
- [52] Sánchez-Romate, X.F.; Sans, A.; Jiménez-Suárez, A.; Prolongo, S.G. “*The Addition of Graphene Nanoplatelets into Epoxy/Polycaprolactone Composites for Autonomous Self-Healing Activation by Joule’s Heating Effect*”. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, *213*, 108950.
- [53] Cohades, A.; Manfredi, E.; Plummer, C.J.G.; Michaud, V. “*Thermal Mending in Immiscible Poly(ϵ -Caprolactone)/Epoxy Blends*”. *Eur. Polym. J.* **2016**, *81*, 114–128.

Capítulo 1: Introducción

- [54] Han, H.; Xu, X. “*Poly(Methyl Methacrylate)–Epoxy Vitrimer Composites*”. J. Appl. Polym. Sci. **2018**, 135(22), 46307.
- [55] Meure, S.; Wu, D.Y.; Furman, S. “*Polyethylene-Co-Methacrylic Acid Healing Agents for Mendable Epoxy Resins*”. Acta. Mater. **2009**, 57(14), 4312 – 4320.
- [56] Chen, B.; Cai, H.; Mao, C.; Gan, Y.; Wei, Y. “*Toughening and Rapid Self-Healing for Carbon Fiber/Epoxy Composites Based on Electrospinning Thermoplastic Polyamide Nanofiber*”. Polym. Compos. **2022**, 43(5), 3124 – 3135.
- [57]. Kostopoulos, V.; Kotrotsos, A.; Sousanis, A.; Sotiriadis, G. “*Fatigue Behaviour of Open-Hole Carbon Fibre/Epoxy Composites Containing Bis-Maleimide Based Polymer Blend Interleaves as Self-Healing Agent*”. Compos. Sci. Technol. **2019**, 171, 86 – 93.
- [58] Meure, S.; Furman, S.; Khor, S. “*Poly[Ethylene-Co-(Methacrylic Acid)] Healing Agents for Mendable Carbon Fiber Laminates*”. Macromol. Mater. Eng. **2010**, 295(5), 420 – 424.
- [59] Gao, Y.; Liu, L.; Wu, Z.; Zhong, Z. “*Toughening and Self-Healing Fiber-Reinforced Polymer Composites Using Carbon Nanotube Modified Poly (Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Sandwich Membrane*”. Compos. Part. A Appl. Sci. Manuf. **2019**, 124, 105510.
- [60] Varley, R.J.; Parn, G.P. “*Thermally Activated Healing in a Mendable Resin Using a Non Woven EMAA Fabric*”. Compos. Sci. Technol. **2012**, 72, 453 – 460.
- [61] Yang, T.; Wang, C.H.; Zhang, J.; He, S.; Mouritz, A.P. “*Toughening and Self-Healing of Epoxy Matrix Laminates Using Mendable Polymer Stitching*”. Compos. Sci. Technol. **2012**, 72(12), 1396–1401.
- [62] Pingkarawat, K.; Wang, C.H.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Healing of Fatigue Delamination Cracks in Carbon-Epoxy Composite Using Mendable Polymer Stitching*”. J. Intell. Mater. Syst. Struct. **2014**, 25(1), 75 – 86.
- [63] Pingkarawat, K.; Mouritz, A.P. “*Stitched Mendable Composites: Balancing Healing Performance against Mechanical Performance*”. Compos. Struct. **2015**, 123, 54 – 64.

- [64] Ladani, R.B.; Pingkarawat, K.; Nguyen, A.T.T.T.; Wang, C.H.; “*Mouritz, A.P. Delamination Toughening and Healing Performance of Woven Composites with Hybrid Z-Fibre Reinforcement*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2018**, 110, 258 – 267.
- [65] Ladani, R.B.; Nguyen, A.T.T.T.; Wang, C.H.; Mouritz, A.P. “*Mode II Interlaminar Delamination Resistance and Healing Performance of 3D Composites with Hybrid Z-Fibre Reinforcement*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2019**, 120, 21 – 32.
- [66] Ladani, R.B.; Wang, C.H.; Mouritz, A.P. “*Delamination Fatigue Resistant Three-Dimensional Textile Self-Healing Composites*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2019**, 127, 105626.
- [67] Wang, C.H.; Sidhu, K.; Yang, T.; Zhang, J.; Shanks, R. “*Interlayer Self-Healing and Toughening of Carbon Fibre/Epoxy Composites Using Copolymer Films*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2012**, 43, 512 – 518.
- [68] Hargou, K.; Pingkarawat, K.; Mouritz, A.P.; Wang, C.H. “*Ultrasonic Activation of Mendable Polymer for Self-Healing Carbon-Epoxy Laminates*”. Compos. B Eng. **2013**, 45, 1031 – 1039.
- [69] Pingkarawat, K.; Wang, C.H.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Mechanical Properties of Mendable Composites Containing Self-Healing Thermoplastic Agents*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2014**, 65, 10 – 18.
- [70] Azevedo, A.; Fernandez, F.; Fábio, S.; Ferreira, E.P.C.; Daniel, J.; Melo, D.; Cysne, A.P. “*Addition of Poly (Ethylene-Co-Methacrylic Acid) (EMAA) as Self-Healing Agent to Carbon-Epoxy Composites*” Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2020**, 137, 106016.
- [71] Shanmugam, L.; Naebe, M.; Kim, J.; Varley, R.J.; Yang, J. “*Recovery of Mode I Self-Healing Interlaminar Fracture Toughness of Fiber Metal Laminate by Modified Double Cantilever Beam Test*”. Compos. Commun. **2019**, 16, 25 – 29.
- [72] Loh, T.W.; Ladani, R.B.; Orifici, A.; Kandare, E. “*Ultra-Tough and in-Situ Repairable Carbon/Epoxy Composite with EMAA*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2021**, 143, 106206.

Capítulo 1: Introducción

- [73] Hayes, S.A.; Zhang, W.; Branthwaite, M.; Jones, F.R. “*Self-Healing of Damage in Fibre-Reinforced Polymer-Matrix Composites*”. J. R. Soc. Interface **2007**, 4(13), 381–387.
- [74] Paolillo, S.; Bose, R.K.; Santana, M.H.; Grande, A.M. “*Intrinsic Self-Healing Epoxies in Polymer Matrix Composites (PMCs) for Aerospace Applications*”. Polymers **2021**, 13(2), 201.
- [75] Luterbacher, R.; Trask, R.S.; Bond, I.P. “*Static and Fatigue Tensile Properties of Cross-Ply Laminates Containing Vascules for Self-Healing Applications*”. Smart Mater. Struct. **2015**, 25, 015003.
- [76] Naga Kumar, C.; Prabhakar, M.N.; Song, J. “*Result of Vascular Tube Design on the Curative and Mechanical Performance of Modified Carbon Fibers/Hybrid Resin Self-Healing Composites*”. Polym. Compos. **2020**, 41(5), 1913– 1924
- [77] Kalista, S.J.; Pflug, J.R.; Varley, R.J. “*Effect of Ionic Content on Ballistic Self-Healing in EMAA Copolymers and Ionomers*”. Polym. Chem. **2013**, 4, 4910 – 4926.
- [78] Kalista, S.J.; Ward, T.C. “*Thermal Characteristics of the Self-Healing Response in Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Copolymers*”. J. R. Soc. Interface **2007**, 4, 405 – 411.
- [79] Adli, A.; Shelesh-Nezhad, K.; Khoshnavan Azar, M.; Mohammadi-Aghdam, M. “*The Effect of Vascular Self-Healing Pattern on Mechanical Behaviour and Healing Performance of Epoxy/Glass Composite*”. Plast. Rubber Compos. **2020**, 49(2), 79–90.
- [80] Polydoropoulou, P.; Katsiropoulos, C.V.; Loukopoulos, A.; Pantelakis, S. “*Mechanical Behavior of Aeronautical Composites Containing Self-Healing Microcapsules*”. Int. J. Struct. Integr. **2018**, 9(6), 753 – 767.
- [81] Afonso, E.; Tiemblo, P. “*La Perfilometría Óptica Como Técnica de Caracterización Topográfica No Destructiva y Sin Contacto*”. Revista de Plásticos Modernos **2020**, 120(758), 5 – 12.

- [82] Peñas-Caballero, M.; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M.A. “*Measuring Self-Healing in Epoxy Matrices: The Need for Standard Conditions*”. *React. Funct. Polym.* **2021**, *161*, 104847.
- [83] Zhu, Y.; Ji, X.; Zhi, M.; Qiu, M.; Ye, X.J.; Rong, M.Z.; Zhang, M.Q. “*Self-Healing Glass Fiber/Epoxy Composites with Polypropylene Tubes Containing Self-Pressurized Epoxy and Mercaptan Healing Agents*”. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *135*, 146 – 152.

CAPÍTULO 2

Resinas Epoxi

Autorreparables

..

El objetivo del **Capítulo 2** es desarrollar resinas epoxi con capacidad de autorreparación que, posteriormente, puedan ser utilizadas en la preparación de materiales compuestos con fibra de carbono; que se abordará en el **Capítulo 3**. Este objetivo es ambicioso ya que las resinas epoxi son un sistema complejo, formado por una red tridimensional altamente entrecruzada con baja movilidad, que dificulta la accesibilidad y difusión de los agentes de reparación.

Para alcanzar este objetivo, se ha desarrollado un método sencillo y escalable basado en mezclas poliméricas siguiendo dos estrategias:

- 1) Incorporación de polímeros termoplásticos, como el poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) y poli(metil metacrilato) (PMMA).
- 2) Incorporación de un polímero superabsorbente (SAP), la poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sal de potasio.

En primer lugar, se demostró que las resinas epoxi presentaban por sí solas, capacidad autorreparadora. Al elevar la temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea, la resina es capaz de reparar pequeños daños superficiales. Este hecho no se tiene en cuenta en los trabajos publicados en la literatura, y es muy importante para evaluar la eficiencia de reparación real de un sistema epoxi. Por ello, fue necesario evaluar la reparación de los sistemas tras un fallo catastrófico, es decir, tras una rotura completa del material. En estas condiciones, la resina por sí sola no es capaz de autorrepararse.

Al incorporar el EMAA se obtuvieron eficiencias de hasta un 50 % de reparación y, aunque, con el PMMA no fue posible cuantificar la autorreparación, si se pudo demostrar cualitativamente. Por otro lado, con el polímero superabsorbente se desarrollaron recubrimientos autorreparables que evitan la corrosión de la superficie.

2.1. Parte experimental

2.1.1. Materiales

Se utilizó una resina epoxi de diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF 50 – 80 %), diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA 10 – 40 %) y 1,6 hexanodiol diglicidil éter, Resoltech 1050, y un agente de curado amínico, basado en una mezcla de polioxialcano amina, aminoetilpiperazina y dietiltriamina, Resoltech 1053S (Figura 2.1), con una relación resina:endurecedor de 100:35. Se eligió este sistema por su baja viscosidad (251 mPa·s a 23 °C) y alto tiempo de gel (14 h a 23 °C), lo que facilita la impregnación de las fibras mediante laminación manual, la infusión o inyección de piezas grandes.

Para el estudio de la capacidad autorreparadora de la resina epoxi, se utilizaron otros dos sistemas epoxi. La resina denominada B está basada en una bisfenol-A-(epiclorhidrina), MGS RIMR 135 y 1,6-bis(2,3-epoxipropoxi) hexano, MGS RIMH 134 y RIMH 137, como endurecedor. La relación óptima de resina:endurecedor es de 100:30 y la relación en peso de los endurecedores RIMH 134:RIMH 137 es de 20:80. El otro sistema, denominado resina C, es una resina epoxi de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Araldite® XB 5940, y un agente de curado anhídrido, Aradur® HY 5914. La relación resina:endurecedor es de 100:80.

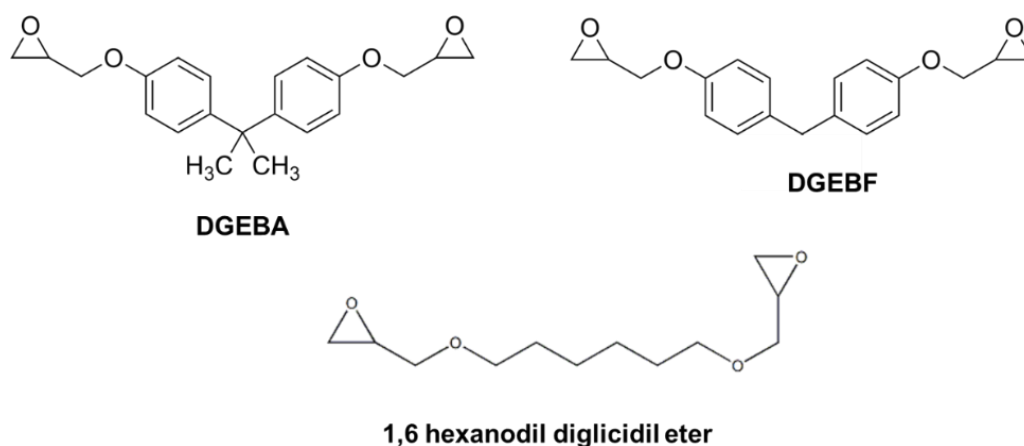


Figura 2.1 Componentes principales de la resina epoxi Resoltech 1050/1053S.

Como agentes de reparación se utilizaron dos polímeros termoplásticos, el poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) y el poli(metil metacrilato) (PMMA), y un polímero superabsorbente, la poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sal de potasio (SAP). Además, en el caso del PMMA se incorporó un catalizador (ZnAc_2 – *Sigma Aldrich*) para favorecer las posibles reacciones de transesterificación entre la resina y el termoplástico. En la Tabla 2.1 se muestran sus fórmulas químicas y las referencias.

Tabla 2.1 Agentes de reparación.

Polímero	Estructura	Casa comercial
Poli(etileno-co-ácido metacrílico) EMAA		<i>Sigma Aldrich</i>
Poli(metil metacrilato) PMMA		<i>Altuglas</i>
Poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sal de potasio (SAP)	$\text{R} = \text{H} \text{ o } \text{K}$	<i>Sigma Aldrich</i>

2.1.2. Preparación de los sistemas epoxi – agente de reparación

Para facilitar el mezclado de la matriz termoplástica con la resina epoxi, se molió previamente la granza con un criomolino (*Retsch*) que se enfría constantemente con nitrógeno líquido. Se utilizó un protocolo ya estudiado en el grupo de investigación, basado en 18 ciclos de 3 min, cada uno con 2 min de molienda y 1 min de enfriamiento. En estas condiciones, se obtuvieron polímeros en forma de polvo con tamaños de partícula de 50 – 200 μm .

Las mezclas se prepararon en un vaso de precipitados, donde se añadió la resina epoxi, el endurecedor y el polímero (y el catalizador en el caso del PMMA), manteniéndose en constante agitación magnética durante 15 min a temperatura ambiente. Seguidamente, la mezcla se introdujo en un desecador termostático a vacío (*Vacuo-Temp J.P. Selecta*) durante 15 min a temperatura ambiente, para eliminar el aire atrapado. La mezcla se vertió con cuidado sobre un molde, eliminando las burbujas superficiales con ayuda de un soplete. A continuación, el molde se metió en una estufa (*J.P. Selecta Digitronic*) para curar la resina epoxi (Figura 2.2). El ciclo de curado fue de 60 °C durante 16 h para el sistema epoxi – EMAA, y de 80 °C durante 3 h, para el sistema epoxi – PMMA. La concentración del EMAA fue de un 10 y un 15 % en peso, mientras que para el PMMA se usó un 10 y 20 % en peso.



Figura 2.2 Metodología de preparación de las mezclas resina – polímero.

Se han utilizado dos tipos de moldes, metálicos y de silicona (Figura 2.3) en función de la geometría de las piezas que se querían obtener. Los moldes metálicos permiten obtener probetas con menores imperfecciones, y se pueden usar de manera indefinida, mientras que los moldes de silicona, al fabricarlos en el grupo de investigación, permiten adaptar fácilmente las dimensiones y geometrías necesarias, pero no se pueden usar de manera indefinida.

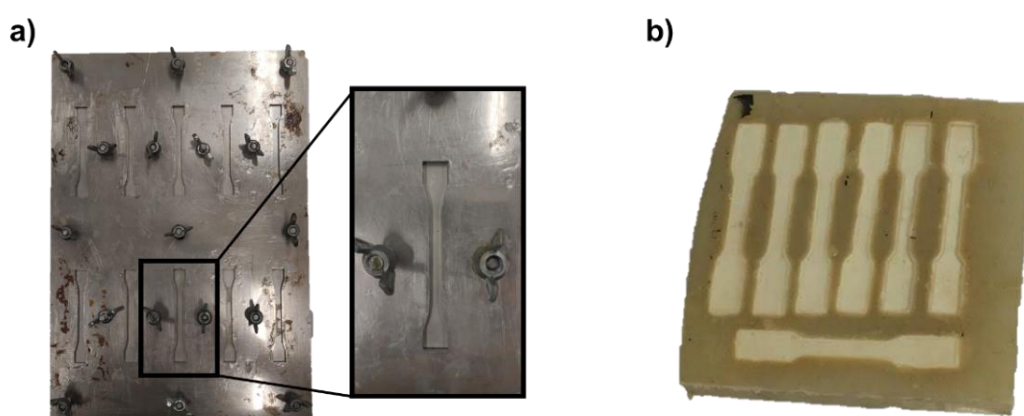


Figura 2.3 Ejemplo de un a) molde metálico y un b) molde de silicona para probetas tipo halterio.

En el caso del PMMA se utilizó un procedimiento adicional para incorporar el polímero, basado en la polimerización *in-situ* del mismo, como se muestra en la

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

Figura 2.4. Para ello, se añadió el monómero de metil metacrilato (MMA) (*Thermo Scientific*) mezclado con el peróxido de benzoilo, *Perkadox GB-50X* al 3 % en peso, como iniciador, a la resina epoxi con el endurecedor y el catalizador (ZnAc_2), por agitación magnética durante 15 min a temperatura ambiente. La mezcla se desgasificó siguiendo las metodologías previamente descritas, se vertió en los moldes y se llevaron a la estufa donde, de manera simultánea, ocurre la reacción de polimerización del PMMA y la reacción de curado de la resina epoxi. En este caso, para evitar la evaporación del monómero, se curaron las muestras a 70 °C durante 2 h seguido de un postcurado a 80 °C durante 2 h.

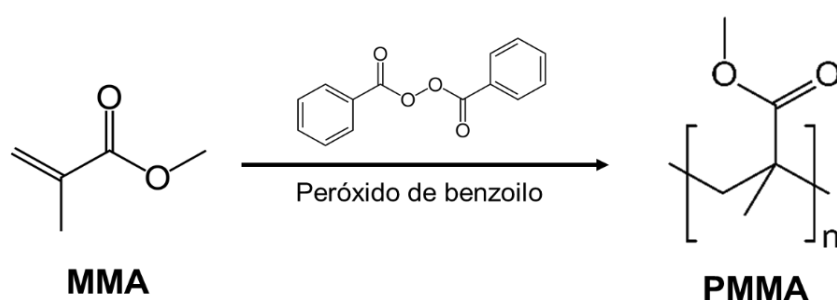


Figura 2.4 Reacción de polimerización del PMMA.

Por último, el SAP se incorporó a la resina epoxi por agitación magnética durante 15 min y se aplicó un curado de 80 °C durante 3 h. Se trabajó tanto desde el SAP comercial en forma de granza como desde el SAP molido, y las concentraciones usadas en ambos casos fueron del 10 % en peso. El polímero se secó (100 °C) durante toda la noche para asegurar la eliminación del agua ambiental. Con este sistema, se fabricaron recubrimientos sobre acero y películas con espesores de 0.22 ± 0.02 mm.

2.1.3. Caracterización

La caracterización morfológica y el grado de dispersión de los polímeros en la resina epoxi se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), usando un equipo *Philips XL30 ESEM* a 25 kV con filamento de tungsteno. Las

muestras se metalizaron previamente con una capa de oro/paladio con el equipo Sputter coater *Polaron SC7640*.

Los espectros IR se tomaron en un espectrómetro *Perkin Elmer Spectrum Two* de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente. Las muestras, atendiendo a las necesidades, se midieron en modo de reflectancia total atenuada (ATR) o en modo de transmisión.

Los espectros Raman se realizaron en un espectrómetro *Renishaw 2000*. La muestra se midió con un láser de argón a 514.5 nm en la zona visible, con un filtro tipo EDGE. Para el mapeo de las muestras se usaron las técnicas de Raman-Superficie y Raman-Cross, que permiten obtener espectros sobre diferentes puntos de una misma muestra.

Se realizaron ensayos de resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN ^{13}C) en un espectrómetro Avance TM 400WB, *Bruker*, dotado de un imán superconductor de boca ancha (89 mm) que opera a 9.4 T. Las muestras se molieron siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

Los estudios de viscosidad se llevaron a cabo en un viscosímetro *Brookfield HA Ametek* modelo DVNext a una velocidad de 50 – 250 rpm a 23 °C. La velocidad del torque se adaptó en función de la viscosidad de la muestra para obtener un torque de 50 – 70 %. Se pesaron 7 g de las mezclas y se realizaron las medidas bajo la normativa *UNE-EN ISO 2555:2018*.

La estabilidad térmica de los materiales se estudió por termogravimetría, usando un equipo de *TA Instruments* modelo TA-Q500. Las muestras (~5 mg) se calentaron desde temperatura ambiente hasta 800 °C en atmósfera inerte (N_2), con un flujo de gas de 90 ml/min a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las transiciones térmicas, temperaturas de fusión y transiciones vítreas se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido, *Netzsch* modelo DSC-214, en condiciones dinámicas e isotermas, bajo un flujo de N_2 de 2 ml/min. Las medidas dinámicas se realizaron desde temperatura ambiente hasta un máximo de 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, siguiendo un ciclo de calentamiento, enfriamiento, y calentamiento. El punto medio de la transición se tomó como valor de la temperatura de transición vítrea. La precisión de la determinación fue de ± 1 °C en cada caso.

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

Se realizaron ensayos de flexión a tres puntas y de tracción en un dinamómetro *Instron* modelo 2204, con una célula de carga de 1 kN, según las normas ASTM D 790-03 y ASTM D 630-10, respectivamente. Los ensayos a flexión se realizaron a una velocidad de 2 mm/min, utilizando probetas de geometría rectangular de 40×5 mm y 2 mm de espesor, con una distancia entre soportes de 32 mm (Figura 2.5 a). Para los ensayos a tracción, se utilizó una velocidad de 1 mm/min, con una distancia entre mordazas de 35 mm, utilizando probetas tipo halterio, como las que se muestran en la Figura 2.5 b.

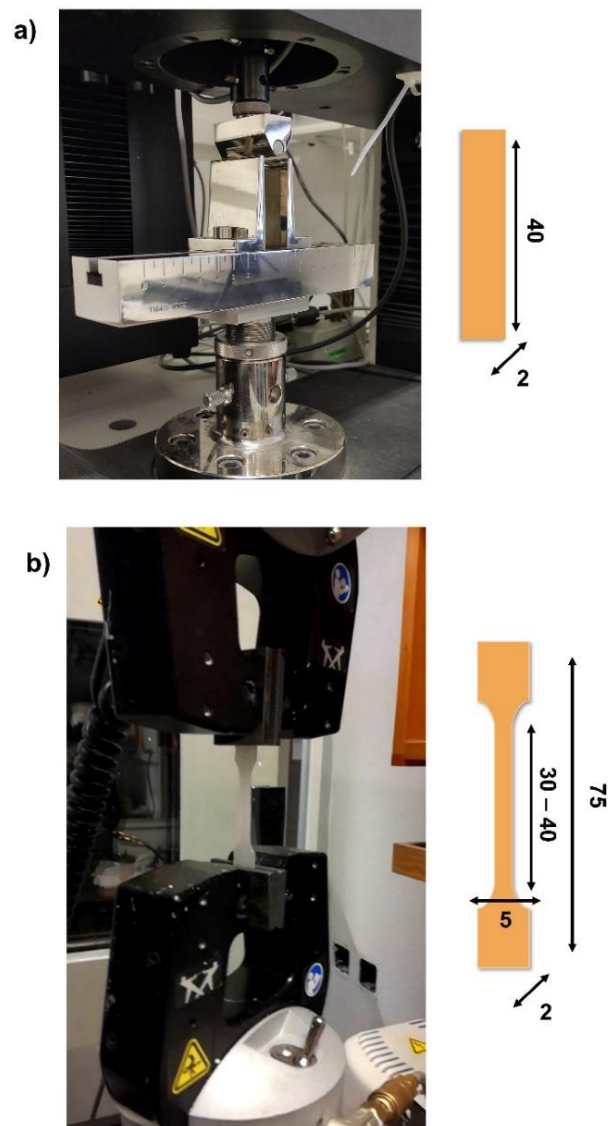


Figura 2.5 a) Ensayo a flexión en tres puntas y b) ensayo a tracción (dimensiones en mm).

La absorción del agua en las muestras resina epoxi - SAP se realizó evaluando la morfología de las gotas de agua mediante un tensiómetro óptico, *Attension Theta* con agua de grado Mili-Q. Se usó el método de la gota sésil y se realizaron medidas cada 2 s durante 300 s con un volumen de gota de 5 μ l.

El perfilómetro óptico permitió estudiar la capacidad de autorreparación en grietas superficiales, monitorizando la grieta antes y después del protocolo de reparación. Se utilizó un perfilómetro óptico modelo Zeta-20 y las imágenes se tomaron a 5x (2655 $\times$ 1992 μ m) y a 20x (668 $\times$ 500 μ m) y se trataron mediante el programa ProfilmOnline. Además, se monitorizó *in-situ* la evolución de la grieta en la resina epoxi mediante un equipo SEM Quanta 250, que permitió calentar la muestra hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Para determinar los tamaños de partícula, de manera complementaria al SEM, se usó un analizador de distribución de tamaños de partículas por difracción láser (Beckman Coulter LS 200 series). Para ello, el polvo ($\sim$ 0.05 g) de los termoplásticos (EMAA y PMMA) se dispersó en una disolución (0.2 ml) de agua/etanol 70/30. La suspensión se sonicó en un baño de ultrasonidos (Elmasonic Easy - Elma Schmidbauer GmbH) y, seguidamente, se midieron las muestras durante mediciones ópticas de 60 s.

El estudio del comportamiento *in-situ* de la corrosión se realizó en colaboración con el grupo Electroquímica y Corrosión (ECORR) del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El análisis de la corrosión se llevó a cabo realizando medidas a escala macro, micro y submicro. Las medidas en la macroescala se realizaron en una jaula de Faraday, con el electrolito en reposo, utilizando un potencióstato/galvanostato (*PGSTAT4000*) acoplado a un analizador de respuesta en frecuencia (FRA). Se aplicó una amplitud de CA de 10 mV a un potencial de circuito abierto en un rango de frecuencias de 100 kHz a 5 mHz con una tasa de adquisición de 10 puntos por década. Se utilizó una celda de tres electrodos formada por: un electrodo de referencia de Ag/AgCl (+198 mV frente a SHE), una malla de platino como contraelectrodo y la muestra estudiada como electrodo de trabajo (área de trabajo de 1.1 cm²). Se eligió como medio corrosivo una solución 3 % en peso de NaCl y las mediciones EIS se realizaron al menos por triplicado en la superficie de cada muestra para garantizar la reproducibilidad.

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

Los resultados se analizaron ajustando los datos con dos circuitos equivalentes diferentes con el software ZView [1]. El modelo de Circuito Eléctrico Equivalente (EEC) generalmente se utiliza para el estudio de las películas poliméricas en las primeras etapas de exposición, en la que no se da reacción de corrosión bajo el polímero y se observa una única constante de tiempo.

Las medidas en la microescala se realizaron utilizando:

- i) Sistema de minicélulas (*MCS, Ibendorf & Co.*), una técnica microcapilar, en la que sólo se exponen pequeñas áreas al electrolito utilizando una célula electroquímica microcapilar con un diámetro interior de 700 μm . Se usaron las mismas condiciones descritas previamente.
- ii) Espectroscopia de impedancia electroquímica localizada (LEIS), una técnica de barrido en la que toda la superficie de la muestra está en contacto con el electrolito. Permite realizar un mapeo de la actividad electroquímica de una superficie a una frecuencia fija, durante largos tiempos de exposición. Esta técnica es adecuada para caracterizar a microescala las propiedades barreras [2] y el efecto de autorreparación de los recubrimientos.

2.1.4. Evaluación de la autorreparación

El estudio de la eficiencia de reparación se puede abordar desde tres instancias: la recuperación de un fallo superficial, un fallo cuasi catastrófico y un fallo catastrófico. El primero de ellos hace referencia a daños como grietas, fisuras o arañazos superficiales. Los fallos cuasi catastróficos y catastróficos afectan a las propiedades mecánicas del material, como son roturas o daños en la macroescala. En este trabajo, se ha estudiado la recuperación de los materiales tanto a nivel superficial como tras la rotura total. Se han seguido los protocolos que se describen a continuación, estudiando la eficiencia con la siguiente ecuación

$$\eta = \frac{Q^{\text{Reparada}}}{Q^{\text{Virgen}}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde Q es la propiedad estudiada.

a. Daño superficial

El protocolo para evaluar la autorreparación tras un daño superficial fue el siguiente:

1. Se realizaba un corte sobre la superficie con un bisturí.
2. Se evaluaba las dimensiones de la grieta con un perfilómetro óptico.
3. Se aplicaba el protocolo de reparación correspondiente.
4. Se evaluaba la eficiencia de autorreparación de la grieta por perfilometría, tomando las dimensiones de la grieta como la propiedad evaluada.

La eficiencia de la reparación en las muestras resina epoxi – SAP se midió, de forma cualitativa, a través del proceso de corrosión ya que la presencia de agua cierra temporalmente la grieta.

b. Daño catastrófico

El protocolo para evaluar un daño catastrófico en las muestras de estudio fue el siguiente:

1. Se realizaba el ensayo a tracción (siguiendo las condiciones previamente indicadas) hasta la rotura del material.
2. Las piezas completamente fracturadas se colocaban en un molde metálico rectangular para favorecer el contacto (Figura 2.6). Este molde se colocaba entre dos placas metálicas y se depositaba un peso sobre la superficie. Esto se hace para evitar que las muestras se puedan mover o desplazar.
3. Se aplicaba el protocolo de reparación, 150 °C durante 2 h.
4. Las muestras se dejaban enfriar a temperatura ambiente, y se volvían a ensayar. Se tomó el valor de resistencia máxima para el cálculo de la eficiencia de reparación.

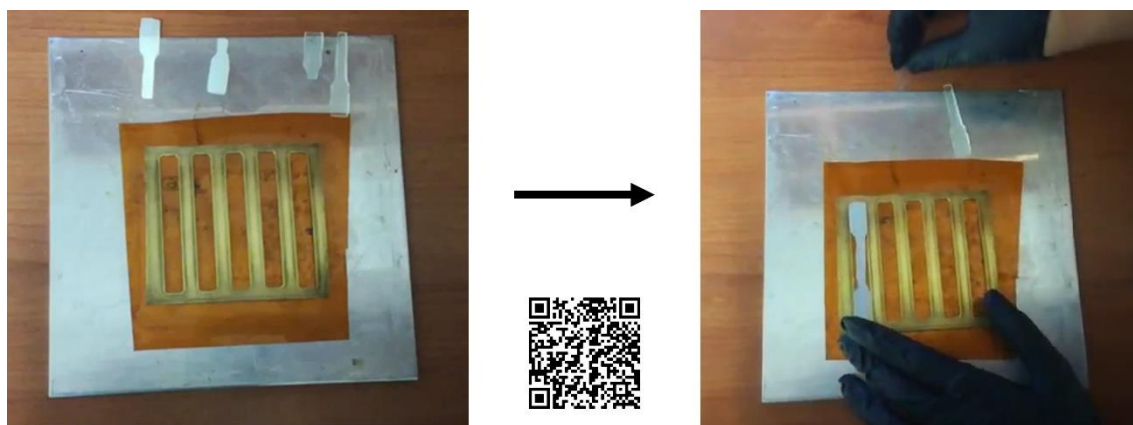


Figura 2.6 Moldes metálicos usados para colocar las probetas y favorecer el contacto entre las superficies. En el código QR se muestra un video de la colocación de las probetas en los moldes metálicos.

En la siguiente tabla se recogen las condiciones para la reparación, así como el tipo de daño por el que se han evaluado los diferentes sistemas. En el caso de los sistemas con termoplásticos se incluye un intervalo de tiempos ya que se estudiaron diferentes protocolos.

Tabla 2.2 Protocolos de autorreparación y tipo de daño usado para los materiales estudiados.

Material	Protocolo Autorreparación	Tipo de daño
Resina epoxi	150 °C - 30 min	Superficial
Resina epoxi – EMAA	150 °C - 60 – 120 min	Catastrófico
Resina epoxi – PMMA (ZnAc ₂)	150 °C - 60 – 120 min	Catastrófico
Resina epoxi – SAP	Agua	Superficial

2.2. Capacidad autorreparadora intrínseca de la resina

La mayoría de los trabajos reportados en la literatura no tienen en cuenta la capacidad de autorreparación intrínseca que presenta la resina epoxi. Outwater y col. [3] fueron los primeros en observar que, al elevar la temperatura, por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), la energía de fractura de la resina epoxi se recuperaba completamente. Concluyeron que este fenómeno se debía a movimientos microbrownianos, donde el flujo local permitía la reparación en la superficie de la grieta. Posteriormente, Rahmathullah y col. [4] observaron un fenómeno similar al analizar la reparación de una grieta en una resina epoxi curada con aminas. Al someter las muestras a una ligera presión y una temperatura por encima de la T_g , conseguían reorganizar la superficie y maximizar el contacto entre las interfases polímero-polímero. Al enfriar el material, se producía un entrelazamiento mecánico permanente, responsable de la recuperación de la resistencia del material. Los autores llegaron a la conclusión que la topografía de las superficies fracturadas facilitaba el entrelazamiento mecánico y el mecanismo de reparación, ya que esta fenomenología no se observó en grietas con superficies lisas.

En este estudio se ha demostrado que la reparación de pequeñas grietas superficiales en resinas epoxi, completamente entrecruzadas, se debe tanto a procesos físicos, la difusión microbrowniana de las cadenas poliméricas por encima de la T_g [3,4], como químicos, mediante la formación de enlaces de hidrógeno reversibles durante la reacción de curado [5].

Se analizaron tres resinas cuyas principales características se indican en la Tabla 2.3. La resina A es la principal de este trabajo, y la B y C son complementarias para este estudio. Se evaluó la capacidad de autorreparación siguiendo el protocolo de “daño superficial” explicado en el apartado 2.1.4 y aplicando el mismo protocolo de curado que se usará para las mezclas con termoplástico, 150 °C durante 2 h.

Tabla 2.3 Principales características de las resinas epoxi utilizadas.

Resina	Relación resina:endurecedor	Ciclo de curado	
		curado	postcurado
Resina A	100:35	60 °C – 16 h	–
Resina B	100:30	80 °C – 2 h	130 °C – 1.5 h
Resina C	100:80	80 °C – 4 h	140 °C – 8 h

La Figura 2.7 muestra la topografía de la superficie y los perfiles de la grieta, antes y después del protocolo de reparación. Las tres resinas, independientemente de su naturaleza química, muestran una excelente recuperación. La resina A presenta una grieta inicial de 288 μm de ancho y 114 μm de profundidad. Tras el tratamiento térmico, la grieta se reduce a 21 μm de ancho y 15 μm de profundidad. Esto supone un 93 % y 84 % de eficiencia de reparación para cada una de las dimensiones estudiadas. De igual manera, las resinas B y C mostraron una recuperación del 95 % y 80 % para el ancho, y del 97 % y 87 % para la profundidad de la grieta, respectivamente. .

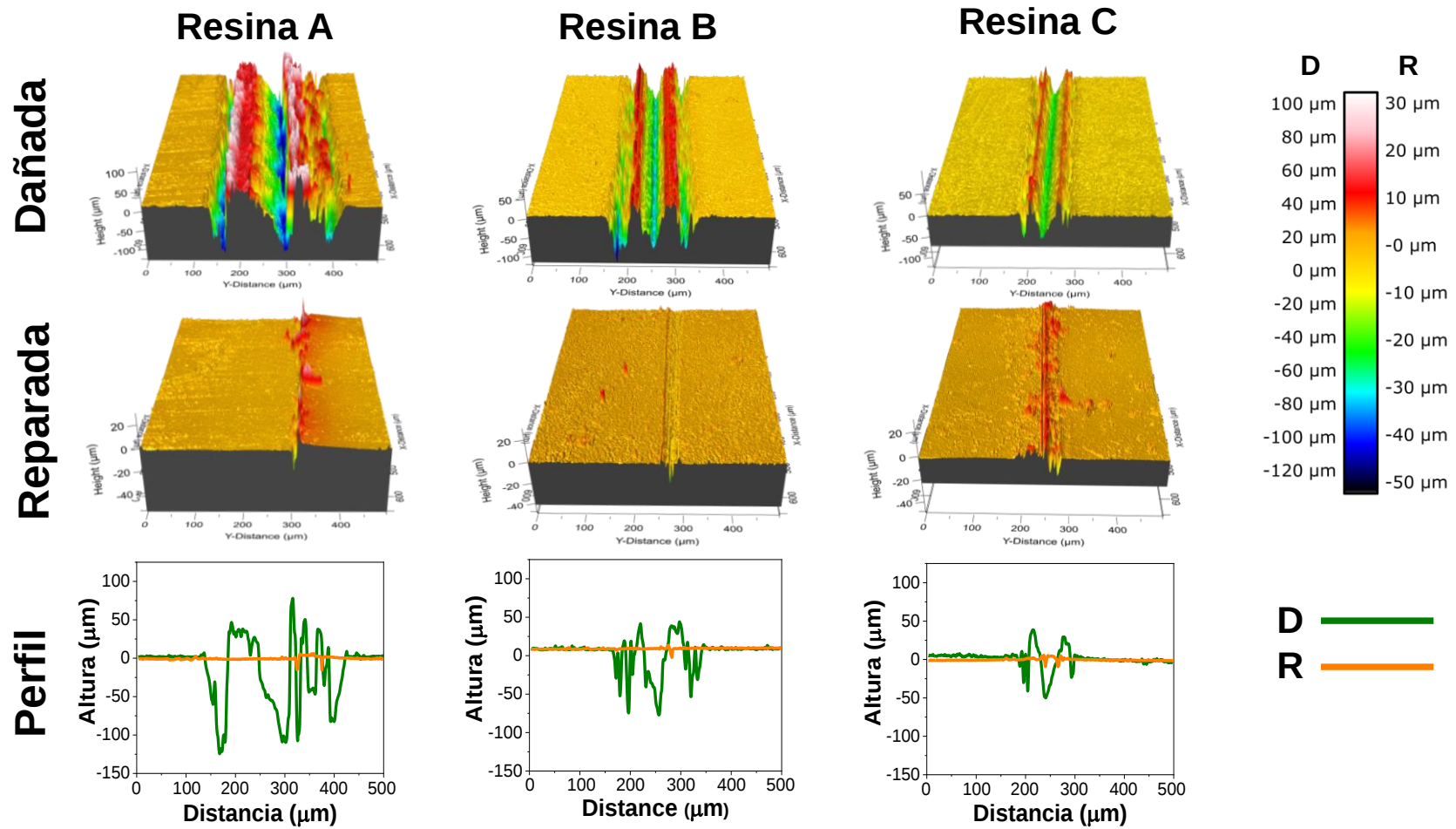


Figura 2.7 Imágenes de perfilometría óptica de las resinas dañadas (arriba) y reparadas (medio) y perfiles de la grieta (abajo) (Imágenes a 20x).

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

Los mecanismos de reparación se asocian normalmente a la movilidad de las cadenas, pero las resinas termoestables forman una red tridimensional altamente entrecruzada con baja movilidad. Una posible explicación podría ser la formación de interacciones químicas con los grupos epóxidos que no han reaccionado durante el curado de la resina, lo que implicaría que la resina no estaría completamente curada. Para estudiar esta posibilidad, se analizó el curado por calorimetría diferencial de barrido, realizando un ensayo isoterma, en las mismas condiciones del curado, seguido de un ensayo dinámico (Figura 2.8). El termograma isoterma (negro) presenta el pico exotérmico característico del proceso de curado. Este pico no aparece en el barrido dinámico (verde), únicamente un cambio de pendiente asociado a la T_g . Por lo tanto, se puede asegurar la ausencia de grupos epóxido sin reaccionar y su completa conversión durante la reacción de curado para las tres resinas estudiadas.

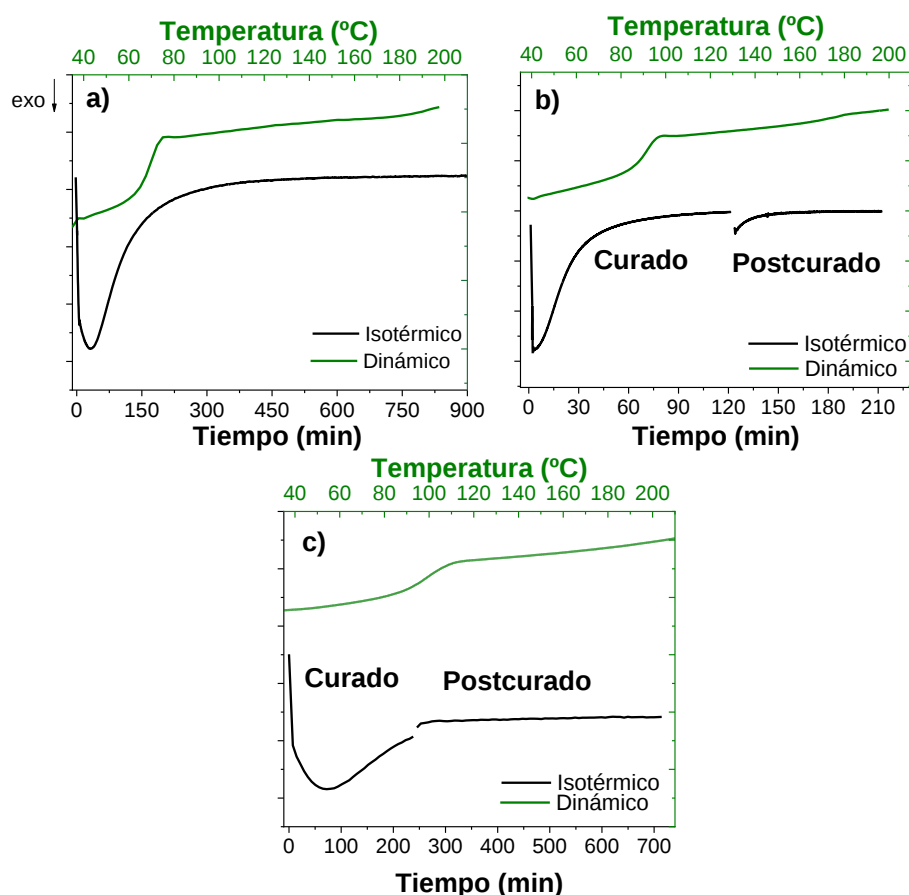


Figura 2.8 Termogramas de DSC en condiciones isotérmicas (negro) y dinámicas (verde) de a) resina A, b) resina B y c) resina C.

Para explicar el fenómeno de la autorreparación intrínseca se analizó en detalle la resina A, realizándose ensayos de flexión en muestras con y sin grieta. Se observó la recuperación de las propiedades mecánicas tras un daño superficial con una ligera reducción de la resistencia máxima (Figura 2.9). La muestra sin grieta también se sometió al tratamiento térmico para comparar muestras con el mismo historial térmico.

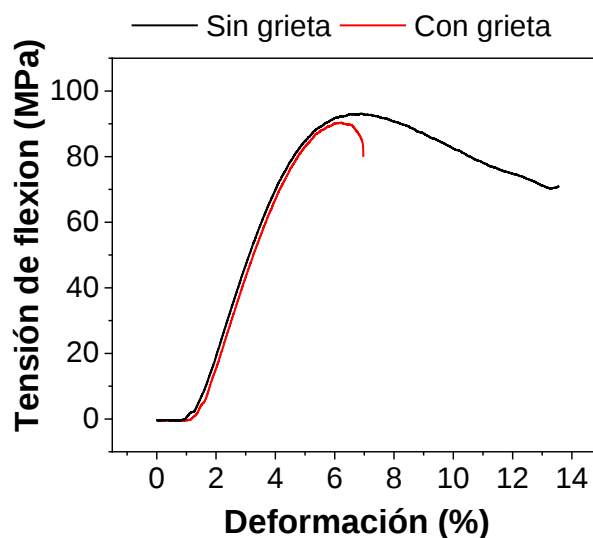


Figura 2.9 Curva tensión de flexión – deformación de las muestras sin y con grieta tratadas térmicamente.

A continuación, se estudió *in-situ* la evolución de la grieta superficial con la temperatura, mediante SEM (Figura 2.10). Inicialmente, la resina presentaba una grieta de 50 μm de ancho en el medio y 22 μm en los extremos, la cual se redujo a 5 – 15 μm al tratar la muestra a 60 $^{\circ}\text{C}$. A medida que aumentaba la temperatura, la grieta prácticamente desaparecía, observándose una pequeña cicatriz de un ancho constante de 5 μm a los 80 $^{\circ}\text{C}$. Las microfotografías claramente demostraban que la capacidad inherente de las resinas epoxi, de reparar pequeñas fracturas en la superficie, comenzaba al calentar la resina por encima de su T_g y se completaba alrededor de 20 $^{\circ}\text{C}$ por encima de ésta.

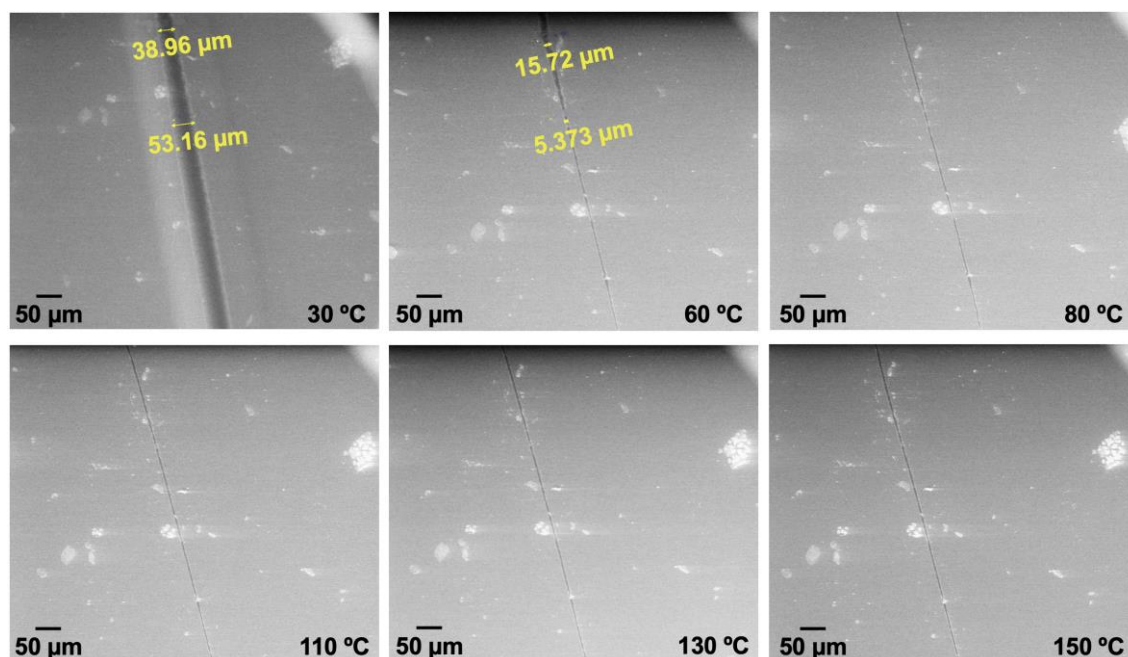


Figura 2.10 Evolución de la grieta en la resina A con la temperatura por SEM.

El mecanismo de reparación de las resinas epoxi se asociaba sólo a fenómenos físicos, tanto movimientos micro-brownianos [3], como entrelazamientos mecánicos [4]. Sin embargo, en esta tesis se propone que el mecanismo de reparación es una combinación de estos fenómenos físicos y uno químico, debido a la formación de enlaces de hidrógeno durante la reacción de curado. Para ello, se analizó la estructura química mediante espectroscopía infrarroja de la resina sin curar, tras el proceso de curado, y tras el proceso de reparación (Figura 2.11). Al comparar una muestra sin curar con una muestra curada, se observó la desaparición de las bandas asociadas a los grupos epoxi y aminas primarias, 913 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , y la formación de una banda ancha a 3406 cm^{-1} (Figura 2.11 b), correspondiente a la formación de grupos hidroxilo por la apertura del anillo oxirano. Por otro lado, el espectro de una muestra reparada 5 veces no presentaba variaciones significativas en las bandas IR, por lo que se deduce que el proceso de autorreparación no origina reacciones secundarias.

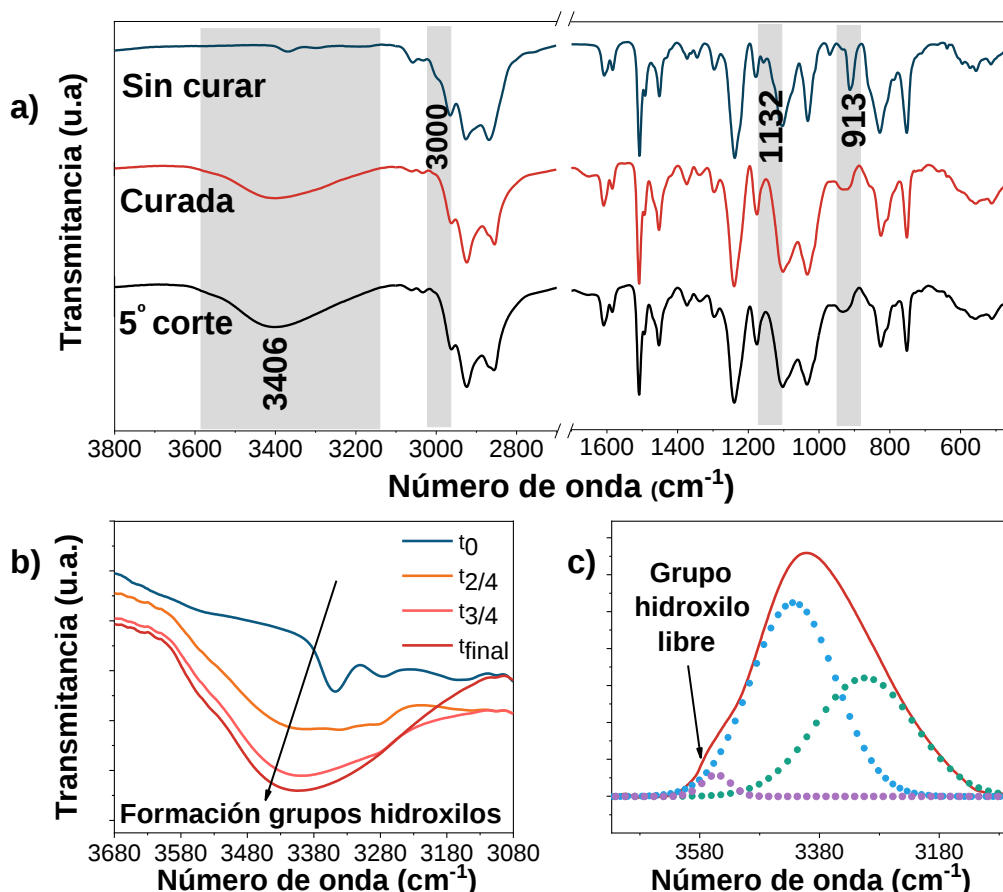


Figura 2.11 Variación del espectro de FTIR de una resina epoxi con la reacción de curado y con el proceso de autorreparación.

La Figura 2.11 c muestra la deconvolución de la banda de los grupos hidroxilo donde se observan tres contribuciones. Las de mayor área son debidas a los grupos hidroxilos intramoleculares ($\text{OH}\cdots\text{N}$) y ($\text{OH}\cdots\text{OH}$) e intermoleculares ($\text{OH}\cdots\text{OH}$), como reportaron Bellenger y col. [6] y Blanco y col. [7]. Mientras que la contribución de menor área, en la región de 3500 – 3600 cm^{-1} , se asocia con la presencia de grupos hidroxilos libres. Estos grupos permiten la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares ($-\text{OH}\cdots\text{OH}-$), que son reversibles y, como ya se ha reportado en la literatura, promueven procesos de autorreparación [8,9], como es en el caso de matrices elastoméricas [10–12]. En matrices epoxi, este fenómeno sólo se ha reportado en sistemas modificados mediante la adición de grupos funcionales que presentan enlaces de hidrógeno como la ureidopirimidinona (UPy) [13,14], MWCNTs funcionalizados con barbitúrico y timina [15,16], y grupos amida [17].

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

La Figura 2.12 muestra la repetibilidad del proceso al analizar hasta 5 ciclos de reparación de las muestras. Las grietas inicialmente tienen aproximadamente $263 \pm 23 \mu\text{m}$ de ancho y $110 \pm 17 \mu\text{m}$ de profundidad. Tras el proceso de reparación, las grietas se reducen a $30 \pm 8 \mu\text{m}$ de ancho y $14 \pm 17 \mu\text{m}$ de profundidad. Las eficiencias de autorreparación para los diferentes ciclos de daño – reparación fueron de media un 92 % y 85 % para el ancho y la profundidad, respectivamente.

Se puede concluir que la resina epoxi, independientemente de la naturaleza química y completamente entrecruzada, muestra una capacidad de autorreparación de casi el 100 % tras sufrir un daño superficial. Este proceso es debido a la concurrencia de tres factores: los movimientos microbrownianos [3,4], el entrelazamiento mecánico [18] y la presencia de enlaces de hidrógeno. Además, todos estos fenómenos son reversibles, lo cual justificaría la posibilidad de repetir el proceso de manera indefinida. Esta característica no se tiene en cuenta en la mayoría de los trabajos publicados en la literatura, lo que lleva a un análisis erróneo de la eficiencia de autorreparación de las resinas modificadas. Por lo tanto, la autorreparación de sistemas termoestables ha de realizarse mediante el análisis de la reparación de fracturas catastróficas.

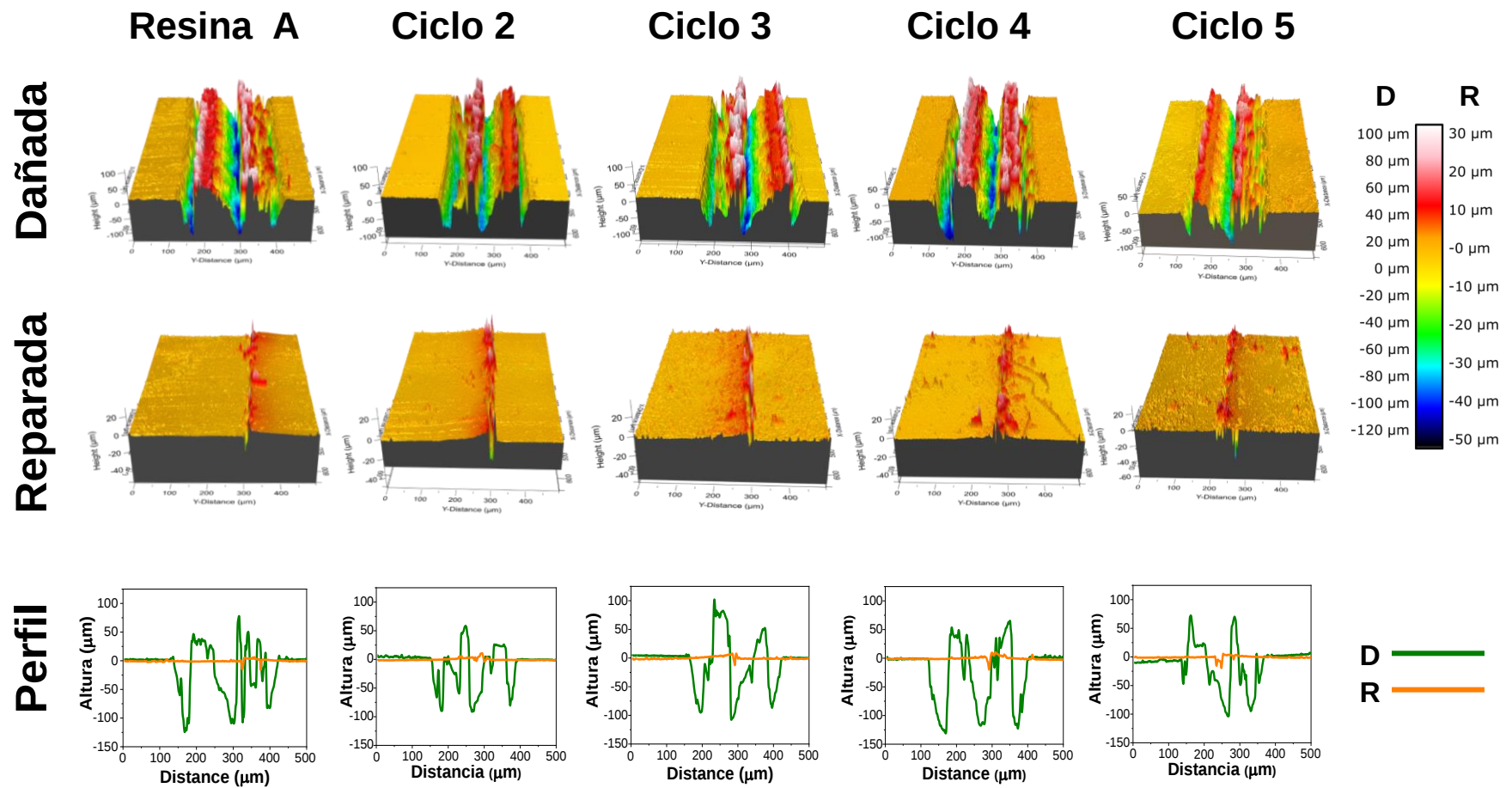


Figura 2.12 Imágenes de perfilometría óptica de las resinas dañadas (arriba) y reparadas (medio) y perfiles de la grieta (abajo) durante cinco ciclos de reparación (Imágenes a 20x).

2.3. Mezclas resina epoxi – polímeros termoplásticos

El uso de polímeros como agentes de reparación en resinas termoestables se ha extendido en la última década [19–29]. Algunos de los polímeros más usados han sido el poli(bisfenol A-co-epiclorhidrina) [28], poli(etileno-co-ácido metacrílico) [19,20,24,25] y la policaprolactona [26]. La gran ventaja de estos sistemas, basados en mezclas poliméricas, es que se usa la resina termoestable comercial sin ningún tipo de modificación previa, son fáciles de preparar y permiten múltiples ciclos de reparación. Es decir, es un método sencillo, económico y fácilmente escalable a nivel industrial. El mecanismo de reparación depende de la miscibilidad de las mezclas. En mezclas miscibles, el fenómeno de reparación ocurre por fenómenos físicos y químicos, mientras que, para mezclas inmiscibles, el mecanismo se debe al flujo y expansión de volumen del termoplástico al activarlo con calor [30].

En este estudio se han utilizado dos polímeros termoplásticos, poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) y poli(metil metacrilato) (PMMA), y un polímero superabsorbente como agentes de reparación de una resina epoxi. Se estudiará la eficiencia de reparación tras un fallo catastrófico con los polímeros termoplásticos, estudio que aún no se ha reportado para este tipo de sistemas, y superficial con el superabsorbente.

2.3.1. Mezclas resina epoxi – poli(etileno-co-ácido metacrílico)

En este apartado se muestran los resultados más relevantes en el estudio de la mezcla de resina epoxi y EMAA. Para ello se estudiaron tres tipos de sistemas, la resina epoxi en ausencia de EMAA (0 % en peso) y las mezclas con un 10 y 15 % en peso de EMAA.

En primer lugar, se estudió el tamaño del EMAA tras el proceso de criomolienda, mediante SEM y LS. La Figura 2.13 a – d muestra partículas irregulares, características de procesos de moliendo, formando agregados de hasta 100 μm . Las medidas mediante LS, realizadas en una suspensión, muestran una

distribución unimodal con sesgo negativo y con una moda ubicada en torno a 56 μm (Figura 2.13 e).

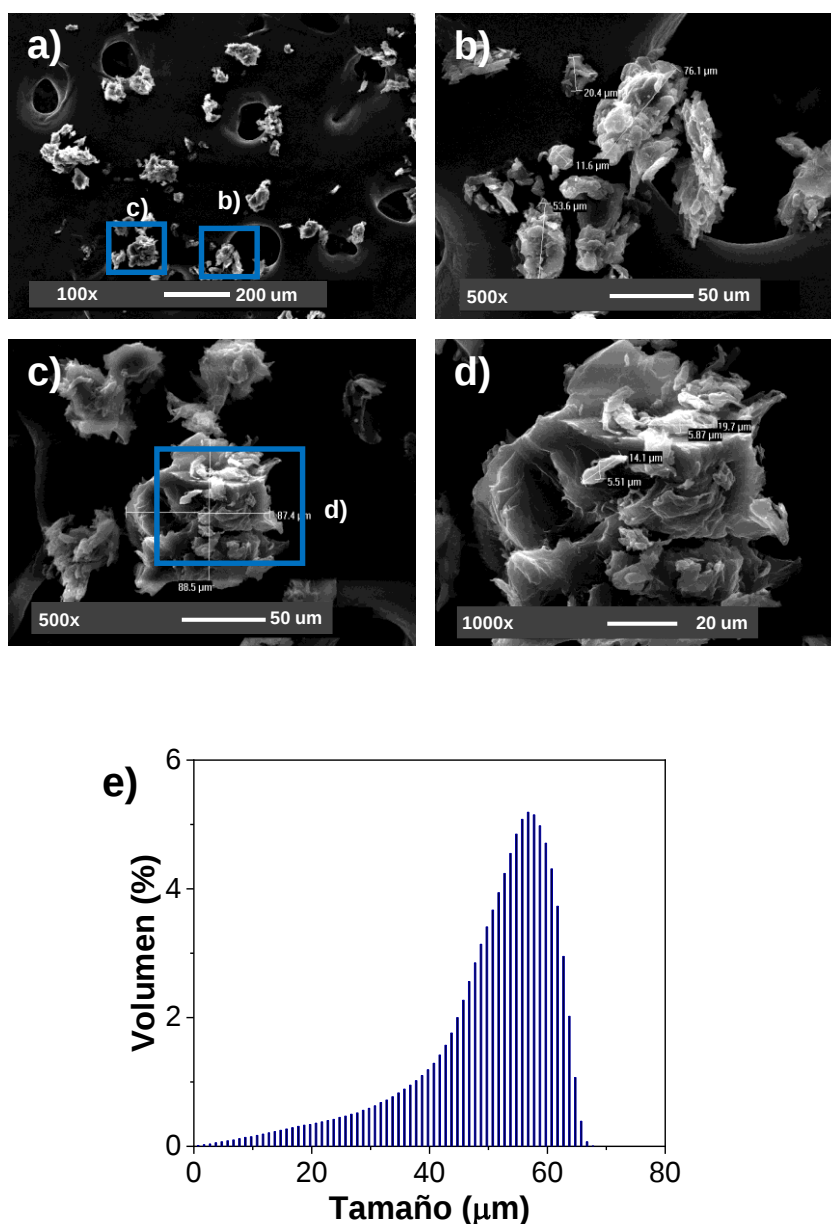


Figura 2.13 a-d) Imágenes de SEM de las partículas de EMAA a diferentes aumentos y e) curva de distribución de tamaños (μm) obtenida mediante LS.

a. Efecto del EMAA en la reacción de curado de la resina epoxi

Previo al estudio del curado se determinaron las viscosidades de las mezclas, como se muestra en la Tabla 2.4. Se observa una relación directa entre el contenido de EMAA y la viscosidad de la muestra. Este efecto es habitual en dispersiones homogéneas de partículas [24,29]. Por ello, se decidió no

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

incorporar más del 15 % en peso de EMAA para evitar un mayor incremento de la viscosidad.

Tabla 2.4 Viscosidades de las mezclas a 23 °C.

% en peso EMAA	Viscosidad (cP)	Velocidad del torque (rpm)
0	619	100
10	1280	50
15	2395	20

Varley y col. [25] determinaron que para que el EMAA sea un agente de reparación eficaz necesita mantenerse sólido e inmiscible durante el curado de la resina epoxi. El DSC en condiciones dinámicas del EMAA (Figura 2.14) muestra dos picos endotérmicos a 50 °C y 85 °C, relacionados con la transición orden-desorden de los clústeres iónicos, fusión de cristales iónicos, y con la fusión de la región de polietileno en la matriz, respectivamente [31]. Durante la fase de enfriamiento únicamente se observó un pico exotérmico, debido a la cristalización en la región del polietileno. En el segundo calentamiento, se observó únicamente un pico endotérmico correspondiente a la fusión de los cristales de polietileno a 89 °C [27]. Por ello, se optó por mantener una temperatura de curado baja, 60 °C durante 16 h.

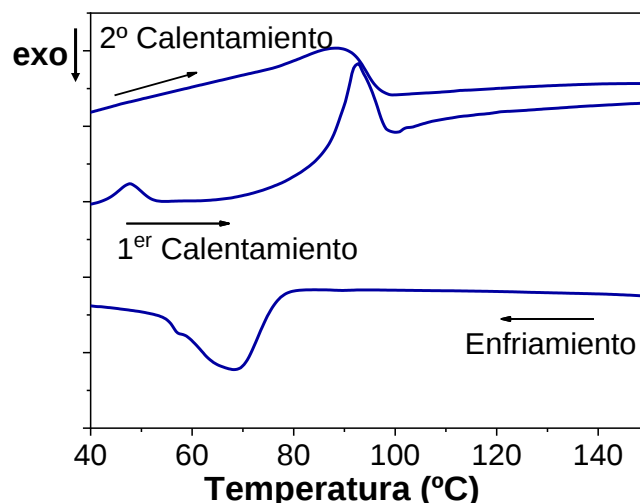


Figura 2.14 Termograma de DSC del EMAA.

Se analizó el efecto del EMAA en la reacción de curado mediante un barrido dinámico en las mezclas sin curar (Figura 2.15 a). Se observa una disminución la entalpía de reacción (ΔH) de 472 J/g para la resina epoxi a 411 J/g y 361 J/g para un 10 y 15 % en peso de EMAA, respectivamente, sin desplazamientos en el pico de la temperatura. Como la reacción de curado de la resina es el único evento involucrado en el intercambio de calor, el area total bajo la curva es debida a esta reacción de curado. Esta disminución con la concentración de EMAA es debida a que, el termoplástico no interviene en esta reacción pero si en el peso total, disminuyendo ΔH [32]. Un barrido dinámico posterior de las muestras curadas muestra que la incorporación del EMAA no afecta de manera significativa a la T_g , que pasa de 69 °C de la resina virgen a 67 °C para la resina con un 15 % en peso de EMAA (Figura 2.15 b). Las mezclas presentan un ensanchamiento de la transición vítrea presentan un hombro cerca de 80 – 90 °C, que se corresponde al punto de fusión del EMAA. La presencia de dos picos en mezclas de polímeros representa la falta de miscibilidad entre ambas fases [24,32]; en nuestro sistema la proximidad de ambas temperaturas hace que no se aprecien dos picos diferenciados únicamente un ensanchamiento de la transición vítrea.

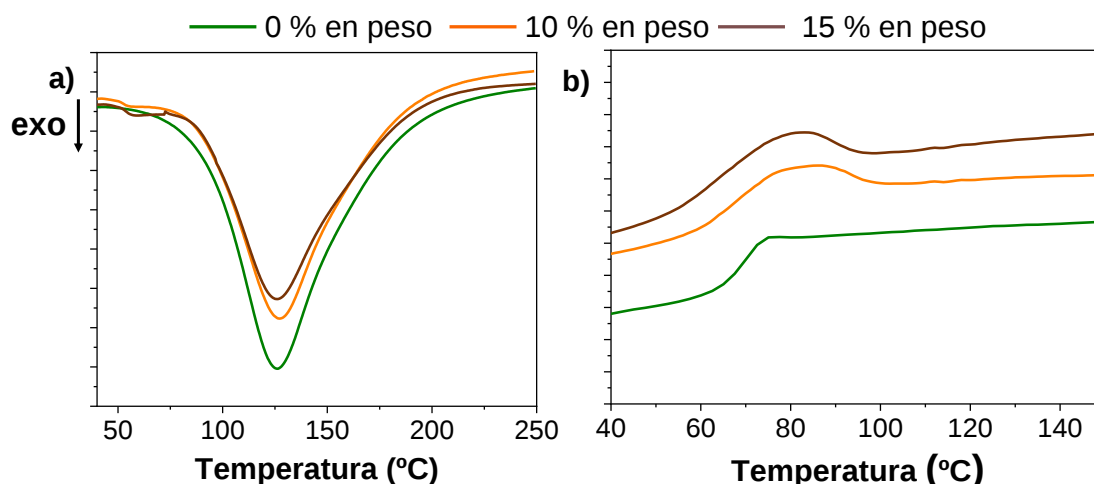


Figura 2.15 Termogramas de DSC de las a) mezclas sin curar y b) las mezclas curadas.

b. Análisis morfológico de las mezclas

La dispersión del EMAA en la matriz se analizó en la superficie de fractura de las muestras. La muestra sin EMAA (Figura 2.16 a y b) presenta una ruptura típicamente frágil. La inclusión de EMAA modifica la superficie de fractura, aumentando la rugosidad con el contenido en EMAA, observándose una superficie de fractura dúctil por efecto del termoplástico [21,25].

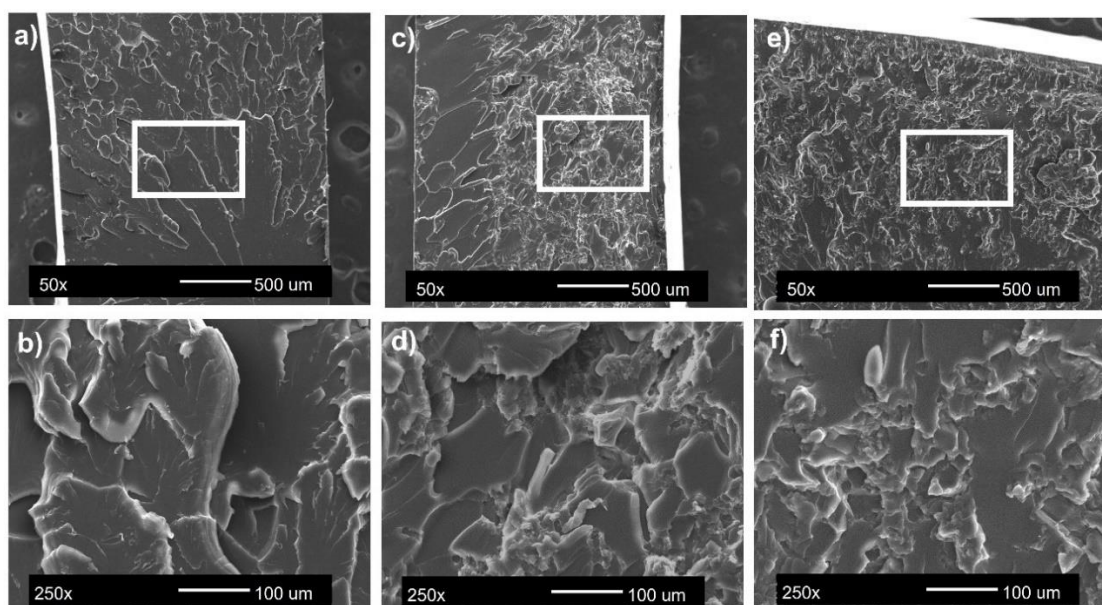


Figura 2.16 Imágenes de SEM de la superficie de fractura para la (a-b) resina y las mezclas con EMAA al (c-d) 10 % y (e-f) 15 % en peso.

Las micrografías no permiten analizar la distribución de las partículas dado que existe el suficiente contraste entre el EMAA y la resina epoxi para diferenciar ambas fases. Por ello, se recurrió a analizar las superficies de fractura por Raman confocal. Esta metodología nos permitirá realizar un mapa de la distribución de las señales características asociadas a los dos polímeros (resina epoxi y EMAA). La Figura 2.17 muestra el espectro Raman para las mezclas y el termoplástico. El EMAA presenta una señal característica a 1440 cm^{-1} (Figura 2.17 *1) que se asigna a la vibración del grupo CH_2 [33]. Esta señal se ve como un hombro para las mezclas con EMAA, señalado con una flecha en la Figura 2.17. Por ello, se tomó esta banda y la banda a 1610 cm^{-1} (Figura 2.17 *2) que se debe a la columna vertebral de la resina [34]. Estas señales nos permiten seleccionar una región de interés donde realizar un barrido de espectros para discernir la presencia del EMAA.

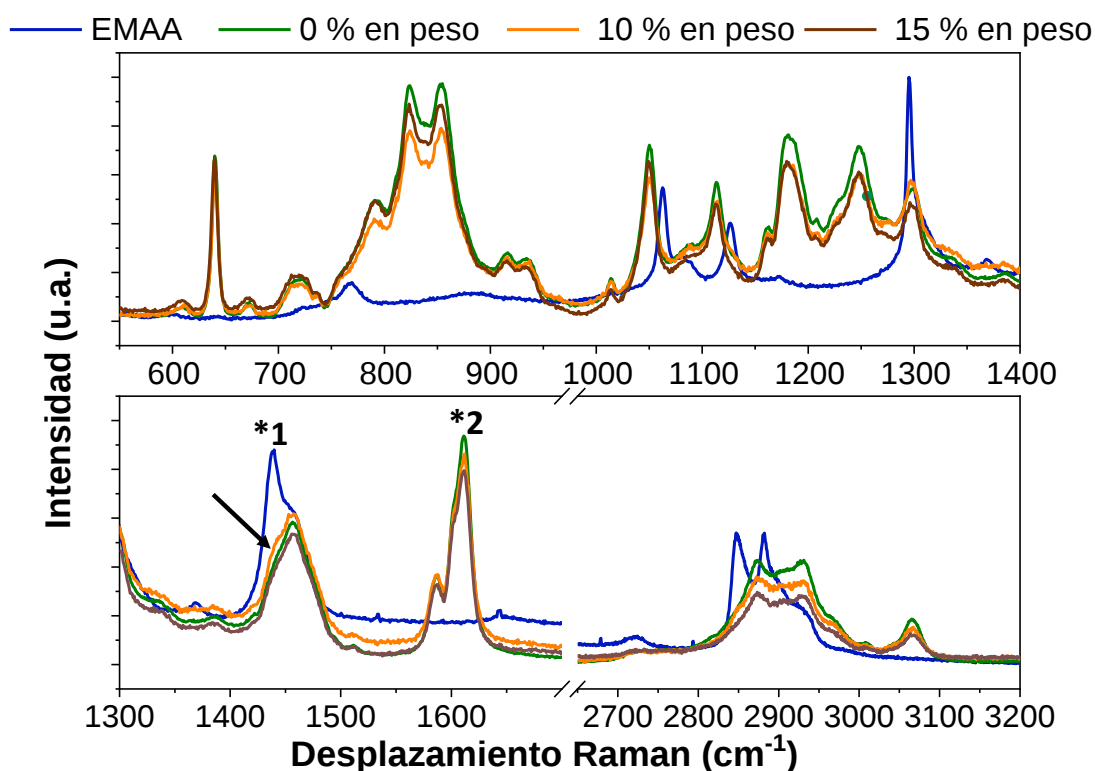


Figura 2.17 Espectros Raman para el EMAA, la resina y la resina con un 10 y 15 % en peso de EMAA.

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

El barrido de espectros se realiza seleccionando un área de $40 \times 40 \mu\text{m}$ y tomando un total de 1700 espectros en el rango de interés. El mapa se compone dividiendo la intensidad de las señales correspondientes al EMAA y al epoxi, obteniéndose una escala de colores indicativa de la presencia o ausencia del polímero (Figura 2.18 e). Así, cuando la señal correspondiente al EMAA, a 1440 cm^{-1} , es más intensa que la señal del epoxi, a 1610 cm^{-1} , se observan colores rojos y cuando es menos intensa, se aprecian colores azules. De esta forma, cada punto de la superficie corresponde con un espectro que se asocia con un color, dando como resultado los mapas mostrados en la Figura 2.18 a y c. Este análisis permite obtener una imagen precisa de la distribución del EMAA, encontrándose éste distribuido homogéneamente y rodeado de resina similar al reportado anteriormente mediante micrografías [18,19,27,35]. Además, no se observan bordes diferenciados, sino una zona intermedia (colores verdes y amarillos) entre las partículas de EMAA (zonas rojas) y la resina (zona azul). Estudios previos habían propuesto la existencia de una interfase químicamente interconectada entre la resina epoxi y el EMAA, por la formación de enlaces iónicos y de hidrógeno entre las partículas de EMAA y la resina, que contribuyen a la formación de una fuerte resistencia interfacial [20,27]. Esta metodología nos permite observar claramente esta región.

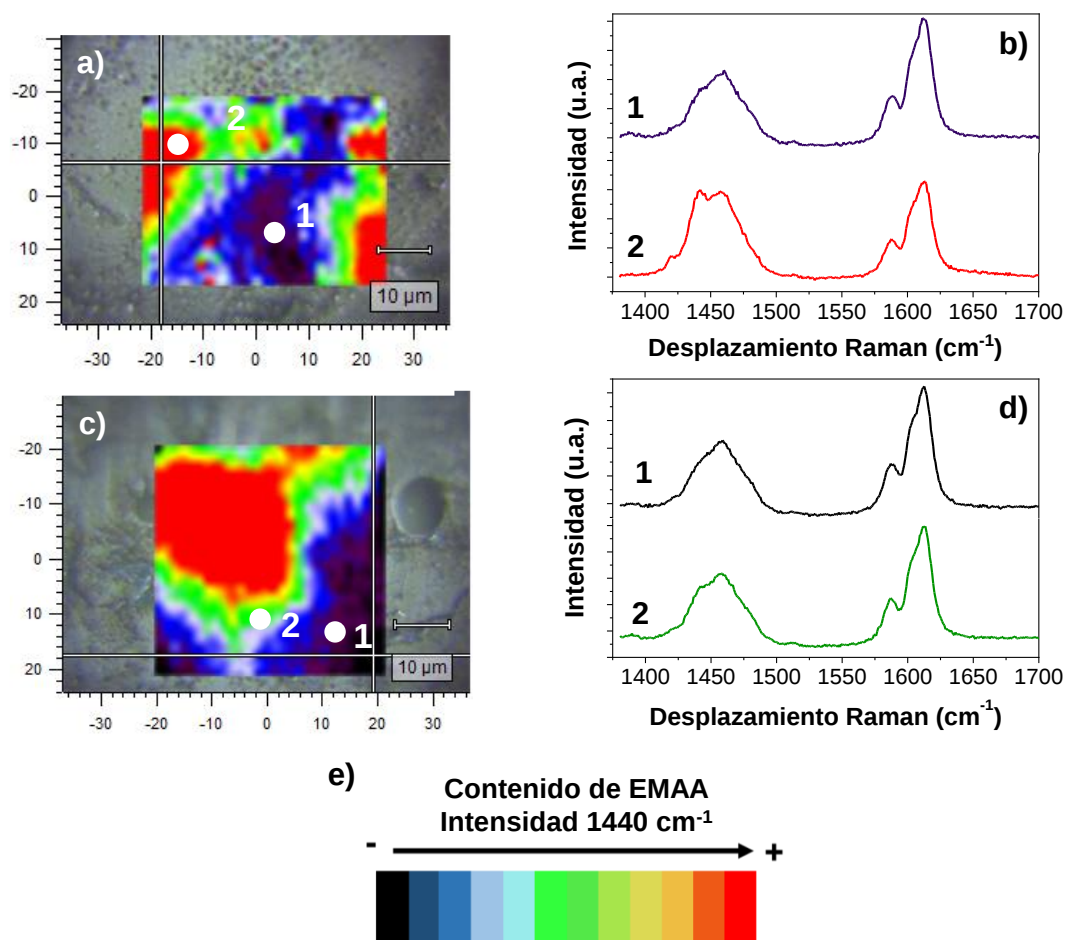


Figura 2.18 a) c) Mapas para la mezcla con un 10 % en peso de EMAA; b) d) Espectros Raman para los puntos 1 y 2; e) escala de colores del contenido de EMAA.

c. Propiedades térmicas y mecánicas de las mezclas

La Figura 2.19 a muestra la degradación térmica del EMAA, donde se observa que la degradación se inicia aproximadamente a los 400 °C y finaliza a 500 °C. En la gráfica adjunta se observa la deconvolución de la derivada de la pérdida en peso, donde los picos a 450 °C, con un 32 % de pérdida de peso, y a 468 °C, con un 77 % de pérdida del peso, corresponden al ácido metacrílico y el etileno, respectivamente [36].

La resina epoxi muestra un único pico de degradación, alrededor de los 360 °C (Figura 2.19 b). Al incorporar el EMAA, no se observa un desplazamiento del pico de degradación de la resina, pero sí un pequeño hombro cerca de los 380 °C, relacionado con el ácido metacrílico y, un pico de degradación a los

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

470 °C, correspondiente a los bloques de etileno del EMAA (Figura 2.19 c). La disminución de la temperatura de degradación del ácido metacrílico, desde 450 °C hasta 380 °C, se puede relacionar con la interacción que se produce en la interfase de los granos de EMAA con la matriz epoxi, mediante enlaces de hidrógeno y asociaciones iónicas [25].

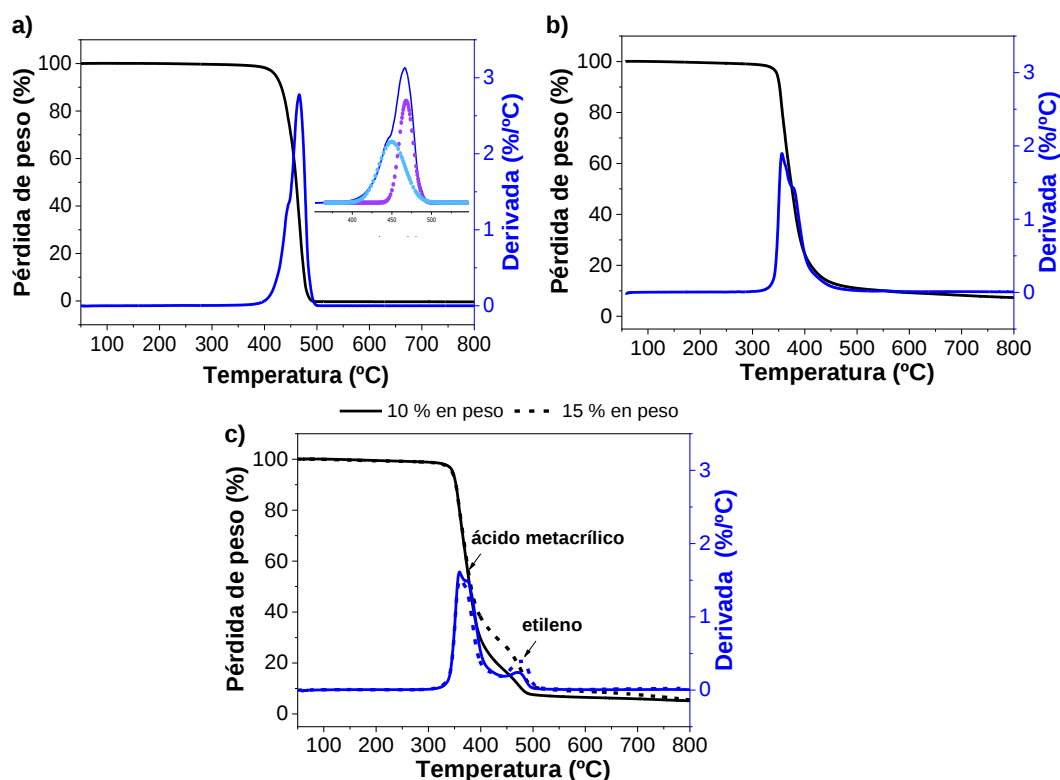


Figura 2.19 Análisis termogravimétrico del a) EMAA, b) resina epoxi sin EMAA y c) la resina epoxi con un 10 % y 15 % en peso de EMAA.

La Figura 2.20 muestra las curvas de esfuerzo – deformación a tracción para la resina virgen y sus mezclas con EMAA al 10 y 15 % en peso. La incorporación del EMAA disminuye el módulo y la resistencia a tracción de la resina (Tabla 2.5). Este hecho se puede deber a la baja resistencia que presentan los termoplásticos frente a los sistemas termoestables [37].

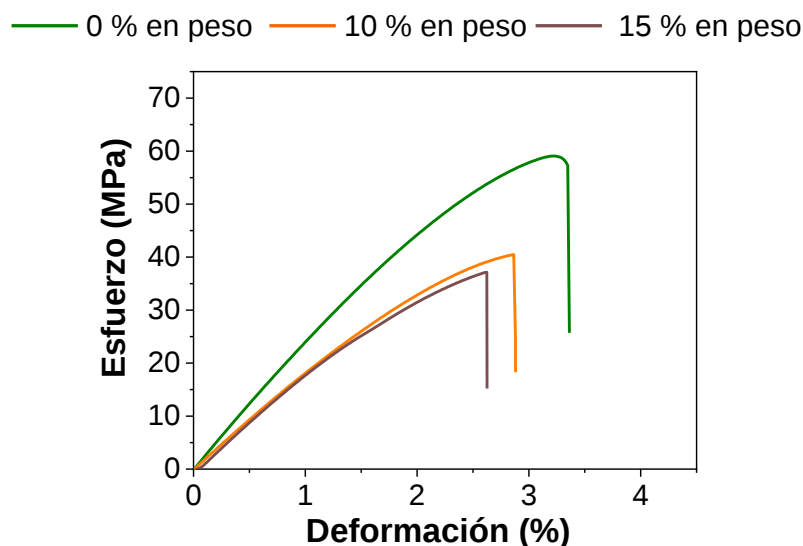


Figura 2.20 Curvas esfuerzo – deformación a tracción de la resina epoxi y sus mezclas con EMAA.

Tabla 2.5 Propiedades mecánicas para las mezclas con EMAA.

% en peso EMAA	Módulo de Young (MPa)	Resistencia max. (MPa)	Deformación max. (%)
0	2500 ± 100	60 ± 5	3.2 ± 0.3
10	1900 ± 200	40 ± 4	2.4 ± 0.3
15	1800 ± 200	35 ± 5	2.9 ± 0.3

d. Evaluación del proceso de autorreparación

En la literatura se han usado diferentes ensayos como ensayos de vigas con muescas en los bordes (SENB) [24,29], ensayo doble viga en voladizo (DCB) [21,25] o ensayo a flexión con entalla final (ENF) [23]. En este trabajo se decidió evaluar la reparación de la resina tras fallos catastróficos, llevándolos a cabo mediante ensayos de tracción. Por estudios previos en la literatura [21,22], se fijó una temperatura de 150 °C para la reparación del material y se estudiaron diferentes tiempos de reparación desde 60, 90 y 120 min. La Figura 2.21 muestra, a modo de ejemplo, los ensayos a tracción realizados al material virgen (negro) y al reparado (rojo).

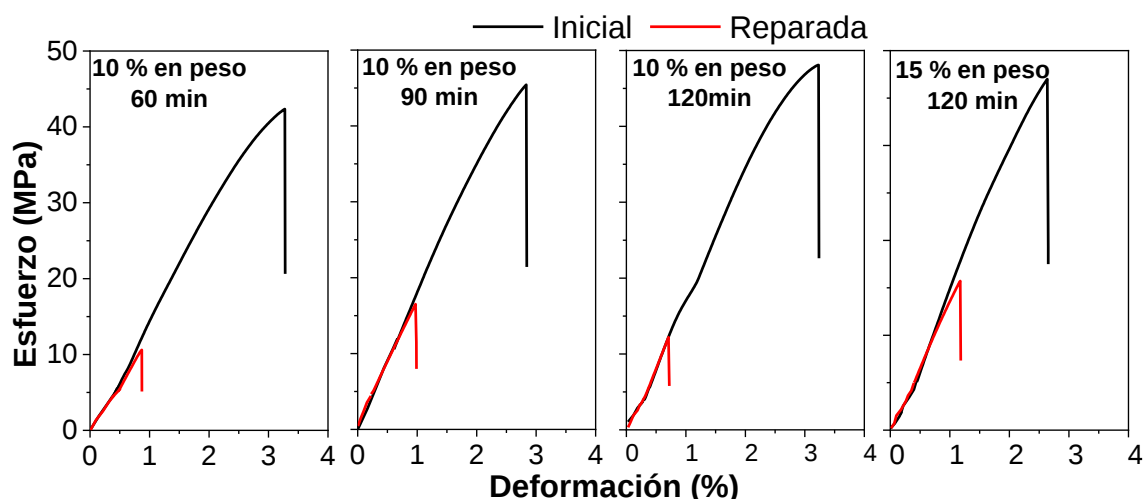


Figura 2.21 Curvas de esfuerzo – deformación de las muestras antes y después de la reparación, a diferentes concentraciones (10 % y 15 % en peso) y a diferentes tiempos (60, 90 y 120 min).

Es evidente que la eficiencia de reparación de muestras completamente rotas, un daño catastrófico, va a ser menor que el de muestras reparadas tras un daño parcial o superficial del material. Esto es debido a que, cuando se ponen en contacto las dos piezas, pueden quedar escalones o zonas donde la unión no sea óptima. Además, hay una mayor variabilidad en los resultados, como se aprecia en la Figura 2.22. Por ello, no se realizó una media, sino que los valores fueron agrupados en diferentes intervalos de eficiencias, como se muestra con las zonas grises. La eficiencia de la reparación aumentaba con el tiempo de tratamiento, obteniéndose los máximos valores a los 120 min. Por otro lado, las mezclas con 15 % en peso de EMAA mostraron eficiencias ligeramente superiores a las obtenidas con un 10 % en peso. Se trató de suavizar las condiciones de trabajo reduciendo la temperatura a 100 °C, pero la eficiencia disminuyó por debajo del 20 %. Por ello, se fijaron como condiciones óptimas del proceso de reparación: 150 °C durante 120 min.

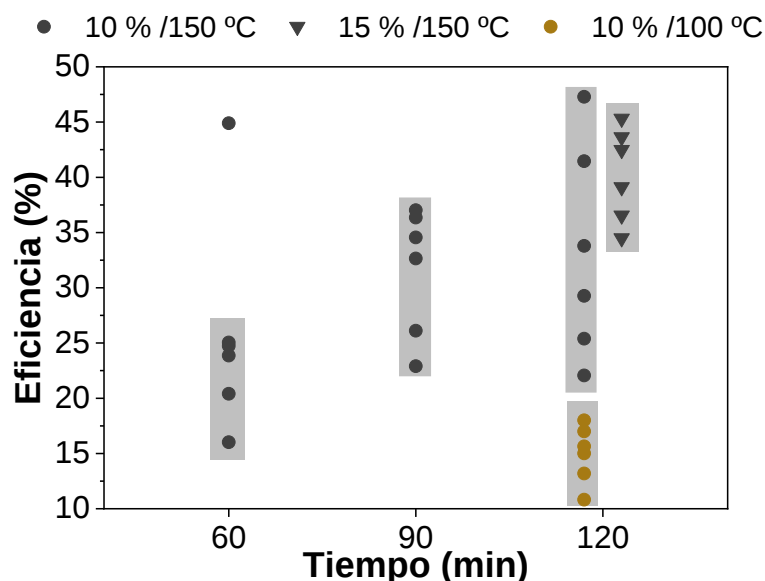


Figura 2.22 Eficiencia de reparación de las mezclas epoxi – EMAA en función de las variables estudiadas, tiempo y concentración.

A continuación, se procedió a estudiar el mecanismo de reparación del sistema. Para ello, se analizaron las superficies de fractura antes y después del protocolo de reparación mediante SEM, y las reacciones de reparación mediante espectroscopia FTIR y Raman. La Figura 2.23 muestra las superficies de fractura de los materiales antes y después del proceso de reparación. Para la resina epoxi no se observaron cambios significativos; sin embargo, las mezclas con EMAA al 10 % en peso mostraron cambios en la superficie de fractura presentando cavidades no observadas antes de la reparación. Dichas cavidades son el resultado del mecanismo de liberación de presión del EMAA por donde difunde, modificando la superficie de fractura [22,25].

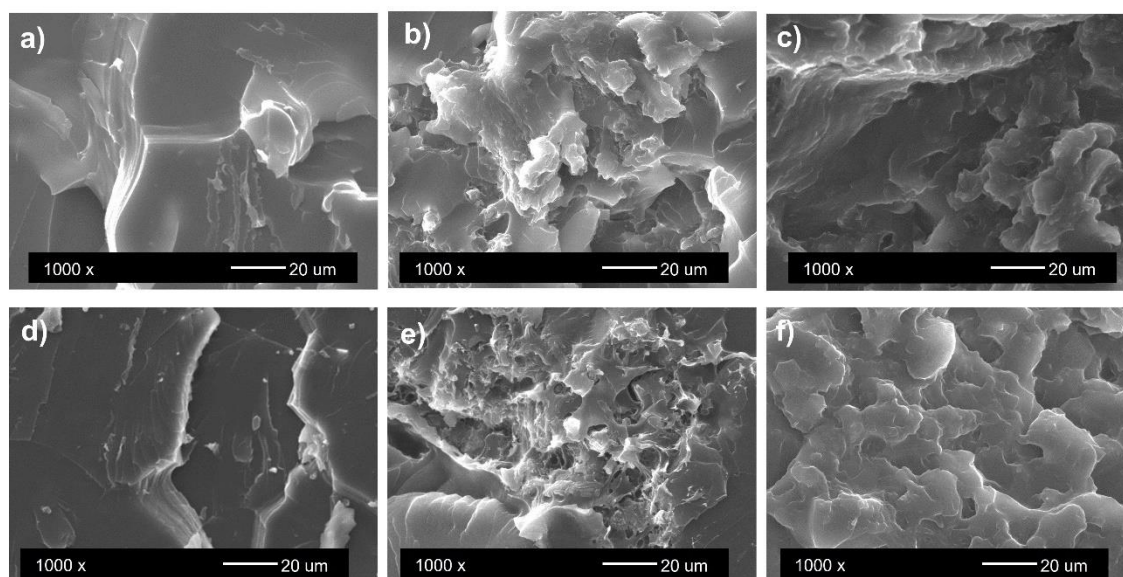


Figura 2.23 Imágenes de SEM de las superficies de fractura (a, b, c) antes y (d, e, f) después del proceso de autorreparación para la (a y d) resina epoxi sin EMAA, y (b y e) con EMAA al 10 % en peso, y (c y f) 15 % en peso.

Por último, se estudiaron las reacciones que tienen lugar durante el proceso de reparación mediante espectroscopía Raman (Figura 2.24) y FTIR (Figura 2.25). El estudio del proceso de reparación por espectroscopía Raman no permitió resolver las reacciones. Las bandas más intensas del EMAA se encuentran en 1295 y 1440 cm^{-1} , asociadas a la cadena polimérica (CH_2 y CH_3) [33] y a 1646 cm^{-1} asociadas al grupo carbonilo [38]. Sin embargo, estas bandas solapan con las bandas de la resina, como se observaba en la Figura 2.17, y no es posible un seguimiento de estas señales con la temperatura y el tiempo. Además, el estudio *in-situ* provoca más ruido en la señal y, por tanto, observar pequeños cambios es más complejo. En los espectros FTIR del EMAA destaca la banda a 1697 cm^{-1} , relacionada con la presencia de los dímeros del ácido carboxílico enlazados con hidrógeno [37]. Los espectros de la resina y la resina con EMAA no presentan diferencias significativas debido a que el EMAA se encuentra en pequeñas cantidades, 10 y 15 % en peso. Al estudiar las muestras tras el tratamiento térmico (Figura 2.25 b), se observa la aparición de una banda entre $1730 - 1740\text{ cm}^{-1}$ relacionada con la tensión C=O , que podría deberse al grupo ácido del EMAA, pero se encuentra desplazada. Este desplazamiento a mayores números de onda se puede relacionar con un cambio en el entorno del C=O , asociado a un grupo alcoxi ($-\text{OR}$), es decir un éster ($-\text{COOR}$) [20,36]. Este grupo,

a su vez, es el resultado de la reacción de autorreparación entre el grupo ácido y el alcohol. En la Figura 2.25 c se muestra el desplazamiento, de esta banda, asociado a la formación de ésteres durante el proceso de autorreparación. Durante el proceso de curado, el EMAA se encuentra inmiscible en la resina y se establecen asociaciones iónicas y enlaces de hidrógeno entre las partículas de EMAA y la resina epoxi [20,27]. Al elevar la temperatura por encima de la temperatura de fusión del EMAA, los grupos ácidos reaccionan con los grupos epoxi remanentes en la resina, sin embargo, es la reacción entre los alcoholes de la resina y el grupo ácido del EMAA, la responsable del proceso de autorreparación catalizada por las aminas terciarias (Figura 2.26). Durante el proceso se produce agua, que se encuentra por encima de su punto de ebullición, e impulsa al EMAA hacia la grieta para liberar presión. De este modo, el EMAA fluye a la grieta y es capaz de repararla [18–20,35].

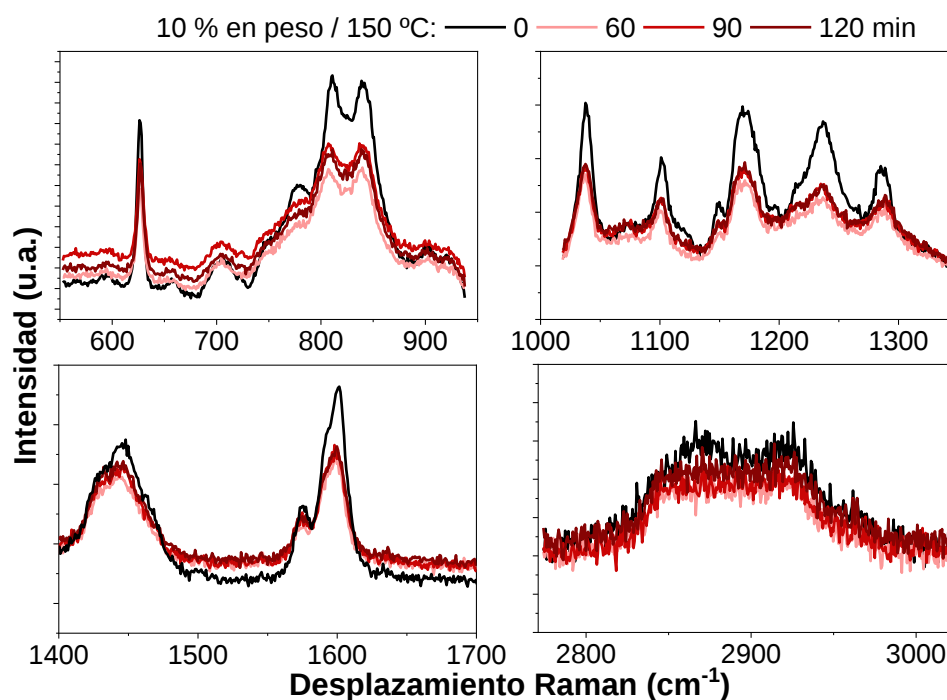


Figura 2.24 Evolución de los espectros RAMAN con el tiempo a 150 °C para la mezcla con EMAA al 10 % en peso.

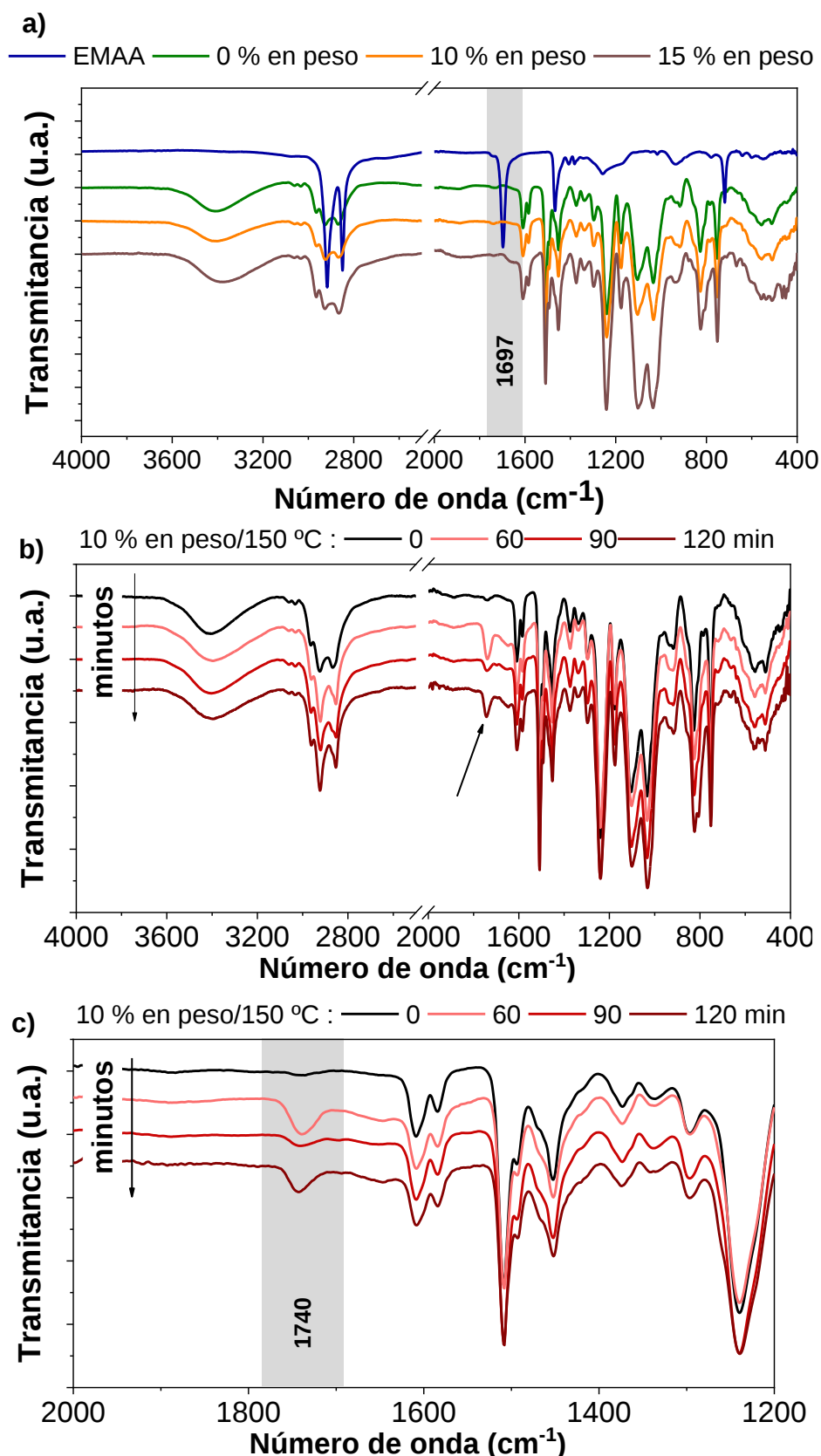


Figura 2.25 Espectros FTIR a) comparativa entre las diferentes muestras estudiadas y b) c) evolución con el tiempo de autorreparación para la muestra con 10 % en peso de EMAA.

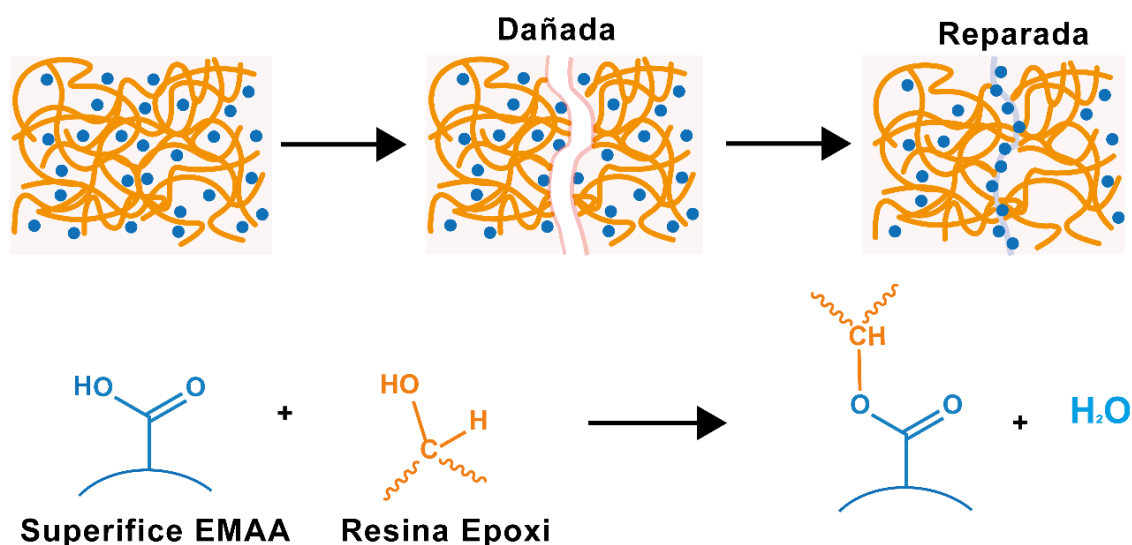


Figura 2.26 Esquema del mecanismo de autorreparación que tiene lugar entre el EMAA y la resina epoxi.

d. Conclusiones preliminares

Se puede concluir que el EMAA es un agente reparador efectivo para resinas epoxi y que las mezclas poliméricas son un método sencillo y viable para desarrollar resinas termoestables con capacidad autorreparadora. Se alcanzaron eficiencias de reparación de más del 50 % en la resistencia a tracción de muestras con un daño catastrófico, utilizando un protocolo de reparación de 150 °C durante 2 h. El mecanismo de reparación se pudo estudiar mediante FTIR y espectroscopia Raman, observándose la reacción entre los alcoholes de la resina y el grupo ácido del EMAA, catalizada por aminas terciarias. Además, durante la reacción, se genera agua, que, por encima de su punto de ebullición, impulsa al EMAA hacia la grieta para liberar presión. Este fenómeno es el responsable de que el EMAA fluya a la grieta y la repare.

2.3.2. Mezclas resina epoxi – poli(metil metacrilato)

El uso del PMMA como agente reparador se abordó utilizando dos estrategias, tal y como se ha detallado anteriormente:

- i) *Polimerización in-situ* durante la reacción de curado de la resina epoxi, denominándolo como *PMMA polimerizado*. El monómero de metilmetacrilato (MMA) en estado líquido con un 3 % de peróxido de benzoilo como iniciador se mezclan con la resina epoxi, y durante la reacción de curado de la misma se produce simultáneamente la reacción de polimerización *in-situ* del PMMA.
- ii) *Mezclado con la resina en forma de polvo*, denominándolo como *PMMA molido*.

Se prepararon mezclas al 10, 15 y 20 % en peso para evaluar la concentración óptima de termoplástico en la mezcla. En ambos casos se añadió un 9 % en peso de ZnAc_2 en relación al contenido de PMMA en la mezcla. El ZnAc_2 se utilizará para favorecer posibles reacciones de transesterificación entre el PMMA y la resina epoxi [39].

En primer lugar, se redujo el tamaño de la granza comercial de PMMA, siguiendo el protocolo de criomolienda previamente descrito. Al igual que lo observado anteriormente con el EMAA, la morfología del PMMA consta de partículas con un tamaño de 20 – 70 μm que, en estado seco, forman agregados, con un intervalo de tamaños entre 20 – 200 μm (Figura 2.27). En comparación con el EMAA se obtiene un tamaño de partícula ligeramente superior, 65 μm , y distribuciones más amplias.

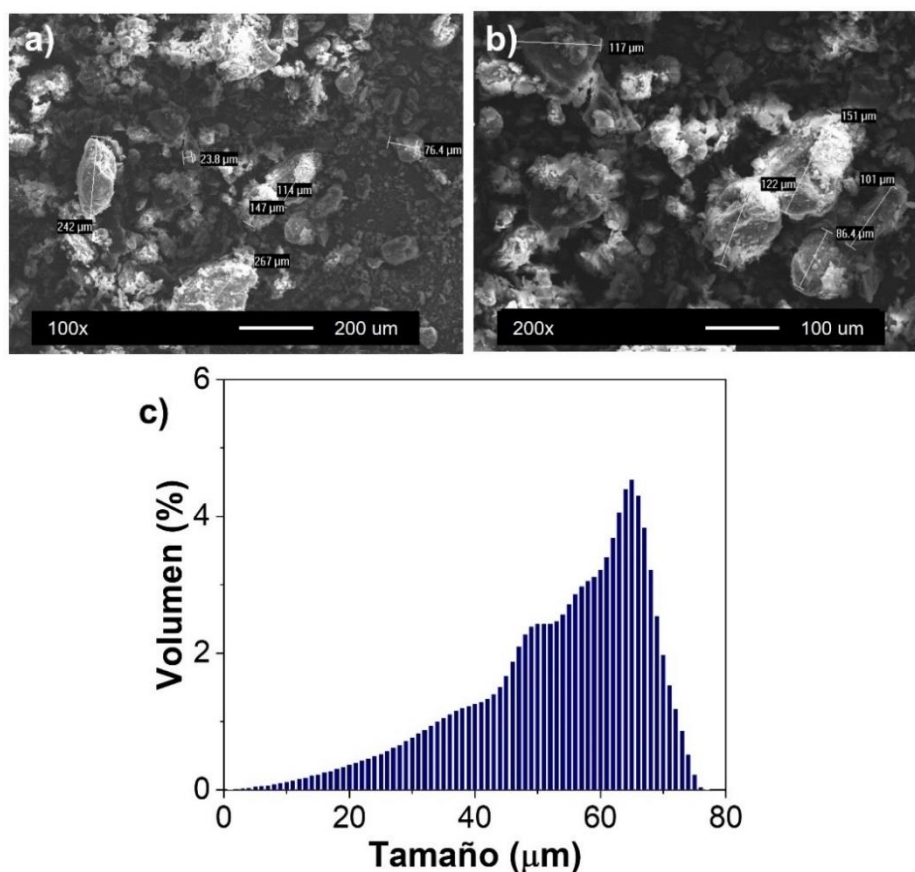


Figura 2.27 a-b) Imágenes de SEM de las partículas de PMMA a diferentes aumentos y c) curva de distribución de tamaños (μm) de partícula obtenida mediante LS.

a. Efecto del PMMA en la reacción de curado de la resina epoxi

Previo al estudio del curado se determinaron las viscosidades de las mezclas, como se muestra en la Tabla 2.6. Se observa como la incorporación del MMA para la polimerización *in-situ* del PMMA disminuye la viscosidad debido a la baja viscosidad del monómero (0.6 cP). Sin embargo, al incorporar el PMMA polimerizado, al igual que el EMAA, aumenta la viscosidad de la mezcla. No obstante, el aumento de la viscosidad del PMMA es más moderado, permitiendo trabajar en concentraciones de hasta un 20 % en peso, debido a que el polímero es soluble en la resina líquida para las concentraciones estudiadas [40].

Tabla 2.6 Viscosidades de las mezclas a 23 °C.

% en peso PMMA		Viscosidad (cP)	Velocidad del torque (rpm)
0		619.0	100
PMMA polimerizado	10	194.0	250
	15	122.0	
	20	79.2	
PMMA molido	10	786.0	50
	15	958.0	
	20	1408.0	

Al igual que para el EMAA, fue necesario definir las condiciones de curado de la mezcla. El PMMA presenta su T_g a, aproximadamente, 105 °C, como se muestra en la Figura 2.28. Este valor de T_g coincide con los reportados en la bibliografía, que la sitúan en torno a los 100 °C [41,42], que puede oscilar debido a las diferentes composiciones comerciales y las metodologías de producción [43]. Por ello, fue posible reducir el tiempo de curado desde 16 h hasta 3 h, aplicando temperaturas de 80 °C para el PMMA molido. Para el PMMA polimerizado, se inició el curado a 70 °C, para favorecer la polimerización del monómero y, tras dos horas se aumentó a 80 °C y se mantuvo 2 h para asegurar el curado completo de la resina epoxi.

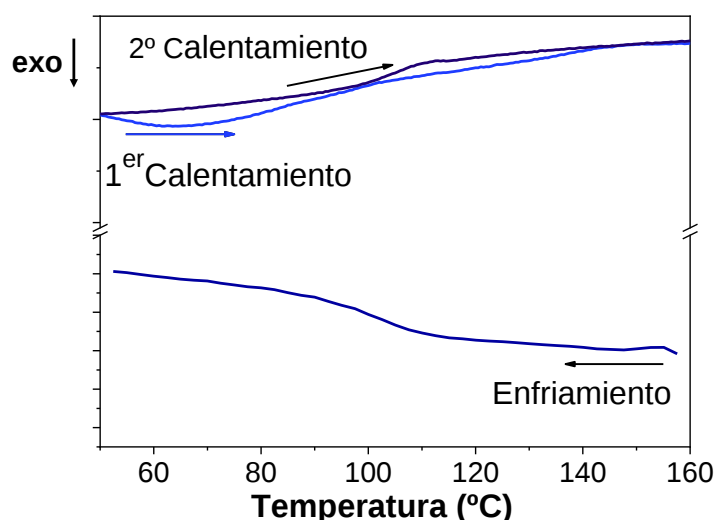


Figura 2.28 Termograma de DSC del PMMA.

Se estudió el curado de los dos sistemas, PMMA polimerizado y molido, realizando un barrido dinámico de las mezclas sin curar a las diferentes concentraciones (Figura 2.29). En el sistema PMMA polimerizado se observa una disminución de ΔH y un desplazamiento del pico a mayores temperaturas, de hasta 8 °C (Tabla 2.7). Este desplazamiento indica que la reacción de polimerización del PMMA retrasa ligeramente la reacción de curado de la resina epoxi [44]. Sin embargo, no produce cambios en el mecanismo de curado, ya que, las disminuciones observadas en ΔH fueron similares para el PMMA molido (Figura 2.29 b) y para el EMAA.

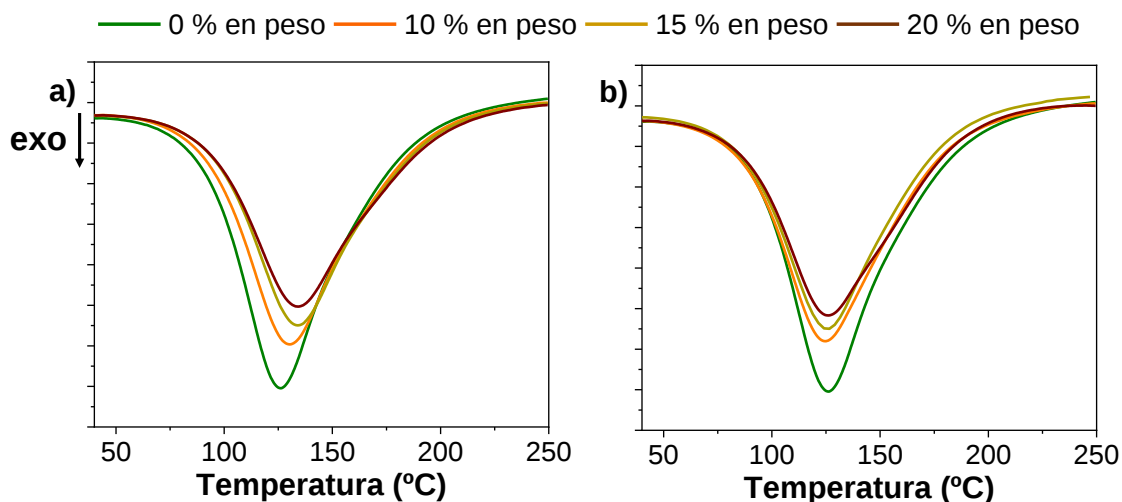


Figura 2.29 Termogramas de DSC de las mezclas sin curar a) PMMA polimerizado y b) PMMA molido.

Tabla 2.7 Valores de DSC para las muestras estudiadas resina epoxi, resina epoxi con PMMA molido y resina epoxi con PMMA polimerizado.

% en peso PMMA		ΔH (J/g)	Temperatura max. (°C)
0		472.0	126.2
PMMA polimerizado	10	406.0	130.2
	15	377.1	134.2
	20	371.2	134.3
PMMA molido	10	413.5	124.7
	15	376.6	124.9
	20	360.3	125.7

Para asegurar que ambas polimerizaciones sucedían, y no quedaba resina epoxi o monómero sin reaccionar, se decidió evaluar las muestras de PMMA polimerizado mediante espectroscopía FTIR. En la Figura 2.30 a se muestran los espectros del monómero, del PMMA y de las mezclas sin curar y curadas. El monómero de MMA (Figura 2.30 a) muestra dos señales características a 1720 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} , que se corresponden a los enlaces C=O y C=C, respectivamente [45,46]. Durante la reacción de polimerización, el doble enlace se abre dando lugar a un enlace simple. Se observa como esta señal desaparece en la resina con PMMA (Figura 2.30 a), produciéndose la polimerización completa del PMMA, ya que no queda monómero sin reaccionar. La banda del C=O no desaparece, ya que, este enlace no se modifica durante la polimerización. La Figura 2.30 b muestra la región del espectro donde se observan las señales de los anillos epoxi a 912 cm^{-1} [47], esta banda desaparece por completo para la resina epoxi con PMMA polimerizado. Se puede deducir que ambas reacciones están sucediendo de manera simultánea, y no se

interfieren, ya que no quedan reactivos, monómero o ciclos epoxi, en la muestra final.

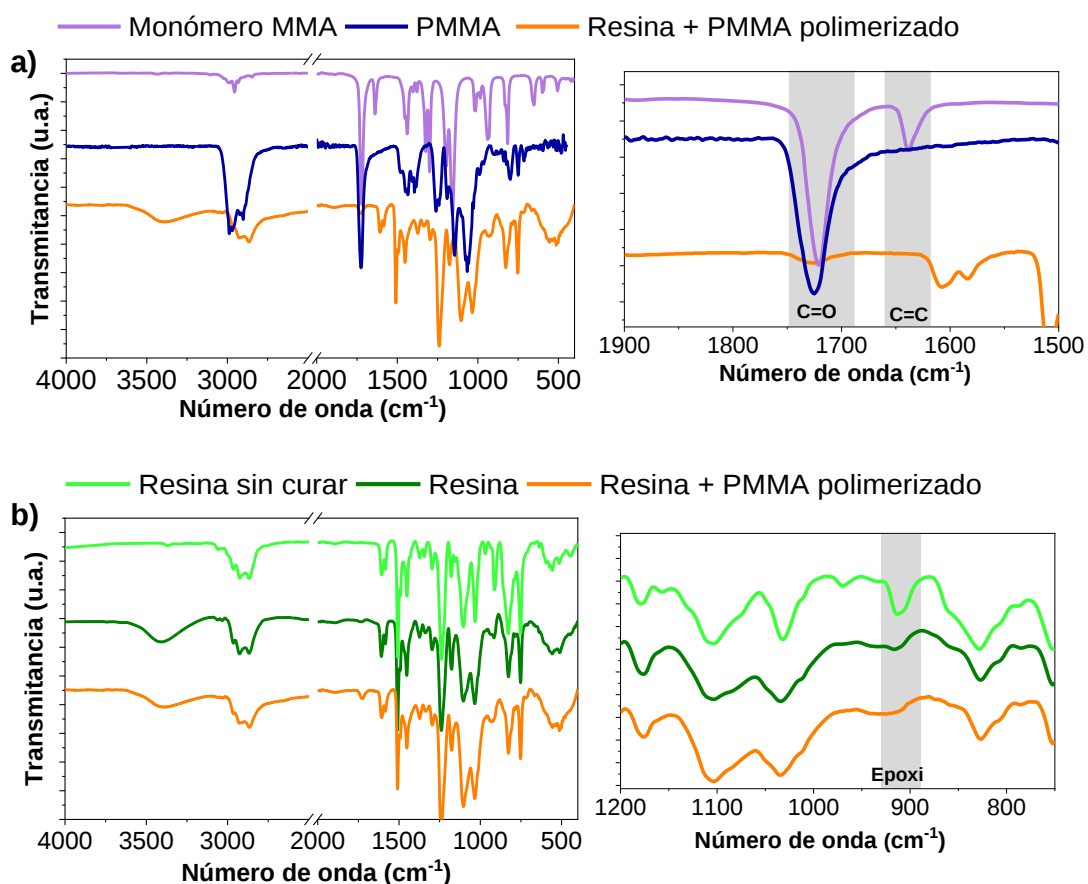


Figura 2.30 Espectros FTIR de a) el monómero, el PMMA y la resina con el PMMA polimerizado, y b) la resina sin curar, la resina curada y el resina con el PMMA polimerizado.

Finalmente, se estudiaron las temperaturas de transición de las mezclas ya polimerizadas mediante DSC en un barrido dinámico. En los termogramas no se observan picos exotérmicos que indiquen un curado incompleto de la resina (Figura 2.31). Para todas las mezclas, se aprecia una única T_g , ya que el PMMA se encuentra perfectamente disuelto en la resina y su concentración máxima en la mezcla es del 20 % en peso. Han y col. [39] reportaron que, al incorporar a la resina epoxi porcentajes en peso de PMMA inferiores al 25 % no se observa la T_g del termoplástico, debido a que el PMMA se disuelve en la fase epoxi. Por encima de este porcentaje, se produce una separación de fases, estructura bifásica, donde sí es posible observar la T_g del PMMA. Por otro lado, aunque se

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

utilizaron ciclos de curado diferentes para las mezclas, la T_g de la resina virgen apenas varió, 69 °C, oscilando entre 64 – 67 °C para el PMMA polimerizado y entre 62 – 65 °C para el PMMA molido, en el intervalo de concentraciones estudiadas. La incorporación del PMMA tiende a disminuir la T_g de la resina en aproximadamente 3 – 4 °C, de forma similar al EMAA; siendo en todos los casos, la T_g inferior a la temperatura de reparación.

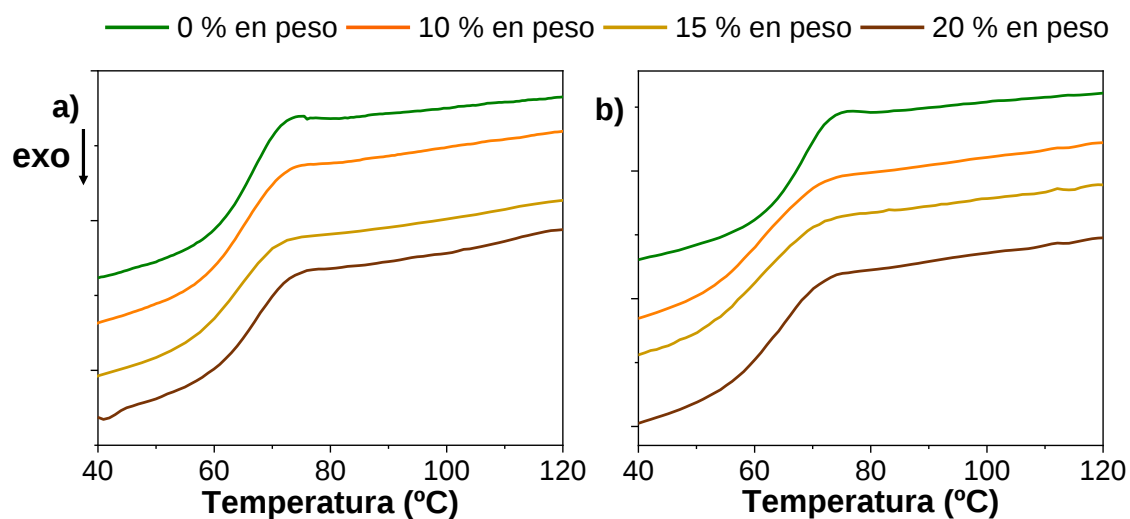


Figura 2.31 Termogramas de DSC de las mezclas curadas a) con PMMA polimerizado y b) con PMMA molido, a diferentes concentraciones de PMMA.

b. Análisis morfológico de las muestras

La morfología de las superficies de fractura de las mezclas a distintas concentraciones se analizó mediante SEM (Figura 2.32). La metodología de incorporar el termoplástico afecta a la superficie de fractura de la resina, generando una mayor rugosidad cuando se incorpora en estado sólido, como se observó al incorporar el EMAA.

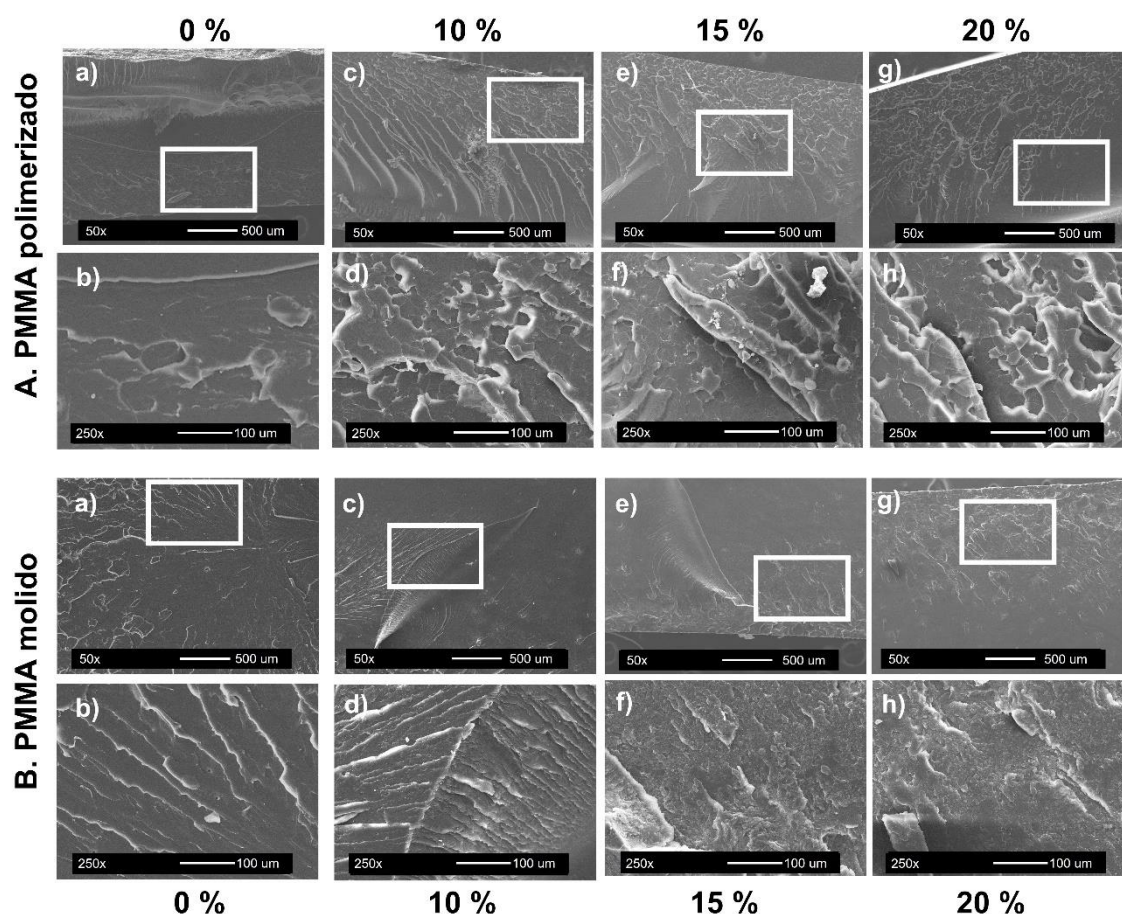


Figura 2.32 Imágenes de SEM de las superficies de fractura de las mezclas a distintos % en peso: A. PMMA polimerizado y B. PMMA molido.

No obstante, para analizar la morfología del sistema con mayor profundidad, se analizó la dispersión del PMMA en la resina epoxi mediante espectroscopía Raman confocal, como se explicó previamente en el EMAA. Se analizaron las mezclas con mayor concentración de PMMA, 20 % en peso, y se seleccionó la región de $1550 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, como se muestra en la Figura 2.33. En esta región aparece una banda a 1715 cm^{-1} asociada al PMMA, que se relaciona con el

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

enlace C=O [48,49], y a 1611 cm^{-1} aparece una banda relacionada con el estiramiento de los enlaces C=C de los anillos aromáticos de la resina epoxi [50]. Para el sistema PMMA polimerizado existe una limitación, ya que la banda a 1715 cm^{-1} , es menos intensa que la banda a 1611 cm^{-1} , lo que dificulta el análisis de la superficie. En el caso del PMMA molido, se observa un ligero desplazamiento de la banda del PMMA cuando se encuentra en la resina.

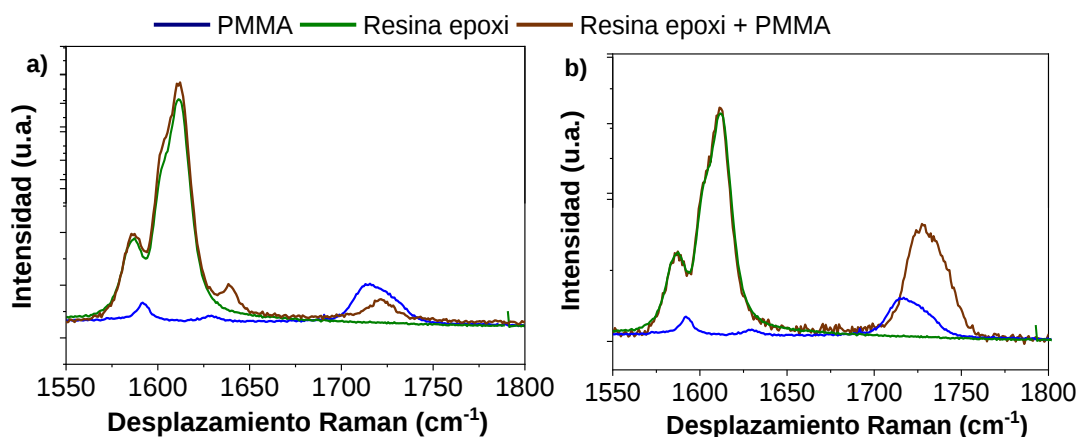


Figura 2.33 Espectros RAMAN para a) PMMA polimerizado y b) PMMA molido.

La Figura 2.34 muestra el resultado para ambos sistemas. Al observar el mapa parece que el PMMA, al igual que el EMAA, se encuentra formando una fase independiente, regiones rojas y regiones negras. Sin embargo, cuando analizamos los espectros de cada una de estas zonas, las variaciones en la intensidad de las bandas no son significativas, como se observa al comparar los espectros mostrados para dos puntos en la Figura 2.34 b y d. La invariabilidad de las señales en la superficie es debida a que el PMMA, para esta concentración, forma una estructura de red dentro de la resina epoxi [39].

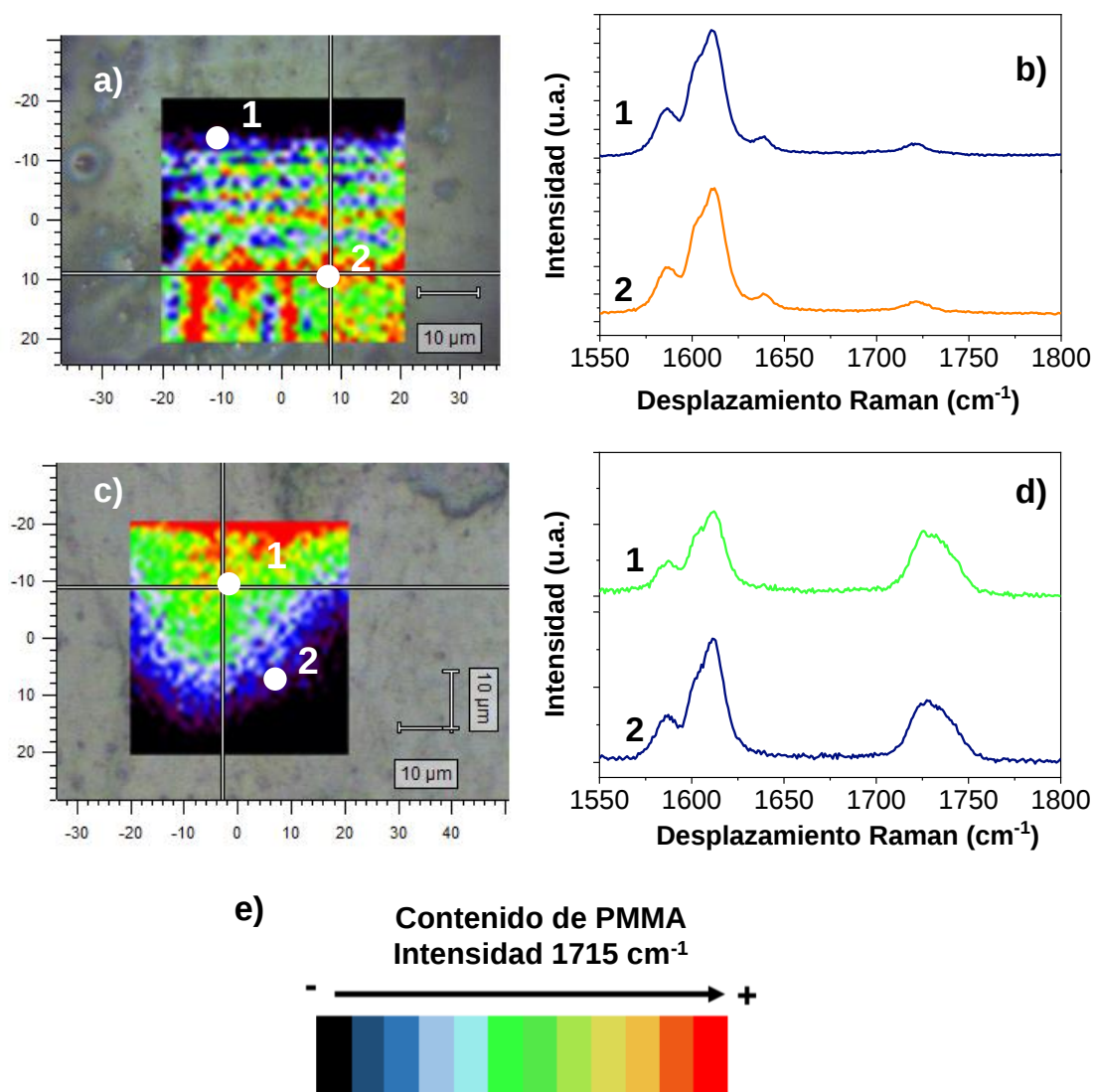


Figura 2.34 Mapas para la mezcla con a) PMMA polimerizado y c) PMMA molido; b) d) Espectros Raman para los puntos 1 y 2; e) escala de colores del contenido de PMMA.

c. Propiedades térmicas y mecánicas de las mezclas

La Figura 2.35 muestra la estabilidad térmica para el PMMA y las mezclas. En la Figura 2.35 a se muestra la degradación del PMMA, donde la primera pérdida se produce a 180 $^{\circ}\text{C}$ y puede ser debida a impurezas del material, ya que es $< 5\%$; a 280 $^{\circ}\text{C}$ se produce la degradación de los grupos laterales en la estructura polimérica y supone un 33 % del peso; finalmente a 370 $^{\circ}\text{C}$ se produce la degradación térmica del PMMA [49]. Al estudiar la mezcla con PMMA polimerizado (Figura 2.35 c), se observó un único valor a los 390 $^{\circ}\text{C}$, similar al valor de resina epoxi sin termoplástico. Mientras que para la mezcla PMMA

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

molido (Figura 2.35 d), se observó un hombro a 415 °C debido al PMMA. Sin embargo, independientemente de la metodología ambos sistemas presentan temperaturas superiores a 150 °C, que es la temperatura de autorreparación utilizada en este trabajo.

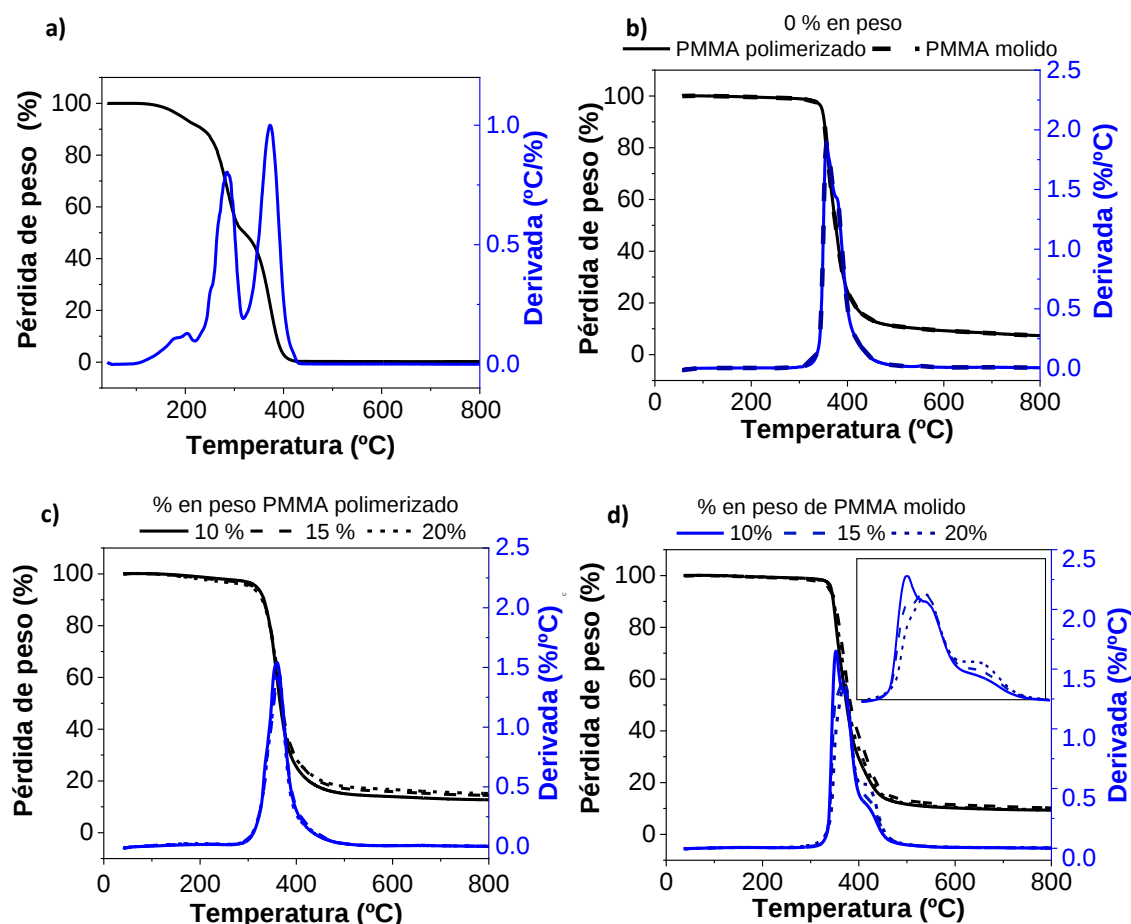


Figura 2.35 Análisis termogravimétrico del a) PMMA y b) resina epoxi y la resina epoxi con PMMA c) polimerizado y d) molido a diferentes concentraciones.

La Figura 2.36 muestra las curvas de esfuerzo – deformación de las mezclas resina epoxi – PMMA a distintas concentraciones. Se observó que el ciclo de curado apenas afecta las propiedades mecánicas de la resina (Tabla 2.5). Las mezclas mostraron un comportamiento muy diferente en función del método usado para incorporar el PMMA. Cuando el PMMA se mezcla con la resina en forma de polvo, se obtiene un material muy frágil que rompe a bajas deformaciones, con una considerable disminución de la resistencia a la tracción de la resina. No se pudo evaluar el comportamiento mecánico de las mezclas a

mayores concentraciones de PMMA por la alta fragilidad de las mezclas. Sin embargo, el PMMA polimerizado no muestra un comportamiento frágil y todas las muestras a las diferentes concentraciones pueden ser medidas. Se observa como el módulo de Young es ligeramente menor que la resina epoxi, pero aumenta progresivamente con la concentración. Este aumento es debido al aumento de los puntos de entrelazamiento físico del PMMA, lo que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas del material [39].

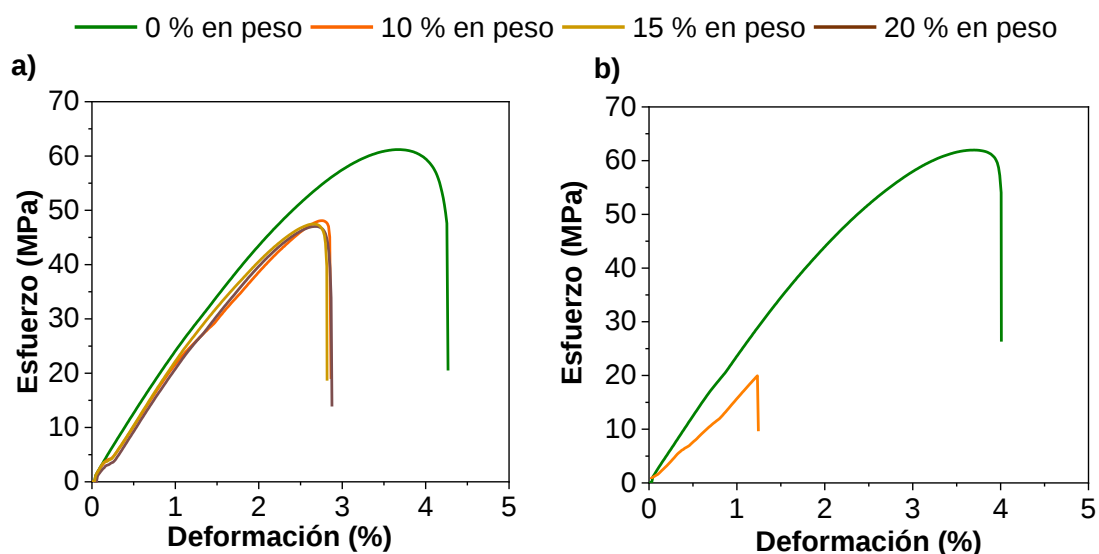


Figura 2.36 Curvas esfuerzo – deformación a tracción de la resina epoxi y sus mezclas con a) PMMA polimerizado y b) PMMA molido.

Tabla 2.8 Propiedades mecánicas para las mezclas con PMMA polimerizado.

% en peso PMMA	Módulo de Young (MPa)	Resistencia max. (MPa)	Deformación max. (%)
0	2100 ± 100	59 ± 2	4.0 ± 0.3
10	1920 ± 30	49 ± 9	3.0 ± 4.0
15	2000 ± 300	47 ± 1	2.9 ± 0.1
20	2100 ± 300	49 ± 1	3.3 ± 0.6

Tabla 2.9 Propiedades mecánicas para las mezclas con PMMA molido.

% en peso PMMA	Módulo de Young (MPa)	Resistencia max. (MPa)	Deformación max. (%)
0	2100 ± 100	59 ± 2	4.0 ± 0.3
10	1670	19	1

d. Proceso de autorreparación

El mecanismo de reparación en mezclas miscibles se basa en la difusión de las cadenas del polímero a la grieta [30]. En este trabajo se plantea un mecanismo adicional mediante la reacción de transesterificación entre el grupo éster del PMMA y el alcohol de la red epoxi, catalizada por ZnAc_2 (Figura 2.37). Capelot y col. [51] demostraron la capacidad de autorreparación de las reacciones de transesterificación en una red termoestable de ácido epoxídico y anhídrido epoxídico, en presencia de catalizadores. Dichos catalizadores se empleaban para reducir el tiempo de la reacción de 15 h a 2 h a 150 °C con 5 % mol de acetato de zinc o acetilacetona de zinc.

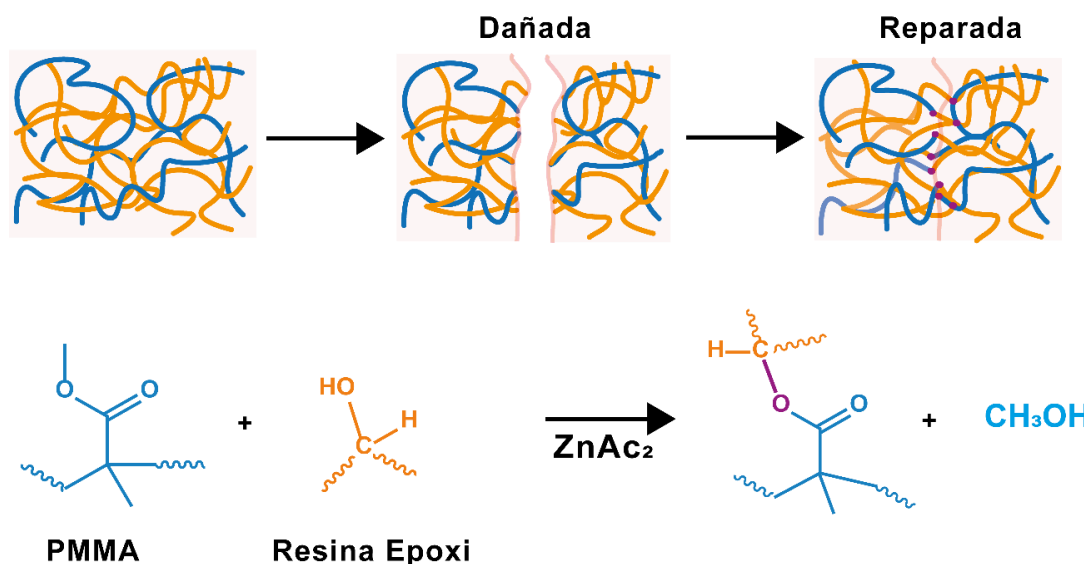


Figura 2.37 Esquema del mecanismo de autorreparación que puede tener lugar entre el PMMA y la resina epoxi.

El estudio del mecanismo de reparación constó de un análisis morfológico por SEM y de las reacciones mediante espectroscopia Raman y RMN. A diferencia de lo observado en el EMAA, el estudio morfológico de las superficies de fractura antes y después del tratamiento térmico de la reparación no revela cambios significativos Figura 2.38.

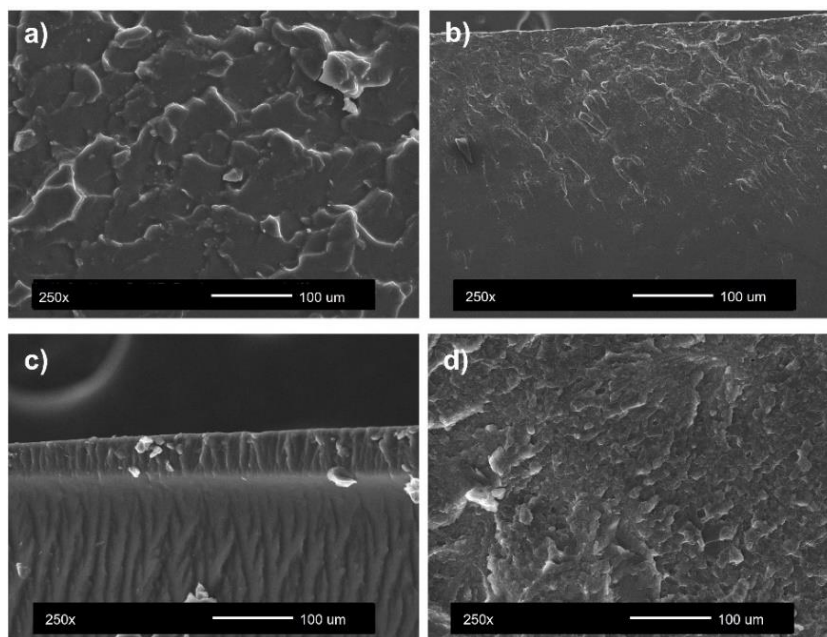


Figura 2.38 Imágenes de SEM de las superficies de fractura antes (a y b) y después (b y d) del proceso de autorreparación, para el PMMA polimerizado (a y c) y PMMA molido (b y d).

La Figura 2.39 muestra la evolución de los espectros Raman con la temperatura, la muestra se calentó hasta 150 °C durante 310 min, aunque no se apreciaron cambios significativos por encima de 120 min. Los espectros Raman tomados a altas temperaturas presentan más ruido que dificulta el análisis, sólo la región de 1000 – 1350 cm^{-1} mostró resultados relevantes. Entre 1200 – 1280 cm^{-1} , aparecen las bandas relacionadas con los enlaces éter, C–O–C, [48,50,52]. La deconvolución de estas señales permite analizarlas en más detalle. Al aumentar la temperatura, la banda a 1248 cm^{-1} no se modifica mientras que la banda a 1228 cm^{-1} aumenta en intensidad. Es importante destacar que estas señales también aparecen en la resina virgen y no en el PMMA. La resina epoxi contiene en su estructura química el grupo funcional éter, que no interviene en la reacción de curado, por lo que no varía con la temperatura. Esta modificación la podemos

relacionar directamente con la formación del enlace éter durante la reacción de transesterificación entre la resina epoxi y el PMMA [39,53].

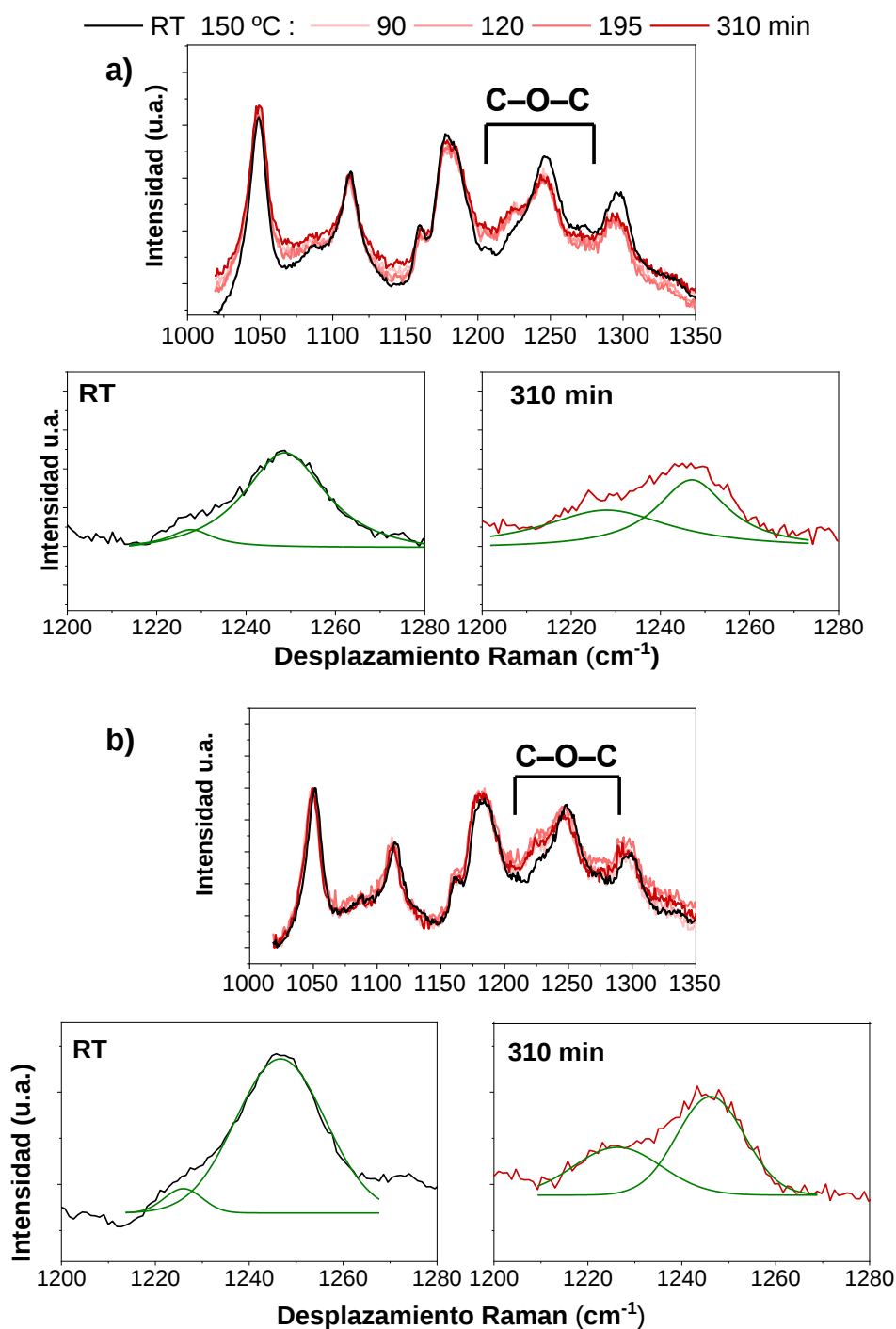


Figura 2.39 Evolución de los espectros Raman con la temperatura y el tiempo en la región de 1200 – 1280 cm⁻¹ para a) PMMA polimerizado y b) PMMA molido.

La Figura 2.40 muestra el espectro completo de RMN ^{13}C realizado a tres tipos de muestras: resina epoxi, resina con PMMA, y resina con PMMA tratada térmicamente. La región comprendida entre 165 – 100 ppm, correspondiente a la región aromática de la resina epoxi, Bisfenol F y A, no presenta cambios significativos en el espectro de las mezclas ni tampoco con el tratamiento térmico. El análisis de la región comprendida entre 85 – 35 ppm revela las posibles reacciones entre el PMMA y la resina (Figura 2.41). En la muestra de la resina epoxi, la banda más intensa a 71 ppm, se corresponde con los grupos C – O de los éteres y alcoholes presentes en la resina epoxi [54–57], a 60.7 ppm aparece la banda asociada a los grupos C – N [55,58] presentes en el endurecedor, y a 53 ppm una banda que se puede relacionar con los ciclos epoxi remanentes [56] y, principalmente a los metilenos de una amina [59]. A menores desplazamientos, se observa una banda a 42 ppm que se relaciona con los grupos CH_2 entre los bencenos de la resina epoxi [57]. Al incorporar el PMMA a la resina (Figura 2.41 b), se observó la aparición de una banda a 45 ppm. Esta banda se puede relacionar con el carbono cuaternario del PMMA [60,61], pero se observa cómo esta banda desaparece tras el tratamiento térmico. Si esta banda fuera por el carbono cuaternario, no debería desaparecer al aplicar temperatura (como se observa en la Figura 2.41 c). Sin embargo, a mayores desplazamientos para el PMMA entre 51 – 53 ppm, se reporta la señal debida al grupo – O– CH_3 [62,63]; esta banda suele aparecer como un hombro sobre la señal del carbono cuaternario, pudiendo aparecer solapadas. Por ello, se podría justificar la desaparición de la banda 45 ppm tras el tratamiento térmico por la eliminación del grupo O– CH_3 . Se repitieron las medidas y los resultados fueron similares, se observaba cómo la banda a 44.7 pm disminuía significativamente cuando se aplicaba un tratamiento térmico de 150 °C y 2 h sobre las muestras con PMMA.

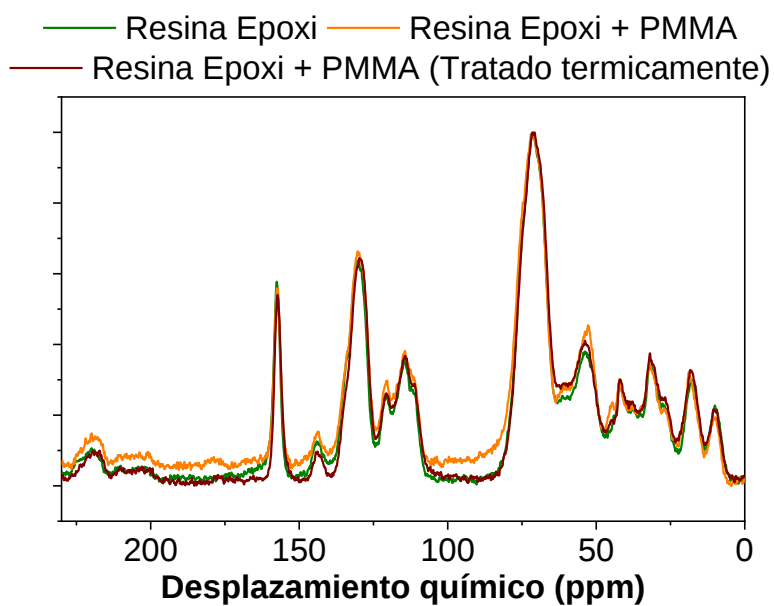


Figura 2.40 Espectro RMN para la resina epoxi, y resina con PMMA sin tratar y tratadas térmicamente.

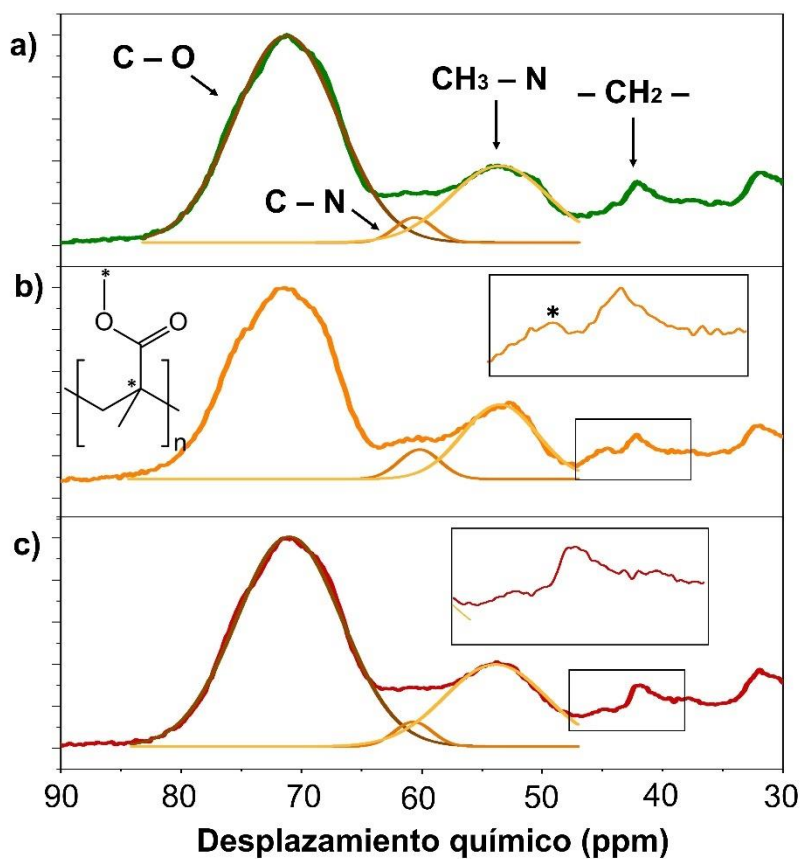


Figura 2.41 Espectro RMN en la región 90 – 30 ppm para a) resina epoxi b) resina con PMMA y c) resina con PMMA tratada térmicamente.

Por último, en la región comprendida entre 45 – 0 ppm, aparecen las señales de los CH₃ correspondientes a la resina epoxi, amina y bisfenol (Figura 2.42). Al deconvolucionar la señal a 17 ppm se observó que, al incorporar el PMMA aparece una banda a 15.5 ppm que se pudo relacionar con el grupo metilo del PMMA [63].

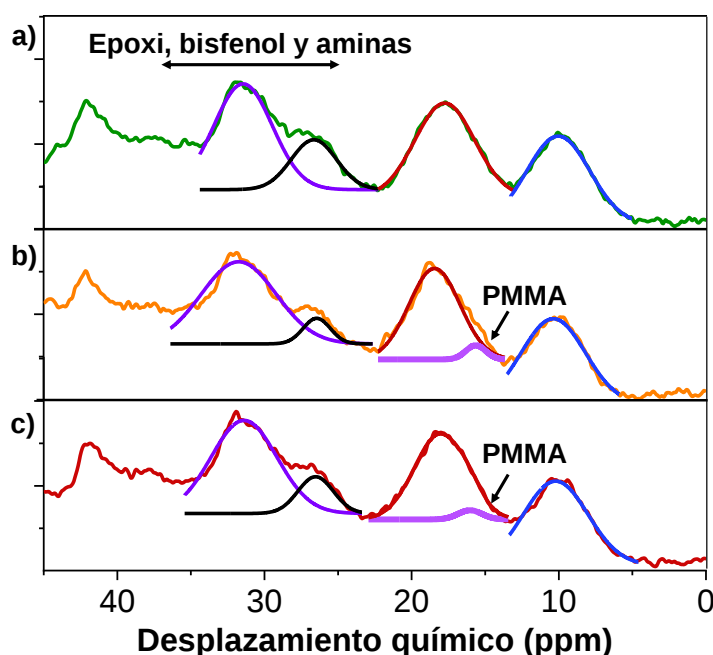


Figura 2.42 Espectro RMN en la región de 45 – 0 ppm para la a) resina epoxi b) resina con PMMA y c) resina con PMMA tratada térmicamente.

El estudio de las reacciones de autorreparación de un sistema polimérico supone un reto. La ruptura y formación de enlaces en la red polimérica, no siempre es un sistema sencillo para evaluar mediante técnicas espectroscópicas, debido a los sutiles cambios en el entorno químico de estos enlaces. A pesar de ello, en este trabajo se han observado cambios en la intensidad y desplazamiento que pueden dar indicios de que estas reacciones están sucediendo, pero, es necesario tomar estos resultados de un modo cualitativo.

Finalmente, las mezclas se sometieron al mismo protocolo de reparación, 150 °C durante 2 h, después de la fractura total del material. Tras el protocolo, las muestras aparecían unidas pudiéndose manipular sin problemas (Figura 2.43).

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

Sin embargo, esta unión era débil y al colocar las muestras en la máquina de ensayo se rompían, por la presión que ejercen las mordazas.

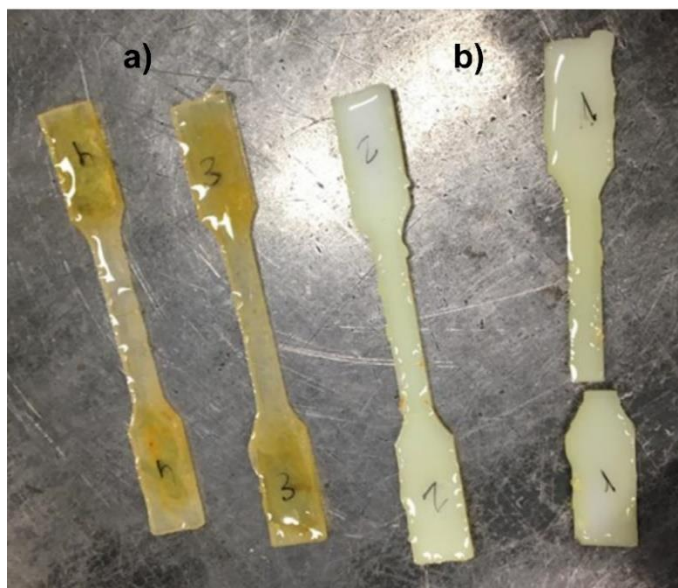


Figura 2.43 Muestras reparadas a) PMMA polimerizado y b) PMMA molido.

e. Conclusiones preliminares

Se han estudiado dos alternativas para incorporar el PMMA en la resina, por simple mezclado del polímero en la resina y por reacción de polimerización *in-situ* del monómero durante la reacción de curado. Es la primera vez que se evalúa la viabilidad del PMMA como agente reparador para resinas epoxi autorreparables. A temperaturas alrededor de los 150 °C, se ha planteado la posible formación de enlaces reversibles de transesterificación entre los grupos éster del PMMA y los alcoholes de la resina epoxi que se pudieron monitorizar por espectroscopía Raman y RMN.

2.4. Mezclas resina epoxi – polímeros superabsorbentes

Los polímeros superabsorbentes (SAPs) son conocidos por la capacidad de absorción de grandes volúmenes de agua, lo que implica un aumento considerable de su tamaño. Además, son biodegradables, biocompatibles y presentan bajo coste. Por ello, podemos encontrarlos en diferentes sectores, como el sanitario [64–67], el alimentario [68,69] o en sectores primarios, como la agricultura [70,71]. En el área de construcción se usaban en el hormigón para dotarlos de resistencia frente a procesos de congelación/descongelación y mitigar los efectos de la contracción [72]. Con el creciente interés en el área de autorreparación, se analizó el uso de los SAPs como agentes de reparación, como en el caso del hormigón donde se ha observado la reparación de grietas debido al hinchamiento y bloqueo inducido por el aumento de volumen de los SAPs [73–75].

Esta estrategia se trasladó a los polímeros, siendo utilizada por primera vez en matrices termoestables por Yabuki y col. [76] en 2012. Reportaron un recubrimiento multicapa autorreparable para la inhibición de la corrosión sobre acero al carbono, al incorporar un polímero comercial superabsorbente a una matriz de tipo vinil éster (VEP). En 2018, desarrollaron otro sistema basado en microfibras de un polímero superabsorbente entre capas de VEP. Este sistema mostró tanto capacidad de autorreparación como anticorrosiva, además de mostrar un aumento de la resistencia a la polarización con el tiempo [77]. En 2018, Saini y col. [78] presentaron un estudio electroquímico de un sistema de recubrimiento de polvo de epoxi-poliéster de tres capas, demostrando la capacidad del SAP de bloquear la grieta y evitar la corrosión.

En este apartado se muestran los resultados más relevantes de la incorporación de un polímero superabsorbente, la poli(acrilamida-co-ácido acrílico) con potasio como contraión, a una matriz epoxi para el diseño de un recubrimiento autorreparable inhibidor de la corrosión mono y bicapa.

a. Caracterización del SAP

En primer lugar, estudiamos el tamaño de partícula del SAP comercial (SAPⁱ). Este presenta un tamaño de partícula comprendido entre 300 – 500 μm (Figura 2.44 a y b). Se decidió someterlo al mismo proceso de crio-molienda que el EMAA y el PMMA para reducir su tamaño, obteniéndose tamaños hasta diez veces menores a su tamaño original, 10 – 40 μm , y al que denominaremos SAP^g.

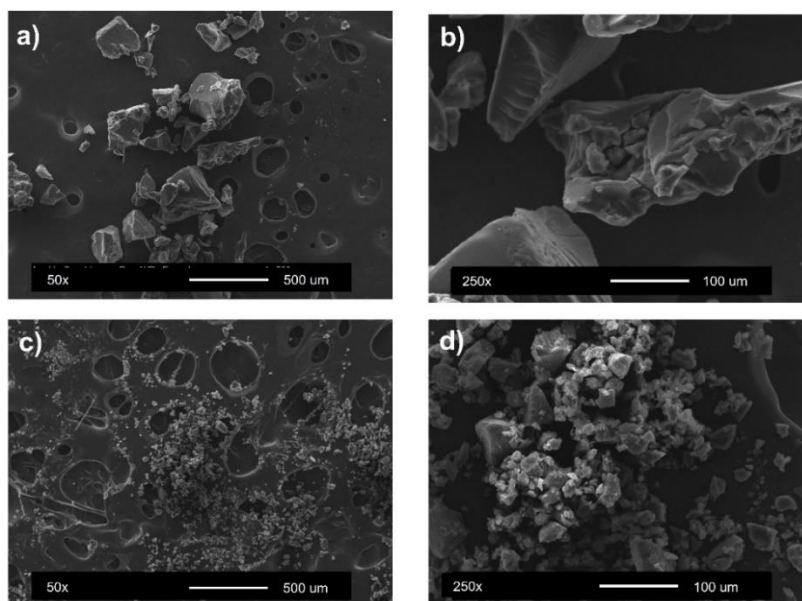


Figura 2.44 Imágenes de SEM de a) y b) SAPⁱ y c) y d) SAP^g.

La Figura 2.45 muestra la adsorción de agua de ambos sistemas. A simple vista, el SAPⁱ muestra granos definidos y bordes diferenciados, mientras que el SAP^g parece perder esta dimensión de grano adoptando una textura tipo gel. Esto hace que se vea más transparente (Figura 2.45 d), lo que indica una mayor retención de agua al disminuir el tamaño de grano.

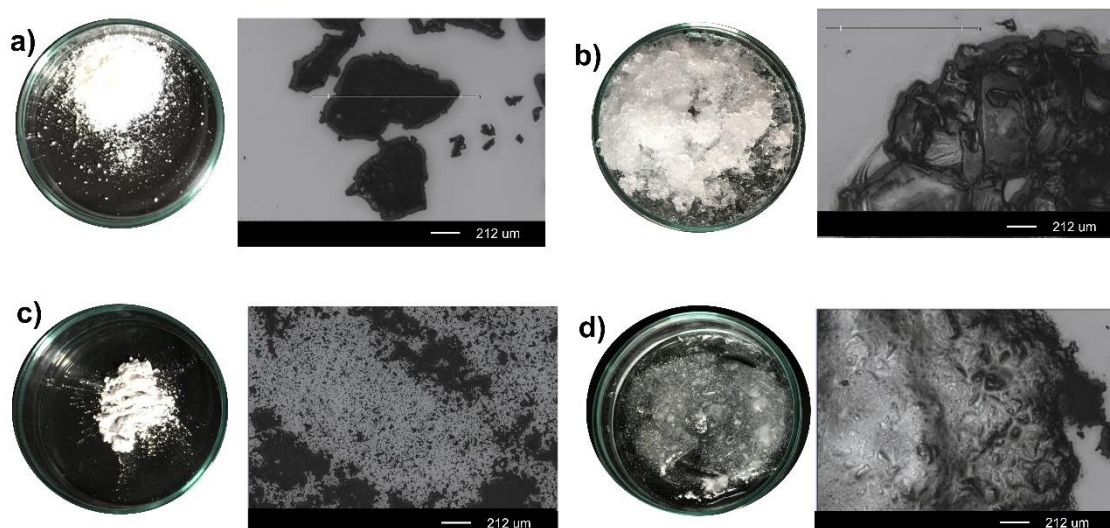


Figura 2.45 Imágenes y micrografías de: SAPⁱ a) antes y b) después de la absorción de agua.; y SAP^g a) antes y b) después de la absorción de agua,

Se estudió la capacidad de retención de agua del SAP mediante el método de filtración [79]. Para ello, se sumergió una cantidad específica de SAP seca (m_1 : 0.2 g) en 100 g de agua destilada (m_2) en un vaso de 500 ml. La solución se filtró a diferentes intervalos (1, 2, 5, 10, 20 min y 24 h). El papel de filtro se presaturó previamente con agua destilada para asegurar que no hubiera absorción de la solución en el filtro. La masa de agua filtrada (m_3) se determinó 1 min después de que no cayera ninguna gota de agua.

$$AC = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \quad (2.2)$$

La capacidad de absorción de agua se encuentra altamente ligada al tamaño de partícula del polímero, como se aprecia en la Tabla 2.10 donde se recogen los valores obtenidos para ambos tamaños. La capacidad de absorción del SAPⁱ aumenta gradualmente con el tiempo, desde 190 g/g hasta 290 g/g tras 20 min, manteniéndose constante hasta las 24 h. El SAP^g mostró valores superiores a SAPⁱ a tiempos cortos, con una capacidad de absorción de agua de 470 g/g tras 2 min de contacto, y se mantuvo constante a lo largo del tiempo con pequeñas variaciones (± 30 g/g). Este resultado concuerda con lo observado por Omidian y col. [80] que, cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor es la tasa y el grado final de adsorción. Así mismo, menores tamaños de partícula dan lugar

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

a un mayor volumen intersticial, entendido como el espacio comprendido entre partículas, dándose una mayor adsorción de agua entre las partículas del SAP [81]. La desorción de agua se analizó tras un ciclo de 3 h en la estufa a 80 °C y a temperatura ambiente durante 48 h. Ambos sistemas mostraron una pérdida de peso similar, alcanzando un 90 % de desorción de agua a pequeños porcentajes de agua (10 g de agua para 0.2 g de SAP).

Tabla 2.10 Capacidad de absorción de agua (g/g) del SAP con el tiempo.

Tiempo (min)	Capacidad de absorción de agua (g/g)	
	SAP ⁱ	SAP ^g
1	190	440
2	220	470
5	240	500
10	270	450
20	290	480
1440	300	460

A continuación, se estudió la temperatura de degradación del SAP para ambos tamaños mediante TGA en atmósfera inerte (Figura 2.46). Ambos muestran comportamientos similares, presentando una descomposición en tres etapas. Una primera caída pronunciada que supone aproximadamente un 21 – 24 % del peso a 280 °C, la máxima pérdida de peso ocurrida en esta etapa se asocia a la pérdida de agua adsorbida en la superficie de las partículas, también conocida como agua ligada. La segunda etapa desde 280 a 380 °C, supone una pérdida de un 40 – 50 % del peso, y se relaciona con las reacciones de deshidratación intermolecular y algunas reacciones de despolimerización iniciales; y la última etapa que es la degradación del SAP y supone una pérdida del 70 – 80 % en peso a 500 °C [82,83].

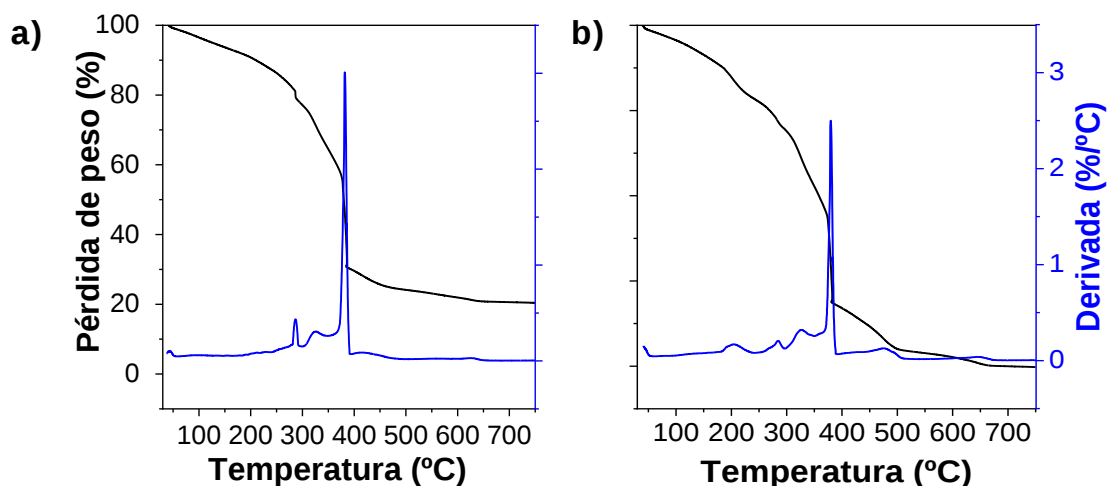


Figura 2.46 TGA en atmósfera inerte para a) SAPⁱ y b) SAP^g.

Previo a la preparación de la mezcla, se analizó el porcentaje de agua retenida y las condiciones de secado del SAP mediante ensayos de DSC (Figura 2.47). En ambos casos, el primer barrido presenta un pico endotérmico que puede atribuirse a la pérdida de agua [83,84]; con un valor máximo de 169 °C que disminuye hasta 123 °C, con la reducción del tamaño de partícula (SAP^g). Sin embargo, el área bajo la curva es mayor para SAP^g, sugiriendo una mayor cantidad de agua ambiental. El protocolo de secado del SAP se fijó en 100 °C durante 3 h, comprobando su eficacia mediante un barrido dinámico tras llevar a cabo el secado en el DSC mediante un barrido isoterma (Figura 2.47). Este protocolo permite eliminar completamente el agua adsorbida; también se pueden identificar la T_g de ambos polímeros a 131 °C (SAPⁱ) y 160 °C (SAP^g). Este aumento puede ser debido a que, al reducir el tamaño de partícula, disminuye el volumen libre, y se produzca un aumento de la interacción intramolecular incrementando la T_g [85].

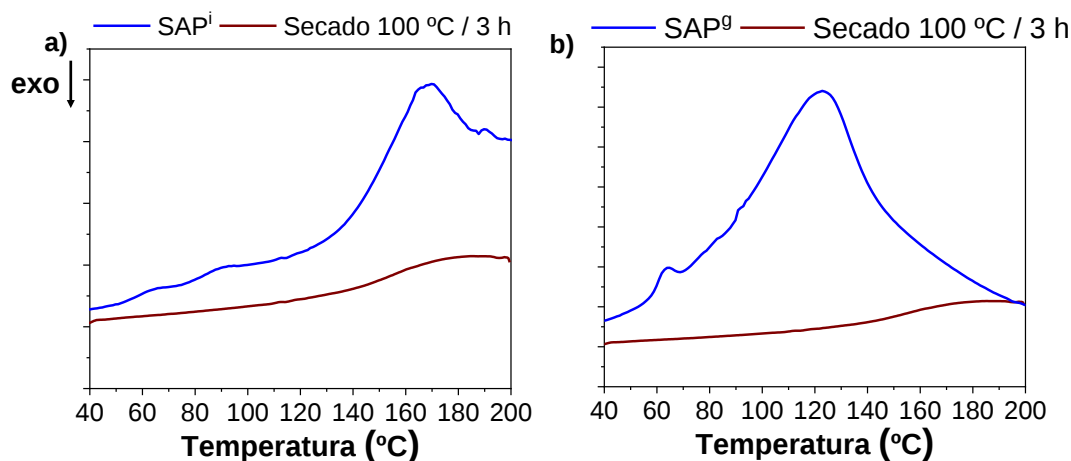


Figura 2.47 Curvas dinámicas DSC del SAP sin secado previo y secado a 100 °C durante 3 h a) SAPⁱ y b) SAP^g.

b. Caracterización de las mezclas

Una vez analizado el SAP, se pasó a preparar las mezclas con la resina tal y como se detalló en el apartado experimental (ER – SAPⁱ y ER – SAP^g). Las viscosidades obtenidas se muestran en la Tabla 2.11, donde se observa como la incorporación del SAP produce un aumento de la viscosidad. Este aumento resulta más significativo para el SAP de menor tamaño, ya que un tamaño de partícula más pequeño implica una mejor dispersión y, por tanto, un aumento de la viscosidad de la resina [24,29].

Tabla 2.11 Viscosidad de las mezclas a 23 °C

% en peso SAP	Viscosidad (cP)	Velocidad (rpm)
0	619	
10 – SAP ⁱ	652	100
10 – SAP ^g	746	

La Figura 2.48 a muestra el curado de las mezclas, observándose una ligera disminución del área bajo la curva, por la inclusión del SAP. En la curva de DSC de las muestras curadas, Figura 2.48 b, se observa una disminución de la T_g de 69 °C a 61 °C por la incorporación del polímero, para ambos tamaños. Por último, la Figura 2.48 c muestran la estabilidad térmica de las muestras presentando un comportamiento similar con la temperatura. Se produce una pérdida de peso paulatina inicial de un 7 % en peso, y un aumento de aproximadamente 10 °C en su estabilidad térmica, tomado a partir del valor del máximo de la derivada.

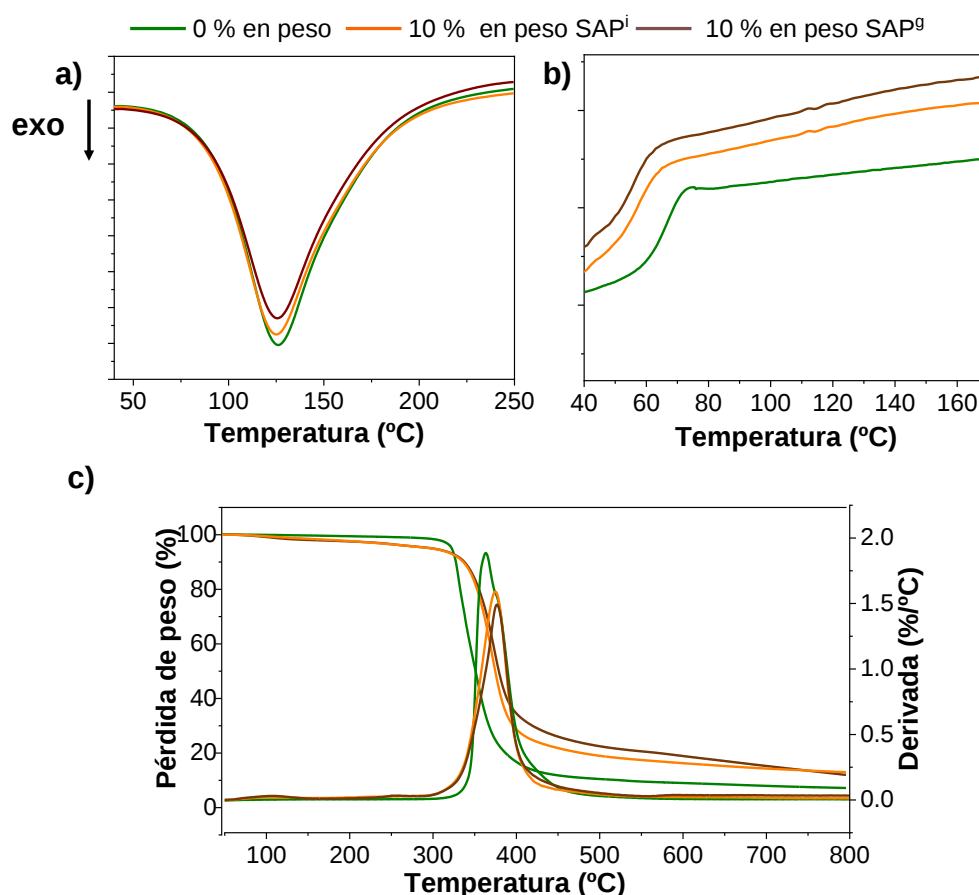


Figura 2.48 Termograma DSC de a) mezclas sin curar y b) mezclas curadas; c) análisis termogravimétrico de las mezclas.

Se analizó la morfología de la mezcla mediante microscopía electrónica de barrido y un tensiómetro óptico. La superficie de fractura de ambos sistemas, ER – SAPⁱ y ER – SAP^g, muestra una zona rica en partículas que se corresponde con la cara inferior de las muestras (Figura 2.49). Esta localización indica que las

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

partículas precipitan durante el proceso de curado, esto puede ser debido a que durante el curado se produce la disminución de la entropía debida al aumento del peso molecular a medida que la resina epoxi se cura; esto cambia la energía libre de mezcla y la viscosidad de la mezcla [86], lo que produce la precipitación del SAP durante el curado.

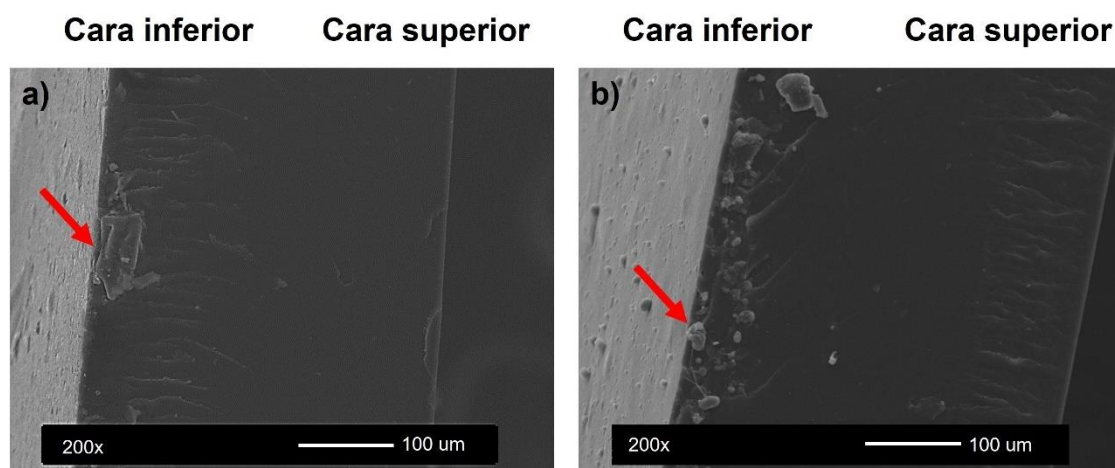


Figura 2.49 Imágenes de SEM de la superficie de fractura de las mezclas a) ER – SAPⁱ y b) ER – SAP^g. La flecha roja marca la posición del SAP en la cara inferior de las muestras.

A continuación, se realizó un análisis más detallado de este fenómeno mediante un tensiómetro óptico. Analizando la evolución temporal de una gota de agua depositada en la superficie inferior y superior se observan claras diferencias en su comportamiento. La evolución temporal de la gota en las películas con SAP difiere según sea en la superficie superior, donde permanece constante, o inferior, donde se va perdiendo la forma semiesférica de gota indicando la adsorción de la misma por el SAP. Por otro lado, se puede observar que la adsorción de agua en la película ER – SAP^g es más rápida, se realiza en un tiempo inferior a 60 s frente a los 220 s del SAPⁱ, debido a su mayor capacidad de adsorción mencionada anteriormente [80,81].

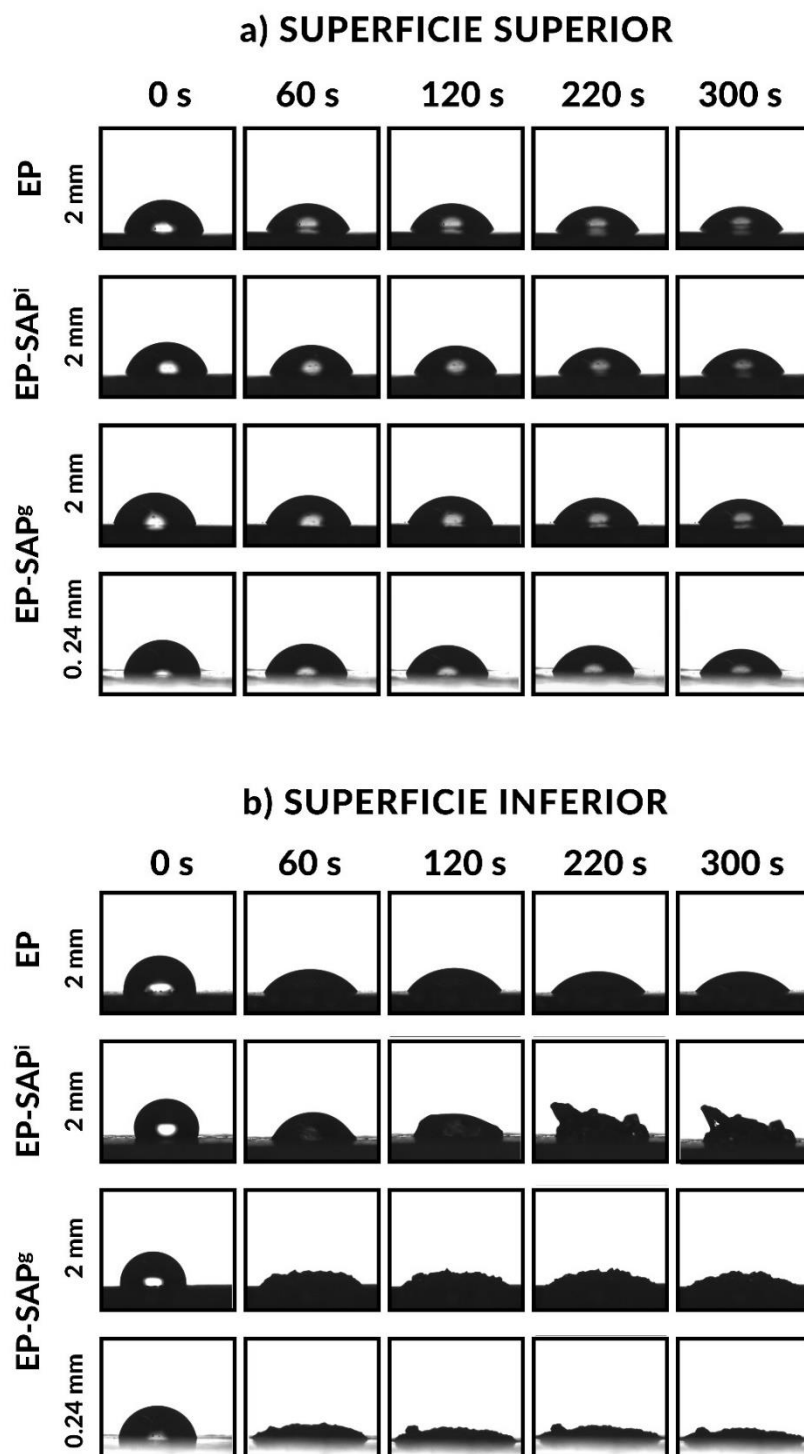


Figura 2.50 Evolución de una gota de agua con el tiempo sobre películas de la resina y sus mezclas. Orientación del curado: a) superficie superior y b) superficie inferior.

c. Proceso de autorreparación

Tras este análisis, se selecciona el SAP de menor tamaño, SAP^g, para analizar la capacidad de autorreparación, al presentar una mayor capacidad de adsorción de agua. Se desarrollaron tres tipos de recubrimientos, tal y como se esquematiza en la Figura 2.51. A continuación, se detalla el procedimiento para obtener los mismos:

SAP – bottom: La mezcla sin curar se deposita manualmente sobre el acero (o latón) y, durante el curado, el SAP precipita y queda confinado entre la capa de resina y el acero. El espesor del recubrimiento fue de $520 \pm 90 \mu\text{m}$

SAP – top: La mezcla se deposita igualmente sobre el acero (o latón), pero el sistema se gira antes de introducirlo en la estufa. De esta manera, durante el curado, el SAP precipita en la superficie de la resina. El espesor del recubrimiento fue de $410 \pm 10 \mu\text{m}$.

SAP – sándwich: La metodología seguida es igual al recubrimiento 1, pero se parte de un acero (o latón) pre-tratado con una capa de resina curada. Tras el curado de la segunda capa, el SAP queda confinado entre dos capas de resina. El espesor del recubrimiento fue de $700 \pm 100 \mu\text{m}$.

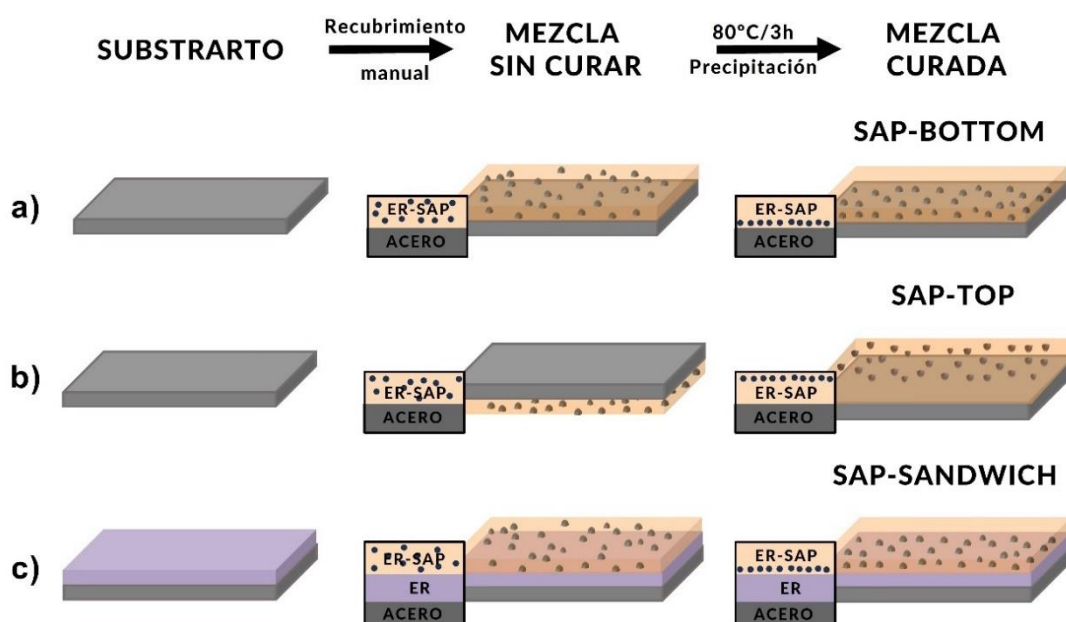


Figura 2.51 Esquema de la preparación de los recubrimientos a) SAP – bottom, b) SAP – top y c) SAP – sándwich.

El proceso de autorreparación se estudió *in situ* mediante micrografías. Para ello, se crearon grietas superficiales de 200 μm de ancho y 100 μm de profundidad, con la ayuda de un bisturí, y se analizó la evolución temporal mediante micrografías (Figura 2.52). Se observaron dos mecanismos diferentes en función de la localización del SAP. En los recubrimientos de SAP – bottom y SAP – sándwich, las partículas se encuentran confinadas y, al entrar en contacto con el agua, se hinchan y difunden a la superficie sellando la grieta, debido al aumento de su volumen. Mientras que para el recubrimiento SAP – top, las partículas al entrar en contacto con el agua se hinchan formando una capa homogénea en una zona más amplia.

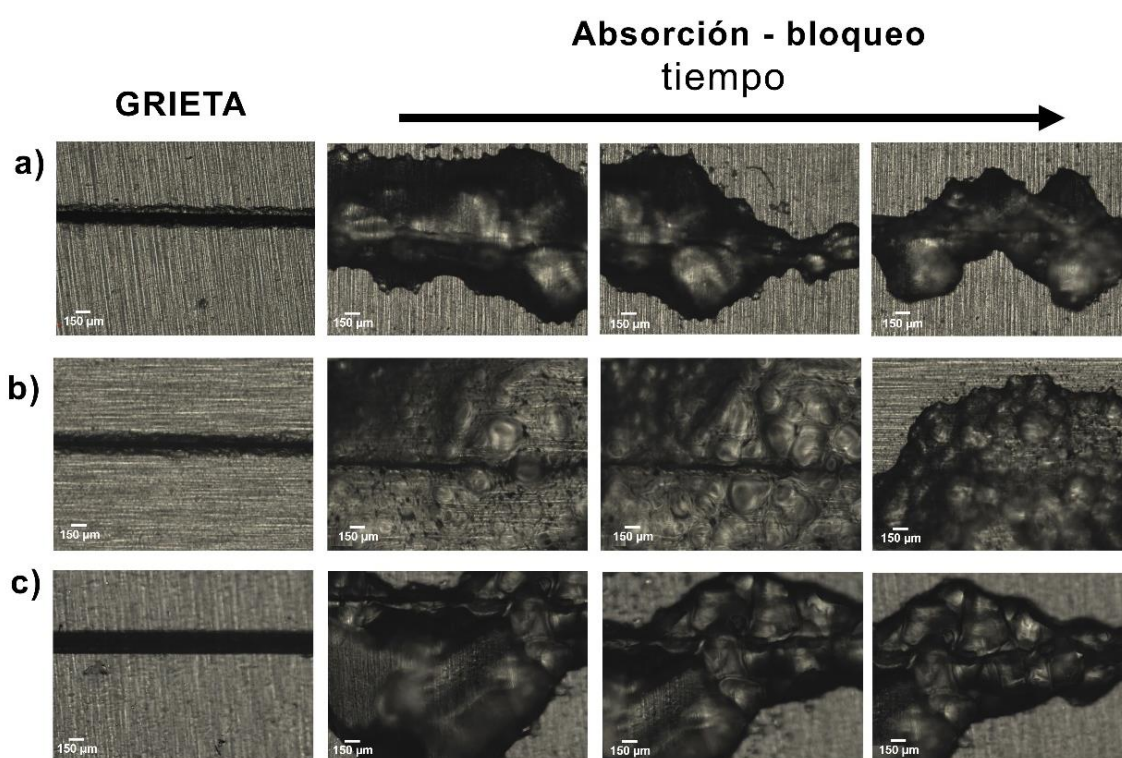


Figura 2.52 Micrografías de la evolución del proceso de autorreparación para los recubrimientos a) SAP – bottom, b) SAP – top y c) SAP – sándwich.

Una vez cesa el contacto con el agua, comienza el proceso de desorción a temperatura ambiente y el revestimiento aparece seco en menos de 15 min (Figura 2.53). Una vez más, tanto el revestimiento SAP – bottom como el sándwich se comportan de forma similar tras la desorción del agua, con el SAP seco adherido a la superficie y puenteando la grieta. El SAP – top presenta una

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

capa de polímero seco en toda la superficie que ha estado en contacto con la gota de agua y no sólo en la grieta. La superficie se vuelve opaca en esta zona, lo que podría atribuirse a la presencia de moléculas de agua restantes atrapadas en la red de SAP. Este comportamiento es coherente con los estudios publicados anteriormente en hormigón [75], y en resinas [76–78] y se muestra de forma esquemática en la Figura 2.54. Consiste en (1) formación de la grieta, (2) absorción y bloqueo de la grieta y (3) desorción. Este mecanismo de autorreparación no produce el sellado de la grieta, como sucede con los termoplásticos, sino un bloqueo o cierre local y temporal de la grieta durante la duración del estímulo, el agua.

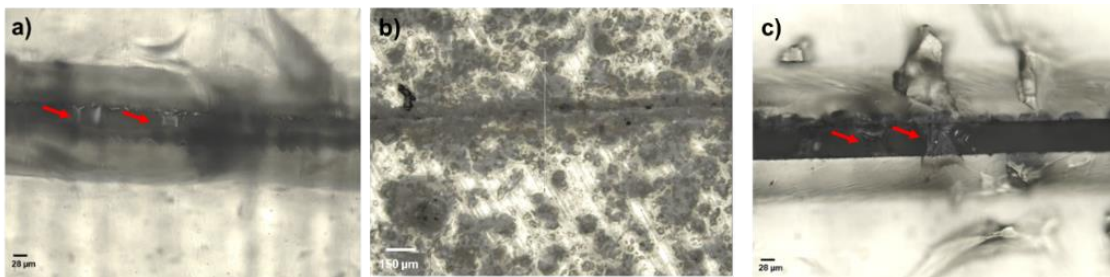


Figura 2.53 Micrografías de los recubrimientos tras la desorción del agua a) SAP – bottom, b) SAP – top y c) SAP – sándwich. La flecha roja indica la localización del SAP en la grieta.

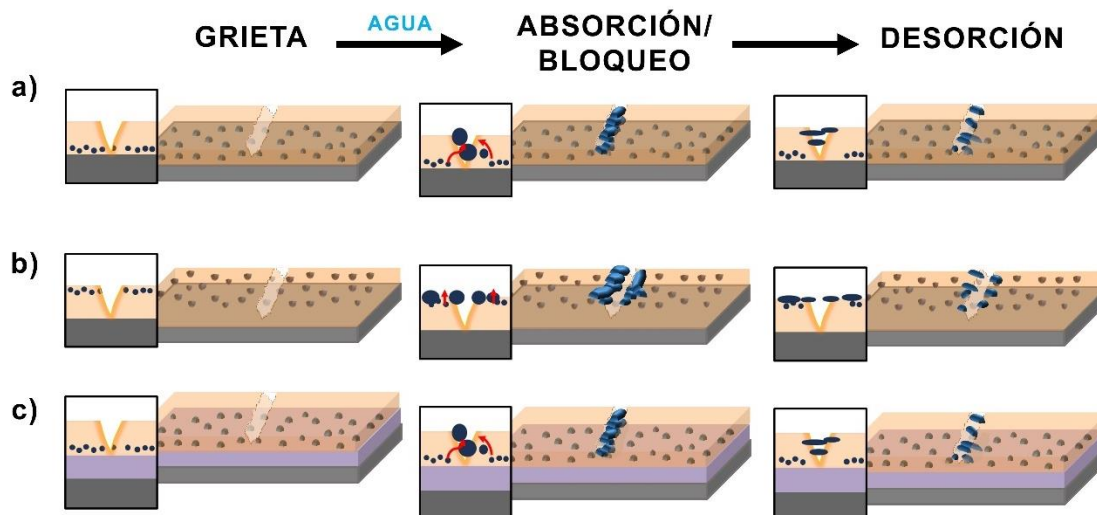


Figura 2.54 Esquema de los procesos que tienen lugar durante la autorreparación a) SAP – bottom, b) SAP – top y c) SAP – sándwich. La flecha roja indica la dirección del SAP tras el hinchamiento.

Este comportamiento de bloqueo de agua sugiere un uso potencial como recubrimiento anticorrosión, por lo que se decidió iniciar una colaboración con el grupo Electroquímica y Corrosión (ECORR) del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas para llevar a cabo un estudio en profundidad de la corrosión de una placa de acero. La corrosión se analiza mediante la evolución temporal de medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en soluciones salinas. La solución de NaCl al 3 % en peso, similar a la concentración de cloruro del agua de mar, se eligió como medio corrosivo, ya que un tipo de corrosión muy común en los automóviles es el de la perforación de la carrocería, que se inicia en zonas ocultas, como el interior de las juntas y los solapamientos, donde es probable que se acumule agua, sal, suciedad y polvo. Además, esta concentración presenta la ventaja experimental de tener muy buena conductividad, facilitando así las mediciones electroquímicas [87,88].

Se sabe que la salinidad de la solución disminuye la capacidad de hinchamiento de los polímeros superabsorbentes [82,89–91]. Mahon y col. [82] analizaron este comportamiento en el SAP empleado en esta tesis y reportando una cinética de hinchamiento de segundo orden, modelo de Schott. Atendiendo a estos resultados, la concentración de NaCl elegida minimiza dicho efecto.

En primer lugar, se estudió el comportamiento de los recubrimientos mediante mediciones EIS globales en la macro escala. Para ello, se utilizaron las tres configuraciones del recubrimiento y una de referencia de la resina epoxi (ER) sin realizar defectos artificiales en su superficie. Se utilizaron cuatro celdas electroquímicas para estudiar simultáneamente la evolución temporal de las propiedades de barrera de los recubrimientos. Tras un periodo de caracterización de 9 meses, todas las muestras estudiadas presentaban una resistencia del recubrimiento superior a $100 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, quedando fuera del rango de medición precisa, por lo que no fue posible determinar cuantitativamente la evolución de la resistencia del recubrimiento. Cualitativamente, se puede decir que, el grosor junto con las buenas propiedades barrera de los recubrimientos proporciona una protección contra la captación de electrolitos. A lo largo de los 9 meses, no se han desarrollado canales preferenciales a través de los recubrimientos, por lo que se ha evitado el contacto entre los medios agresivos y el sustrato metálico y, en consecuencia, la corrosión. A continuación, se realizó

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

un defecto puntual, un microdefecto artificial circular de $80 \pm 10 \mu\text{m}$ de diámetro, con una aguja en un nuevo conjunto de muestras. Antes de realizar el defecto puntual, se verificó que todas las superficies no presentaran defectos intrínsecos externos, es decir, discontinuidades en el recubrimiento o grietas. Para ello, se realizó una prueba de impedancia tras una hora de exposición al electrolito salino. Todas las muestras mostraron valores de resistencia del recubrimiento superiores a $100 \text{ M}\Omega$, lo que indica la ausencia de macrodefectos previos que pudieran interferir en la caracterización. A continuación, se realizó el defecto puntual y después de esto, se realizaron mediciones EIS diarias, para controlar la evolución de la resistencia del recubrimiento y la capacitancia de este. Se observaron dos comportamientos:

i) Los recubrimientos de referencia, ER, y SAP – top mostraron valores de resistencia de recubrimiento inferiores a $100 \text{ M}\Omega$ desde el primer día, dentro del rango de medida disponible. Así pues, se estudiaron la resistencia y la capacitancia del revestimiento durante 20 días. Los espectros de impedancia se representan en diagramas de Nyquist. La Figura 2.55 muestra la evolución de los resultados de impedancia frente al tiempo de inmersión obtenidos para el recubrimiento ER y SAP – top. Ambos sistemas muestran una reducción del diámetro del primer y segundo semicírculo con el tiempo de inmersión, lo que puede estar relacionado con una disminución de la resistencia del recubrimiento y de la resistencia a la transferencia de carga. Cuanto menor es la resistencia del recubrimiento y la resistencia a la transferencia de carga, mayor es la velocidad de corrosión. Este resultado indica que estos recubrimientos no muestran un proceso de autorreparación, es decir, el electrolito entra en mayor cantidad a través del defecto puntual y de la superficie adyacente del recubrimiento, permitiendo que el proceso de corrosión tenga lugar en la interfaz electrolito/metal. Las Figura 2.55 b y d muestran imágenes de las muestras estudiadas, donde se observa la extensión de la corrosión (óxidos de hierro rojizos). El comportamiento comparable del recubrimiento SAP – top con el sistema ER, en cuanto a la tendencia de la resistencia con el tiempo de inmersión, podría atribuirse a la pérdida de adherencia y a la lixiviación de las partículas SAP de la superficie del recubrimiento, lo que ha sido observado por Saini y col. [78] en sistemas de morfología no sándwich.

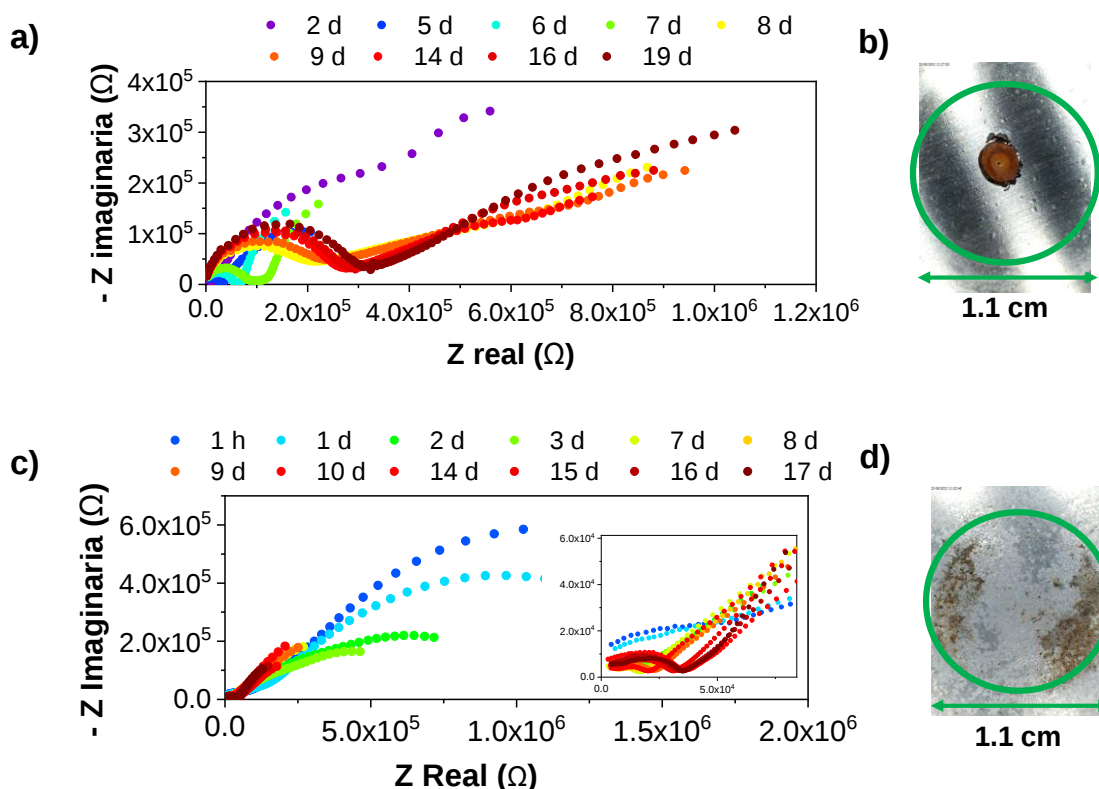


Figura 2.55 Evolución de las gráficas de Nyquist con el tiempo de inmersión para los recubrimientos a) ER y c) SAP – top. Micrografías de la extensión de la corrosión en la zona ensayada al final del experimento b) ER y d) SAP – top.

ii) Los sistemas de recubrimiento SAP bottom y SAP sándwich mostraron valores de resistencia de recubrimiento superiores a $100 \text{ M}\Omega$ tras 15 días de exposición al electrolito salino con un defecto puntual. Esto indica que ambos recubrimientos tienen buenas propiedades barrera, siendo necesario realizar dos defectos puntuales adicionales para poder estudiarlos. La Figura 2.56 muestra la evolución frente al tiempo de inmersión para los recubrimientos SAP – sándwich (Figura 2.56 a) y SAP – bottom (Figura 2.56 c) con tres defectos puntuales. El sistema de recubrimiento SAP – sándwich mostró valores de resistencia de recubrimiento superiores a $4 \times 10^7 \Omega$ en la primera hora de exposición a la solución salina. Tras lo cual, los valores de resistencia del recubrimiento disminuyeron con el tiempo de inmersión, alcanzando un valor de $5 \times 10^4 \Omega$ tras 6 días de inmersión con 3 defectos puntuales, más los 15 días de inmersión con 1 defecto puntual. La Figura 2.56 b muestra el recubrimiento al final de las mediciones EIS,

donde se indica la localización de los 3 defectos puntuales en la superficie de la muestra, en azul el primer defecto puntual y en rojo los dos defectos puntuales posteriores. La observación minuciosa de los defectos puntuales y de la zona circundante con el microscopio óptico, reveló la presencia de óxidos de hierro alrededor y en el fondo de los defectos para el sistema SAP sándwich. Por otro lado, el sistema de recubrimiento del SAP – bottom no mostró valores inferiores a $1 \times 10^{11} \Omega$ durante los 10 días de inmersión con 3 puntos de defecto, más los 15 días de inmersión con 1 punto de defecto. Asimismo, la inspección minuciosa de la superficie con el microscopio no reveló evidencias de óxidos de hierro en el fondo de los defectos (Figura 2.56 c), mostrando únicamente un cambio en la transparencia del recubrimiento, como se comentó en las observaciones de la perfilometría. Los resultados de EIS confirman el restablecimiento de la acción de barrera de ambos recubrimientos que limita los procesos redox de la superficie [76–78]. A diferencia de Yabuki y col. [76], no se observan partículas de SAP en la solución al final del periodo de inmersión. Las diferentes capacidades de protección contra la corrosión podrían atribuirse a la eficiencia del bloqueo de las partículas de SAP. Esta eficiencia es directamente proporcional a parámetros conocidos y constantes, como la eficiencia de hinchamiento del SAP, el tamaño de las partículas y la fracción de volumen, e inversamente proporcional al volumen del defecto [78,92]. Así, cuanto mayor sea el volumen del defecto a sellar, menor será la eficiencia considerando todos los demás parámetros iguales para ambos recubrimientos. Por lo tanto, la combinación de la concentración de SAP, el tamaño de las partículas y el comportamiento de hinchamiento parece ser óptima para el recubrimiento de SAP – bottom, mientras que el SAP – sándwich podría mejorarse probablemente aumentando el contenido de SAP.

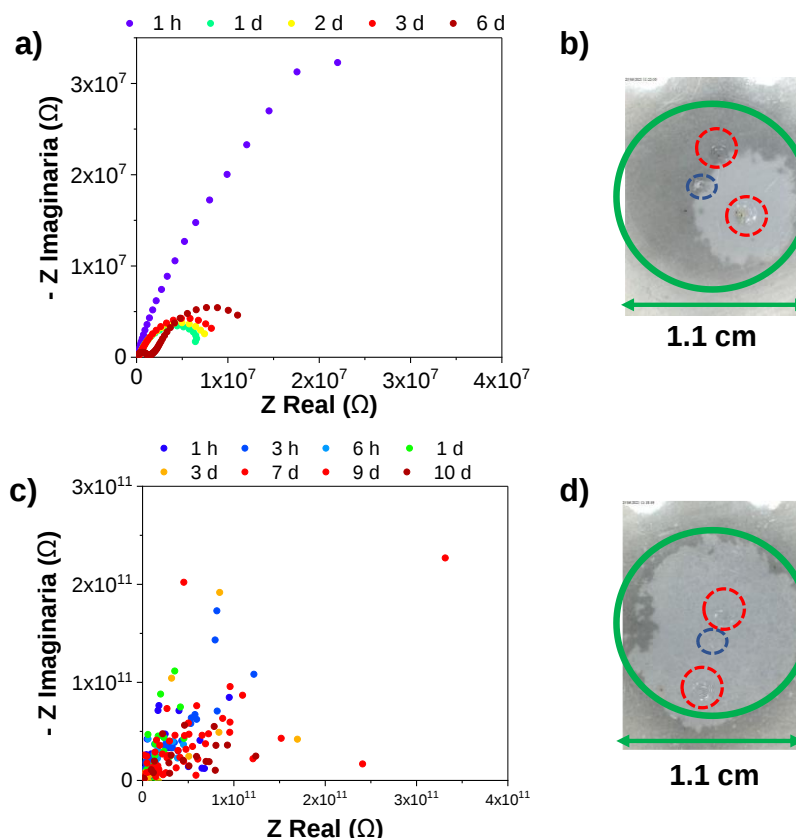


Figura 2.56 Evolución de las gráficas de Nyquist con el tiempo de inmersión para los recubrimientos a) SAP – sándwich b) SAP – bottom. Micrografías de la extensión de la corrosión en la zona ensayada al final del experimento c) SAP – sándwich y d) SAP – bottom.

Tras la caracterización macro, los recubrimientos pueden clasificarse de acuerdo con su resistencia de la siguiente manera: SAP – bottom > SAP – sandwich > SAP – top > ER.

Teniendo esto en cuenta, se preparó un nuevo conjunto de muestras del sistema del recubrimiento SAP – bottom con un espesor menor, con el objetivo de estudiar el efecto de autorreparación a microescala. A efectos de comparación, también se preparó un nuevo conjunto de muestras de referencia, ER, con espesores dentro del mismo intervalo. Tanto las muestras de SAP – bottom como las de ER se expusieron de nuevo durante una hora a una disolución de NaCl en un área de 1.1 cm^2 , para comprobar si había defectos externos y/o intrínsecos. A continuación, se realizó un defecto puntual en su superficie. En ambos casos, un defecto puntual fue suficiente para poder caracterizarlos. Para controlar el efecto de autorreparación, se realizaron mediciones EIS cada 2 h durante 100 h

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

de exposición a la solución salina. Después de esto, las mediciones EIS se realizaron diariamente durante 8 días. La Figura 2.57 muestra la evolución de la resistencia del recubrimiento de ER y SAP – bottom frente a 24 h (Figura 2.57 a) y 8 días (Figura 2.57 b) de inmersión en NaCl 3 % en peso. A efectos de comparación, se ha estudiado la evolución de la resistencia a la transferencia de carga del acero. En las primeras 24 h, la resistencia de transferencia de carga del metal desnudo (acero) comenzó en 1000 Ω y aumentó su valor durante 5 h debido a la formación de la capa de óxido de hierro. Como la capa de óxido no es protectora, la resistencia de transferencia de carga volvió a disminuir después de 10 h, alcanzando un valor de 200 Ω que se mantuvo constante durante los días siguientes. Para los recubrimientos ER y SAP – bottom, los valores obtenidos durante las primeras 24 h fueron comparables entre sí y siguieron tendencias similares. El electrolito comienza a entrar a través del defecto puntual y la zona afectada adyacente, disminuyendo la resistencia (Figura 2.57 b). Los valores ligeramente superiores del recubrimiento ER frente al SAP – bottom no resultan significativos. Tras 24 h de inmersión, la resistencia del recubrimiento SAP – bottom aumenta y recupera sus valores iniciales tras 100 h de inmersión. Este comportamiento se atribuye a una mejora en la capacidad de inhibición de la corrosión por autorreparación de los recubrimientos. Se han observado tendencias similares, una disminución inicial seguida de un aumento, en la resistencia a la polarización en recubrimientos autorreparadores [77,93].

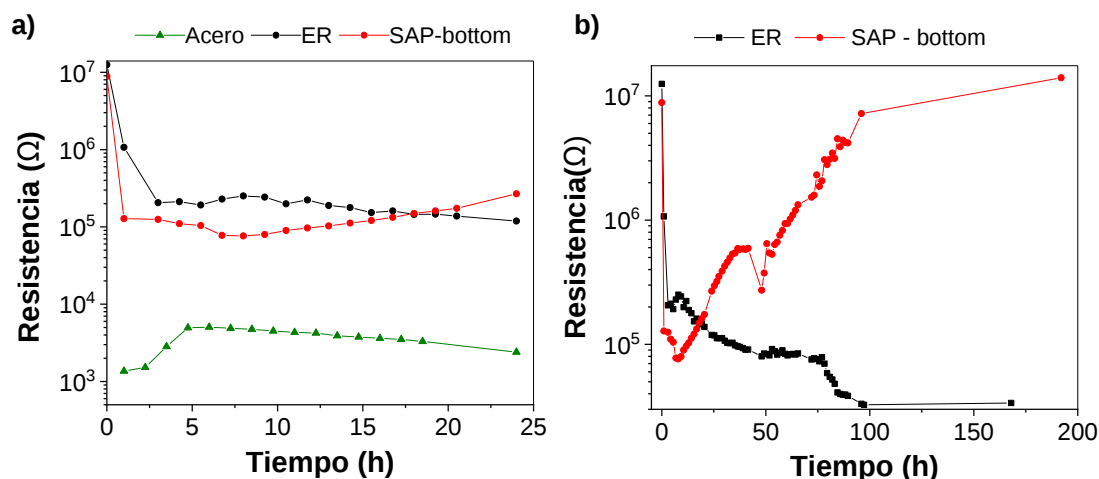


Figura 2.57 Evolución de la resistencia de los recubrimientos durante a) 24 h y b) 8 días de inmersión.

A continuación, se evaluó la distribución de los valores de resistencia del revestimiento en las muestras estudiadas durante 8 días con un sistema de minicélulas (MCS) con un diámetro interior de 700 micras. El barrido de la superficie se realizó desde el centro (defecto puntual) hacia el exterior del área de ensayo terminando en el área no ensayada. La Figura 2.58 muestra el defecto puntual en el centro de cada muestra, la extensión de la corrosión y las zonas afectadas, revelando un comportamiento diferente de ambos recubrimientos. El recubrimiento SAP – bottom controla el área de corrosión, que se limita al fondo del defecto puntual evitando la corrosión en la zona afectada circundante (gris oscuro) (Figura 2.58 a). Por su parte, el recubrimiento ER no evita la corrosión, que se produce en toda la zona ensayada (Figura 2.58.b). Además, el sistema de recubrimiento ER se delamina permitiendo la entrada del electrolito entre la interfaz recubrimiento/metal y, por tanto, extendiendo el área afectada fuera de la zona ensayada.

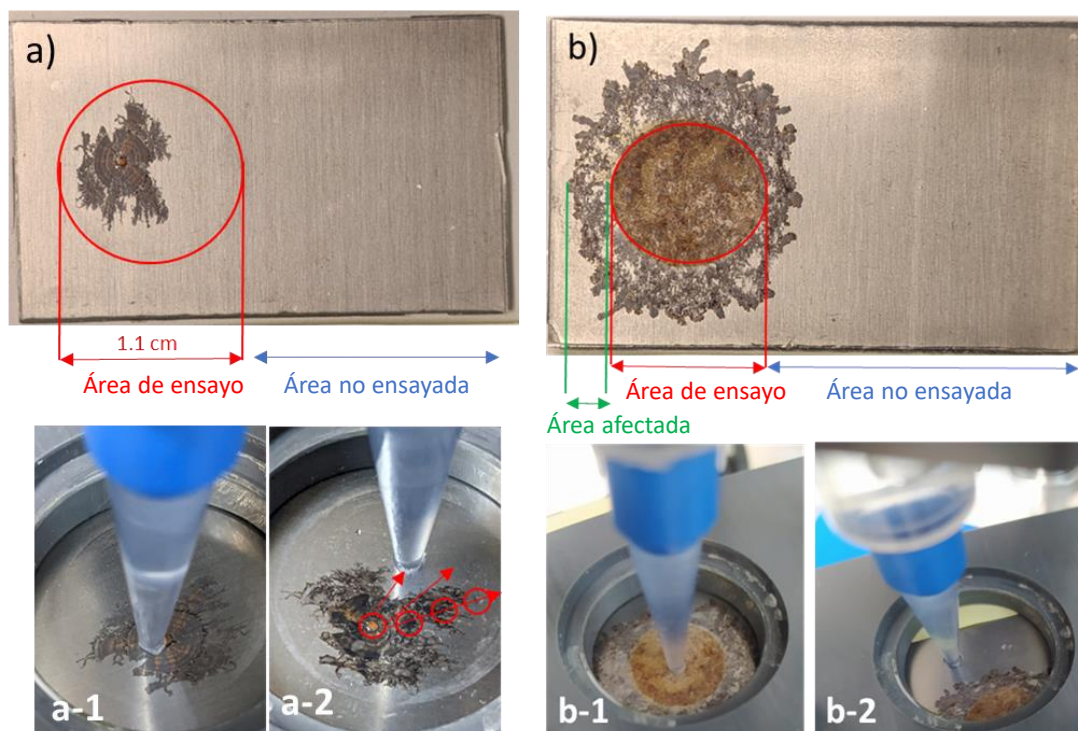


Figura 2.58 Micrografías del defecto puntual para los sistemas de recubrimiento a) SAP bottom y b) ER. Las figuras a1, a2, b1 y b2 muestran, a modo de ejemplo, las diferentes micro zonas estudiadas, así como la dirección de exploración (a2).

Los valores de resistencia del recubrimiento obtenidos mediante el barrido EIS con el sistema de minicélulas se representan en la Figura 2.59. Los valores de resistencia más bajos, del orden de $10^3 \Omega$, son visibles en un área de no más de 1 mm de diámetro para la muestra SAP – bottom en comparación con un área de 2 cm de diámetro para la muestra ER. Estas diferencias se atribuyen al efecto de autorreparación, a la delaminación y a la pobre adhesión en la interfaz recubrimiento/metal de la muestra ER.

Por último, para evaluar la evolución del proceso de autorreparación a microescala, se realizaron mapas de impedancia electroquímica localizada (LEIM) en otro conjunto de muestras, mediante la técnica de impedancia electroquímica localizada (LEIS). En este caso, toda la superficie de la muestra está en contacto con el electrolito (solución salina) y, un electrodo de punta la escanea a una frecuencia fija, obteniendo los valores del módulo de impedancia. Tras introducir la muestra en la célula electroquímica LEIS, se realizó un defecto puntual en la superficie de la muestra. A continuación, partiendo del defecto

puntual de 80 μm de diámetro, se escaneó un área de 4×4 mm obteniendo valores de impedancia cada 50 micras. Los escaneos se repitieron en la misma área a diferentes tiempos de inmersión.

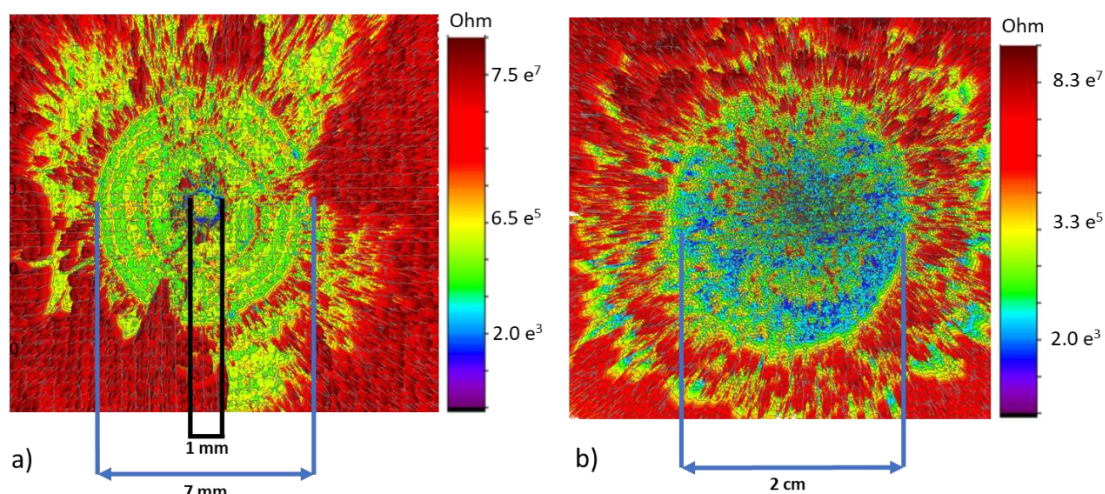


Figura 2.59 Distribución 2D de los valores de resistencia del recubrimiento obtenidos por EIS en micro áreas para los sistemas de recubrimiento de a) SAP – bottom y b) ER.

El mapa LEIS se obtuvo a 50 kHz, una frecuencia fija de la región de alta frecuencia donde la respuesta del sistema está totalmente dominada por las propiedades del revestimiento. La Figura 2.60 muestra el mapa de espectroscopia de impedancia localizada tras un día de exposición en solución salina. La flecha roja indica el lugar de la superficie donde se realizó el defecto puntual artificial. Los valores bajos del módulo de impedancia indican microáreas con propiedades de barrera más bajas. Así, es posible determinar claramente la extensión de la zona dañada y afectada obtenida por un defecto puntual artificial de 80 μm . La distribución de los valores del módulo de impedancia muestra claramente que los valores de impedancia se mantienen bajos en la zona del defecto puntual y en la zona circular circundante más cercana. El recubrimiento de SAP – bottom evita la delaminación del recubrimiento, controlando la extensión de la zona afectada hasta una extensión de 1 a 2 mm dentro de las primeras 24 h. Esto concuerda con los resultados obtenidos anteriormente para el sistema de recubrimiento de SAP – bottom. Tras 24 h de exposición en solución salina, los valores del módulo de impedancia de la zona dañada

Capítulo 2: Resinas epoxi autorreparables

comienzan a aumentar recuperando los valores de la zona de recubrimiento no dañada y se mantienen estables tras 7 días (Figura 2.60 b), tal y como se obtuvo mediante la caracterización EIS a escala macro. Todos estos resultados apuntan a que el SAP hinchado debería evitar o minimizar la difusión de oxígeno y especies electroactivas, como, por ejemplo, los iones Cl que son responsables de las reacciones de corrosión en la interfaz del recubrimiento metálico.

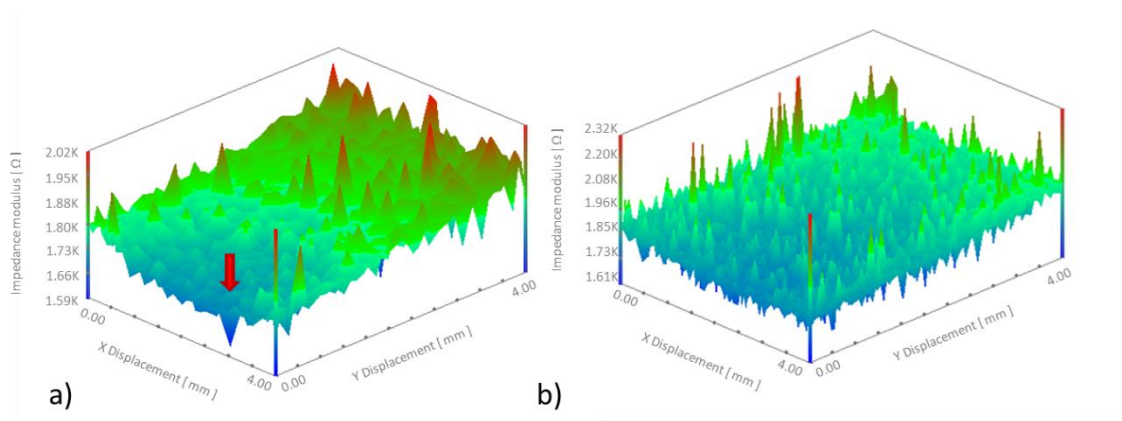


Figura 2.60 Mapas LEIM del recubrimiento SAP – bottom con un defecto puntual artificial, tras a) 1 día y b) 7 días en solución salina.

d. Conclusiones preliminares

Con lo observado en esta sección, es posible concluir que se han desarrollado recubrimientos con capacidad de autorreparación mediante la incorporación de un polímero superabsorbente. La decantación del SAP permitió diseñar diferentes recubrimientos atendiendo a su ubicación. Se ha demostrado que dos de estas configuraciones, SAP – bottom y SAP – sándwich, presentan buenas propiedades barrera a la corrosión junto con una capacidad de autorreparación. Se demostró que el recubrimiento SAP – bottom es el sistema más eficiente y puede ser utilizado como recubrimiento para superficies sensibles de sufrir procesos de corrosión, que estén en contacto prolongado con medios corrosivos, como el agua de mar.

2.5. Conclusiones

En este Capítulo se han explorado diferentes vías para dotar a la resina epoxi de capacidad de autorreparación. El desarrollo de materiales autorreparables es un campo emergente que aún requiere estandarizar una metodología que permita analizar esta capacidad de autorreparación. En este capítulo se ha demostrado que la resina epoxi presenta capacidad intrínseca de autorreparación mediante un estímulo térmico por encima de su T_g . Esta capacidad hace necesario definir condiciones de fallos catastróficos para evaluar correctamente la autorreparación de las resinas epoxi.

Se han desarrollado tres sistemas basados en resinas epoxi que presentan capacidad de autorreparación. Dos de ellos se activan con la temperatura, por la incorporación de dos polímeros termoplásticos, EMAA y PMMA, y uno de ellos se activa por la presencia de agua, al incorporarse un polímero superabsorbente. El primero de los termoplásticos, EMAA, dio al material una capacidad de reparación de hasta un 50 % tras un fallo catastrófico. Mientras que, para el PMMA, no fue posible evaluar de manera cuantitativa esta capacidad. Sin embargo, se demostró mediante diferentes técnicas espectroscópicas, RMN y RAMAN, que al elevar la temperatura se producen reacciones de transesterificación entre la resina epoxi y el termoplástico. Esto permitió demostrar que el proceso de autorreparación ocurre, aunque no, con las eficiencias deseadas. Por último, la incorporación del SAP permitió desarrollar recubrimientos autorreparables anticorrosión siendo el más efectivo el sistema que contenía el SAP en la interfase resina – metal.

Referencias

- [1] ZView Software, Version 3.1c; Scribner Associates Inc.: Southern Pines, NC, USA, 2007.
- [2] Barranco, V.; Carmona, N.; Galván, J.C.; Grobelny, M.; Kwiatkowski, L.; Villegas, M.A. “*Electrochemical Study of Tailored Sol-Gel Thin Films as Pre-Treatment Prior to Organic Coating for AZ91 Magnesium Alloy*”. Prog. Org. Coat. **2010**, 68, 347 – 355.
- [3] Outwater, J.O.; Gerry, D.J. “*On the Fracture Energy, Rehealing Velocity and Refracture Energy of Cast Epoxy Resin*”. J. Adhes. **1969**, 1(4), 290 – 298.
- [4] Rahmathullah, M.A.M.; Palmese, G.R. “*Crack-Healing Behavior of Epoxy-Amine Thermosets*”. J. Appl. Polym. Sci. **2009**, 113(4), 2191 – 2201.
- [5] Peñas-Caballero, M.; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M.A. “*Measuring Self-Healing in Epoxy Matrices: The Need for Standard Conditions*”. React. Funct. Polym. **2021**, 161, 104847.
- [6] Bellenger, V.; Verdu, J.; Francillette, J.; Hoarau, P.; Morel, E. “*Infra-Red Study of Hydrogen Bonding in Amine-Crosslinked Epoxies*”. Polymer **1987**, 28(7), 1079 – 1086.
- [7] Blanco, M.; Ramos, J.A.; Goyanes, S.; Rubiolo, G.; Salgueiro, W.; Somoza, A.; Mondragon, I. “*Intermolecular Interactions on Amine-Cured Epoxy Matrices with Different Crosslink Densities. Influence on the Hole and Specific Volumes and the Mechanical Behavior*”. J. Polym. Sci. B Polym. Phys **2009**, 47(13), 1240 – 1252.
- [8] García, S.J.; Fischer, H.R.; Van Der Zwaag, S. “*A Critical Appraisal of the Potential of Self Healing Polymeric Coatings*”. Prog. Org. Coat. **2011**, 72(3), 211–221.
- [9] Bouteiller, L. “*Assembly via Hydrogen Bonds of Low Molar Mass Compounds into Supramolecular Polymers*”. Adv. Polym. Sci. **2007**, 207, 79 – 112.

- [10] Cao, L.; Yuan, D.; Xu, C.; Chen, Y. “*Biobased, Self-Healable, High Strength Rubber with Tunicate Cellulose Nanocrystals*”. *Nanoscale* **2017**, 9, 15696 – 15706.
- [11] Thangavel, G.; Tan, M.W.M.; Lee, P.S. “*Advances in Self-Healing Supramolecular Soft Materials and Nanocomposites*”. *Nano. Converg.* **2019**, 6(29).
- [12] Utrera-Barrios, S.; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A. “*Design of Rubber Composites with Autonomous Self-Healing Capability*”. *ACS. Omega* **2020**, 5(4), 1902 – 1910.
- [13] Kostopoulos, V.; Kotrotsos, A.; Tsantzalis, S.; Tsokanas, P.; Christopoulos, A.C.; Loutas, T. “*Toughening and Healing of Continuous Fibre Reinforced Composites with Bis-Maleimide Based Pre-Pregs*”. *Smart. Mater. Struct.* **2016**, 25(8), 084011.
- [14] Zhang, P.; Kan, L.; Zhang, X.; Li, R.; Qiu, C.; Ma, N.; Wei, H. “*Supramolecularly Toughened and Elastic Epoxy Resins by Grafting 2-Ureido-4[1H]-Pyrimidone Moieties on the Side Chain*”. *Eur. Polym. J.* **2019**, 116, 126 – 133.
- [15] Guadagno, L.; Vertuccio, L.; Naddeo, C.; Calabrese, E.; Barra, G.; Raimondo, M.; Sorrentino, A.; Binder, W.H.; Michael, P.; Rana, S. “*Reversible Self-Healing Carbon-Based Nanocomposites for Structural Applications*”. *Polymers* **2019**, 11(5), 903.
- [16] Guadagno, L.; Vertuccio, L.; Naddeo, C.; Calabrese, E.; Barra, G.; Raimondo, M.; Sorrentino, A.; Binder, W.H.; Michael, P.; Rana, S. “*Self-Healing Epoxy Nanocomposites via Reversible Hydrogen Bonding*”. *Compos. B Eng.* **2019**, 157(15), 1 – 13.
- [17] Villani, M.; Deshmukh, Y.S.; Camlibel, C.; Esteves, A.C.C.; De With, G. “*Superior Relaxation of Stresses and Self-Healing Behavior of Epoxy-Amine Coatings*”. *RSC Adv.* **2015**, 6, 245 – 259.
- [18] Peterson, A.M.; Kotthapalli, H.; Rahmathullah, M.A.M.; Palmese, G.R. “*Investigation of Interpenetrating Polymer Networks for Self-Healing Applications*”. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72(2), 330 – 336.

- [19] Meure, S.; Wu, D.Y.; Furman, S. “*Polyethylene-Co-Methacrylic Acid Healing Agents for Mendable Epoxy Resins*”. *Acta Mater.* **2009**, 57(14), 4312 – 4320.
- [20] Meure, S.; Wu, D.Y.; Furman, S.A. “*FTIR Study of Bonding between a Thermoplastic Healing Agent and a Mendable Epoxy Resin*”. *Vib. Spectrosc.* **2010**, 52(1), 10 – 15.
- [21] Varley, R.J.; Charve, F. “*EMAA as a Healing Agent for Mendable High Temperature Epoxy Amine Thermosets*”. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, 43(7), 1073 – 1080.
- [22] Pingkarawat, K.; Wang, C.H.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Self-Healing of Delamination Cracks in Mendable Epoxy Matrix Laminates Using Poly[Ethylene-Co-(Methacrylic Acid)] Thermoplastic*”. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, 43(8), 1301 – 1307.
- [23] Meure, S.; Varley, R.J.; Wu, D.Y.; Mayo, S.; Nairn, K.; Furman, S. “*Confirmation of the Healing Mechanism in a Mendable EMAA-Epoxy Resin*”. *Eur. Polym. J.* **2012**, 48(3), 524 – 531.
- [24] Dell'Olio, C.; Yuan, Q.; Varley, R.J. “*Epoxy/Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Blends as Thermally Activated Healing Agents in an Epoxy/Amine Network*”. *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, 300, 70 – 79.
- [25] Pingkarawat, K.; Dell'Olio, C.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) (EMAA) as an Efficient Healing Agent for High Performance Epoxy Networks Using Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA)*”. *Polymer* **2016**, 92, 153 – 163.
- [26] Karger-Kocsis, J. “*Self-Healing Properties of Epoxy Resins with Poly(ϵ -Caprolactone) Healing Agent*”. *Polym. Bull.* **2016**, 73, 3081 – 3093.
- [27] Silva, B.L.; Gomes de Moura Filho, C.; Diniz Melo, J.D.; Cysne Barbosa, A.P. “*The Role of Poly (Ethylene-Co-Methacrylic Acid) (EMAA) on Cure Kinetics and Thermomechanical Properties of Epoxy*”. *Polym. Bull.* **2022**, 79, 3291 – 3307.

- [28] Zhang, H.; Lin, Z.; Xiao, K.; Shi, S. “*A Healable Epoxy with Comprehensive Properties by Incorporating Thermoplastic Epoxy Microspheres*”. *Macromol. Mater. Eng.* **2022**, 307(7), 2100907.
- [29] Varley, R.J.; Craze, D.A.; Mouritz, A.P.; Wang, C.H. “*Thermoplastic Healing in Epoxy Networks: Exploring Performance and Mechanism of Alternative Healing Agents*”. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298(11), 1232 – 1242.
- [30] Jones, F.R.; Varley, R.J. “*Solid-State Healing of Resins and Composites*”; Elsevier Ltd., **2015**; ISBN 9781782422921.
- [31] Hirasawa, E.; Yamamoto, Y.; Tadano, K.; Yano, S. “*Formation of Ionic Crystallites and Its Effect on the Modulus of Ethylene Ionomers*”. *Macromolecules* **1989**, 22(6), 2776–2780.
- [32] López, J.; Rico, M.; Montero, B.; Díez, J.; Ramírez, C. “*Polymer Blends Based on an Epoxy-Amine Thermoset and a Thermoplastic: Effect of Thermoplastic on Cure Reaction and Thermal Stability of the System*”. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, 95, 369 – 376.
- [33] Monni, J.; Niemelä, P.; Alvila, L.; Pakkanen, T.T. “*Online Monitoring of Synthesis and Curing of Phenol-Formaldehyde Resol Resins by Raman Spectroscopy*”. *Polymer* **2008**, 49(18), 3865 – 3874.
- [34] Vašková, H.; Křesálek, V. “*Raman Spectroscopy of Epoxy Resin Crosslinking. Recent Researches in Automatic Control*” - 13th WSEAS International Conference on Automatic Control, Modelling and Simulation, ACMOS'11 **2011**, 357 – 361.
- [35] Zako, M.; Takano, N. “*Intelligent Material Systems Using Epoxy Particles to Repair Microcracks and Delamination Damage in GFRP*”. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **1999**, 10(10), 836 – 841.
- [36] Krämer, R.H.; Raza, M.A.; Gedde, U.W. “*Degradation of Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid)-Calcium Carbonate Nanocomposites*”. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92(10), 1795 – 1802.

- [37] Kalista, S.J.; Pflug, J.R.; Varley, R.J. “*Effect of Ionic Content on Ballistic Self-Healing in EMAA Copolymers and Ionomers*”. Polym. Chem. **2013**, 4(18), 4910 – 4926.
- [38] Heller, N.W.M.; Clayton, C.R.; Giles, S.L.; Wynne, J.H.; Walker, M.E.; Wytiaz, M.J. “*Delineating Crosslink Density Gradients via In-Situ Solvation of Immiscibly Blended Polyurethane Thermosets*”. Colloid. Polym. Sci. **2017**, 295, 2019–2030.
- [39] Han, H.; Xu, X. “*Poly(Methyl Methacrylate)–Epoxy Vitrimer Composites*”. J. Appl. Polym. Sci. **2018**, 135(22), 46307.
- [40] Gomez, C.M.; Bucknall, C.B. “*Blends of Poly(Methyl Methacrylate) with Epoxy Resin and an Aliphatic Amine Hardener*”. Polymer **1993**, 34(10), 2111–2117.
- [41] Dallas, P.; Georgakilas, V.; Niarchos, D.; Komninou, P.; Kehagias, T.; Petridis, D. “*Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Polymer/Magnetite Nanocomposites*”. Nanotechnology **2006**, 17, 2046–2053.
- [42] Morita, S.; Ye, S.; Li, G.; Osawa, M. “*Effect of Glass Transition Temperature (T_g) on the Absorption of Bisphenol A in Poly(Acrylate)s Thin Films*”. Vib. Spectrosc. **2004**, 35(1 – 2), 15–19.
- [43] Ashby, M.F. “*Material and Process Selection Charts*”. The CES EduPack Resource Booklet 2 **2010**, 42.
- [44] Fernández, B.; Corcuera, M.A.; Marieta, C.; Mondragon, I. “*Rheokinetic Variations during Curing of a Tetrafunctional Epoxy Resin Modified with Two Thermoplastics*”. Eur. Polym. J. **2001**, 37(9), 1863–1869.
- [45] Sain, S.; Ray, D.; Mukhopadhyay, A.; Sengupta, S.; Kar, T.; Ennis, C.J.; Rahman, P.K.S.M. “*Synthesis and Characterization of PMMA-Cellulose Nanocomposites by in Situ Polymerization Technique*”. J. Appl. Polym. Sci. **2012**, 126(S1), E127–E134.
- [46] Huszank, R.; Szilágyi, E.; Szoboszlai, Z.; Szikszai, Z. “*Investigation of Chemical Changes in PMMA Induced by 1.6 MeV He⁺ Irradiation by Ion Beam*”

Analytical Methods (RBS-ERDA) and Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)". Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **2019**, 450, 364–368.

[47] Maity, P.; Kasisomayajula, S. v.; Parameswaran, V.; Basu, S.; Gupta, N. "*Improvement in Surface Degradation Properties of Polymer Composites Due to Pre-Processed Nanometric Alumina Fillers*". IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **2008**, 15(1), 63–72.

[48] Chen, J.; Li, J.; Xu, L.; Hong, W.; Yang, Y.; Chen, X. "*The Glass-Transition Temperature of Supported PMMA Thin Films with Hydrogen Bond/Plasmonic Interface*". Polymers **2019**, 11(4), 601.

[49] Ulu, A.; Koytepe, S.; Ates, B. "*Synthesis and Characterization of PMMA Composites Activated with Starch for Immobilization of L-Asparaginase*". J. Appl. Polym. Sci. **2016**, 133, 43421.

[50] de Andrade, J.E.; Machado, R.; Macêdo, M.A.; Cunha, F.G.C. "*AFM and XRD Characterization of Silver Nanoparticles Films Deposited on the Surface of DGEBA Epoxy Resin by Ion Sputtering*". Polimeros **2013**, 23(19), 19–23.

[51] Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. "*Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets*". J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134(18), 7664–7667.

[52] Thomas, K.J.; Sheeba, M.; Nampoori, V.P.N.; Vallabhan, C.P.G.; Radhakrishnan, P. "*Raman Spectra of Polymethyl Methacrylate Optical Fibres Excited by a 532 Nm Diode Pumped Solid State Laser*". J. Opt. A-Pure Appl. Op. **2008**, 10, 055303.

[53] Hu, K.; Wei, T.; Li, H.; He, C.; Yang, H.; Russell, T.P.; Wang, D. "*Interfacial Broadening Kinetics between a Network and a Linear Polymer and Their Composites Prepared by Melt Blending*". Macromolecules **2019**, 52(24), 9759 – 9765.

[54] Kong, L.; Cheng, Y.; Jin, Y.; Qi, T.; Xiao, F. "*Low k Epoxy Resin Containing Cycloaliphatic Hydrocarbon with High Crosslinking Density*". J. Appl. Polym. Sci. **2016**, 133(21), 43456.

- [55] De, B.; Karak, N. "Novel High Performance Tough Hyperbranched Epoxy by an A2 + B3 Polycondensation Reaction". *J. Mater. Chem. A Mater.* **2013**, *1*, 348–353.
- [56] Alessi, S.; Spinella, A.; Caponetti, E.; Dispenza, C.; Spadaro, G. "Structural Investigation of E-Beam Cured Epoxy Resins through Solid State NMR". *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, *81*, 1328 – 1331.
- [57] Lauprêtre, F.; Eustache, R.P.; Monnerie, L. "High-Resolution Solid-State ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Local Motions in Model Epoxy Resins". *Polymer* **1995**, *36*(2), 267 – 274.
- [58] Merritt, M.E.; Heux, L.; Halary, J.L.; Schaefer, J. "Determination of the Extent of Reaction of Amine Cross-Linked Epoxy Resins by Solid-State ^{13}C and ^{15}N NMR". *Macromolecules* **1997**, *30*, 6760 – 6763.
- [59] Maciel, G.E.; Szeverenyi, N.M.; Early, T.A.; Myers, G.E. " ^{13}C NMR Studies of Solid Urea-Formaldehyde Resins Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning". *Macromolecules* **1983**, *16*(4), 598–604.
- [60] Zhi-Ping, Z.; He-Ping, S.; Yi-Ming, W. " ^{13}C NMR Method of Investigation in the Stereochemical Structure of Methyl Methacrylate by Radiation-Induced Polymerization". *Int. J. Rad. Appl. Instrum. D* **1987**, *30*(4), 303–306.
- [61] Hajifatheali, H.; Ahmadi, E.; Wojtczak, A.; Jaglicic, Z. "The Synthesis of N-Methylbis[2-(Dodecylthio)Ethyl]Amine (SNS) and Investigation of Its Efficiency as New Mononuclear Catalyst Complex in Copper-Based ATRP". *Macromol. Res.* **2015**, *23*(13), 977–985.
- [62] dos Santos, F.C.; Harb, S. v.; Menu, M.J.; Turq, V.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C. v.; Hammer, P. "On the Structure of High Performance Anticorrosive PMMA-Siloxane-Silica Hybrid Coatings". *RSC Adv.* **2015**, *5*, 106754–106763.
- [63] Sibeko, M.A.; Saladino, M.L.; Armetta, F.; Spinella, A.; Luyt, A.S. "Effect of Preparation Method on the Properties of Poly(Methyl Methacrylate)/Mesoporous Silica Composites". *Emergent. Mater.* **2019**, *2*, 363 – 370.

- [64] Bashari, A.; Rouhani Shirvan, A.; Shakeri, M. “*Cellulose-Based Hydrogels for Personal Care Products*”. Polym. Adv. Technol. **2018**, 29(12), 2853 – 2867.
- [65] Sannino, A.; Demitri, C.; Madaghiele, M. “*Biodegradable Cellulose-Based Hydrogels: Design and Applications*”. Materials **2009**, 2, 353 – 373.
- [66] Peppas, N.A.; Bures, P.; Leobandung, W.; Ichikawa, H. “*Hydrogels in Pharmaceutical Formulations*”. Eur. J. Pharm. Biopharm. **2000**, 50(1), 27–46.
- [67] Zhao, L.; Zhu, L.; Liu, F.; Liu, C.; Shan-Dan; Wang, Q.; Zhang, C.; Li, J.; Liu, J.; Qu, X.; et al. “*PH Triggered Injectable Amphiphilic Hydrogel Containing Doxorubicin and Paclitaxel*”. Int. J. Pharm. **2011**, 410(1 – 2), 83–91.
- [68] Shewan, H.M.; Stokes, J.R. “*Review of Techniques to Manufacture Micro-Hydrogel Particles for the Food Industry and Their Applications*”. J. Food. Eng. **2013**, 119(4), 781–792.
- [69] Ali, A.; Ahmed, S. “*Recent Advances in Edible Polymer Based Hydrogels as a Sustainable Alternative to Conventional Polymers*”. J. Agric. Food Chem. **2018**, 66(27), 6940–6967.
- [70] Behera, S.; Mahanwar, P.A. “*Superabsorbent Polymers in Agriculture and Other Applications: A Review*”. Polym. - Plast. Tech. Ma. **2020**, 59(4), 341–356.
- [71] Milani, P.; França, D.; Balieiro, A.G.; Faez, R. “*Polymers and Its Applications in Agriculture*”. Polimeros **2017**, 27, 256–266.
- [72] Mechtcherine, V.; Schröfl, C.; Wyrzykowski, M.; Gorges, M.; Lura, P.; Cusson, D.; Margeson, J.; de Belie, N.; Snoeck, D.; Ichimiya, K.; et al. “*Effect of Superabsorbent Polymers (SAP) on the Freeze–Thaw Resistance of Concrete: Results of a RILEM Interlaboratory Study*”. Mater. Struct. **2017**, 50, 14.
- [73] Snoeck, D.; Pel, L.; De Belie, N. “*Autogenous Healing in Cementitious Materials with Superabsorbent Polymers Quantified by Means of NMR*”. Sci. Rep. **2020**, 10, 642.
- [74] Chindasiriphan, P.; Yokota, H.; Pimpakan, P. “*Effect of Fly Ash and Superabsorbent Polymer on Concrete Self-Healing Ability*”. Constr. Build Mater. **2020**, 233, 116975.

- [75] de Belie, N.; Gruyaert, E.; Al-Tabbaa, A.; Antonaci, P.; Baera, C.; Bajare, D.; Darquennes, A.; Davies, R.; Ferrara, L.; Jefferson, T.; et al. “A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures”. *Adv. Mater Interfaces* **2018**, 5(17), 1800074.
- [76] Yabuki, A.; Okumura, K. “Self-Healing Coatings Using Superabsorbent Polymers for Corrosion Inhibition in Carbon Steel”. *Corros. Sci.* **2012**, 59, 258–262.
- [77] Yabuki, A.; Tanabe, S.; Fathona, I.W. “Self-Healing Polymer Coating with the Microfibers of Superabsorbent Polymers Provides Corrosion Inhibition in Carbon Steel”. *Surf. Coat. Technol.* **2018**, 341, 71 – 77.
- [78] Saini, V.; von Tapavicza, M.; Eloo, C.; Braesch, K.; Wack, H.; Nellesen, A.; Schmidt, A.M.; García, S.J. “Superabsorbent Polymer Additives for Repeated Barrier Restoration of Damaged Powder Coatings under Wet-Dry Cycles: A Proof-of-Concept”. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 122, 129 – 137.
- [79] Mechtcherine, V.; Snoeck, D.; Schröfl, C.; de Belie, N.; Klemm, A.J.; Ichimiya, K.; Moon, J.; Wyrzykowski, M.; Lura, P.; Toropovs, N.; et al. Testing “Superabsorbent Polymer (SAP) Sorption Properties Prior to Implementation in Concrete: Results of a RILEM Round-Robin Test”. *Mater. Struct.* **2018**, 51(28).
- [80] Omidian, H.; Hashemi, S.A.; Sammes, P.G.; Meldrum, I. “Modified Acrylic-Based Superabsorbent Polymers (Dependence on Particle Size and Salinity)”. *Polymer* **1999**, 40, 1753 – 1761.
- [81] Esteves, L.P. “Superabsorbent Polymers: On Their Interaction with Water and Pore Fluid”. *Cem. Concr. Compos.* **2011**, 33, 717 – 724.
- [82] Mahon, R.; Balogun, Y.; Oluyemi, G.; Njuguna, J. “Swelling Performance of Sodium Polyacrylate and Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Potassium Salt”. *SN Appl. Sci.* **2020**, 2(117).
- [83] Mittal, H.; Maity, A.; Ray, S.S. “Gum Ghatti and Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Based Biodegradable Hydrogel-Evaluation of the Flocculation and Adsorption Properties”. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, 120, 42 – 52.

- [84] Nesrinne, S.; Djamel, A. “*Synthesis, Characterization and Rheological Behavior of PH Sensitive Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Hydrogels*”. Arab. J. Chem. **2017**, 10, 539 – 547.
- [85] Tomar, R.S.; Gupta, I.; Singhal, R.; Nagpal, A.K. “*Synthesis of Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid)-Based Super-Absorbent Hydrogels by Gamma Radiation: Study of Swelling Behaviour and Network Parameters*”. Des. Monomers Polym. **2007**, 10(1), 49–66.
- [86] Wise, C.W.; Cook, W.D.; Goodwin, A.A. “*CTBN Rubber Phase Precipitation in Model Epoxy Resins*”. Polymer **2000**, 41, 4625 – 4633.
- [87] Barranco, V.; Feliu, S.; Feliu, S. “*EIS Study of the Corrosion Behaviour of Zinc-Based Coatings on Steel in Quiescent 3% NaCl Solution. Part 1: Directly Exposed Coatings*”. Corros. Sci. **2004**, 46, 2203 – 2220.
- [88] Almeida, E.; Morcillo, M. “*Lap-Joint Corrosion of Automotive Coated Materials in Chloride Media. Part 1 - Electrogalvanized Steel*”. Surf. Coat. Technol. **2000**, 124, 169 – 179.
- [89] Singh, J.; Dhaliwal, A.S. “*Synthesis, Characterization and Swelling Behavior of Silver Nanoparticles Containing Superabsorbent Based on Grafted Copolymer of Polyacrylic Acid/ Guar Gum*”. Vacuum **2018**, 157, 51 – 60.
- [90] Alonso, G.J.; Rivera, J.L.A.; Mendoza, A.M.M.; Mendez, M.L.H. “*Effect of Temperature and PH on Swelling Behavior of Hydroxyethyl Cellulose-Acrylamide Hydrogel*”. e-Polymers **2007**, 150.
- [91] Lenji, M.A.; Haghshenasfard, M.; Sefti, M.V.; Salehi, M.B.; heidari, A. “*Experimental Study of Swelling and Rheological Behavior of Preformed Particle Gel Used in Water Shutoff Treatment*”. J. Pet. Sci. Eng. **2018**, 169, 739 – 747.
- [92] Huang, M.; Yang, J. “*Salt Spray and EIS Studies on HDI Microcapsule-Based Self-Healing Anticorrosive Coatings*”. Prog. Org. Coat. **2014**, 7, 168–175.
- [93] Meeusen, M.; Zardet, L.; Homborg, A.M.; Lekka, M.; Andreatta, F.; Fedrizzi, L.; Boelen, B.; Mol, J.M.C.; Terryn, H. “*The Effect of Time Evolution and Timing of the Electrochemical Data Recording of Corrosion Inhibitor Protection of Hot-Dip Galvanized Steel*”. Corros. Sci. **2020**, 173, 108780.

CAPÍTULO 3

Materiales

Compuestos

Autorreparables

...

El **Capítulo 3** tiene como objetivo el desarrollo de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono autorreparables. Para ello, se estudiaron dos de los tres polímeros empleados en el **Capítulo 2**, el EMAA y el PMMA. El SAP se descartó ya que únicamente permitía una reparación local en recubrimientos y no a nivel estructural, como se busca en materiales compuestos de fibra.

La incorporación del termoplástico se abordó a través de dos estrategias: i) mezclado con la resina epoxi y ii) deposición sobre la superficie de la fibra de carbono por aerografía. Además, en el caso del PMMA, se estudió su incorporación mediante una reacción de polimerización *in-situ* durante la reacción de curado de la resina epoxi.

Todos los laminados se prepararon mediante la técnica de infusión de resina asistida por vacío (VARI). Se evaluaron sus propiedades mecánicas y se analizó su capacidad de autorreparación mediante la recuperación de la energía de la tenacidad a fractura en ensayos Modo I y II. Para ambos termoplásticos, la deposición del polímero sobre la superficie de la fibra fue la metodología que dio mejores resultados, ya que proporciona al material capacidad de autorreparación hasta en tres ciclos de reparación. Es la primera vez, que se aplica esta metodología para desarrollar materiales compuestos con capacidad autorreparadora. Además, se plantearon los posibles mecanismos que intervienen durante la reparación del material compuesto.

3.1. Parte experimental

3.1.1. Materiales

En este capítulo, además de la resina epoxi y los termoplásticos descritos en el Capítulo 2, se usó una cinta de fibra de carbono unidireccional 12 k, 340 g/m² y 45 µm de espesor suministrada por INP96, Figura 3.1. K indica el número de miles de filamentos por hilo que constituyen la fibra de carbono.



Figura 3.1 Cinta de fibra de carbono unidireccional.

3.1.2. Preparación de los materiales compuestos de fibra de carbono

Se han preparado materiales compuestos reforzados con fibra de carbono con capacidad autorreparadora mediante la técnica de infusión de resina asistida por vacío (VARI). Los materiales tienen un porcentaje de fibra de carbono unidireccional de alrededor del 70 % en peso. El contenido del agente reparador, la matriz termoplástica, es del 10 % en peso para el EMAA y del 10 y el 20 % en peso para el PMMA, respecto al contenido de resina epoxi en el material compuesto. Por ello, el porcentaje de termoplástico frente al peso total del material supone un 3 y 6 % en peso. Aunque, como se vio en el Capítulo 2, las mezclas de resina epoxi – EMAA al 15 % en peso dieron altos valores de

eficiencia de reparación, no se pudieron utilizar para la fabricación de los materiales compuestos, ya que aumenta mucho la viscosidad de la resina, lo que dificultaba su infusión.

Se han evaluado dos métodos para incorporar la matriz termoplástica en el material compuesto a) *mezclas poliméricas*: el termoplástico se dispersa homogéneamente en la resina epoxi y b) *fibras de carbono recubiertas con polímero*: una dispersión/disolución del polímero en el disolvente apropiado se pulveriza sobre la superficie de las fibras mediante aerografía.

Además, en el caso del PMMA, se ha evaluado una tercera vía de incorporar el polímero, mediante una reacción de polimerización *in-situ* durante la reacción de curado de la resina epoxi.

a. Mezclas poliméricas

Esta metodología es similar a la explicada en el Capítulo 2. El termoplástico, previamente molido por criomolienda se añadió a la resina en la proporción deseada. La mezcla se agitó vigorosamente en una placa magnética durante al menos 15 min a temperatura ambiente, hasta conseguir una dispersión homogénea. Posteriormente, se eliminó el aire generado en un desecador termostático a vacío *JPSELECTA* a temperatura ambiente durante al menos 15 min.

En el caso del PMMA, se ha evaluado la posibilidad de llevar a cabo la polimerización *in-situ* durante la reacción de curado de la resina epoxi. El monómero de MMA con un 3 % de peróxido de benzoilo se mezcla por agitación magnética con la resina epoxi, de manera que la polimerización del PMMA y la reacción de curado de la resina ocurren de manera simultánea.

b. Fibras de carbono recubiertas con polímero

La deposición de la matriz termoplástica sobre la superficie de la fibra tiene la ventaja de trabajar directamente con el termoplástico en forma de grana, sin necesidad de molerlo, además, esta metodología permite almacenar las fibras ya recubiertas hasta su uso. En primer lugar, la matriz termoplástica, a la concentración deseada, se disuelve en el disolvente más adecuado, el EMAA en

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

tetrahidrofurano (THF) [1], y el PMMA en acetona [2,3]. Las disoluciones se calientan en un baño de ultrasonidos, a 50 – 60 °C para el EMAA y 40 – 50 °C para el PMMA, y se mantienen en agitación unos 20 min hasta que el polímero se encuentra completamente disuelto. A continuación, se enfría la disolución, en un baño de hielo en el caso del EMAA y a temperatura ambiente para el PMMA, como se muestra esquematizado en la Figura 3.2.

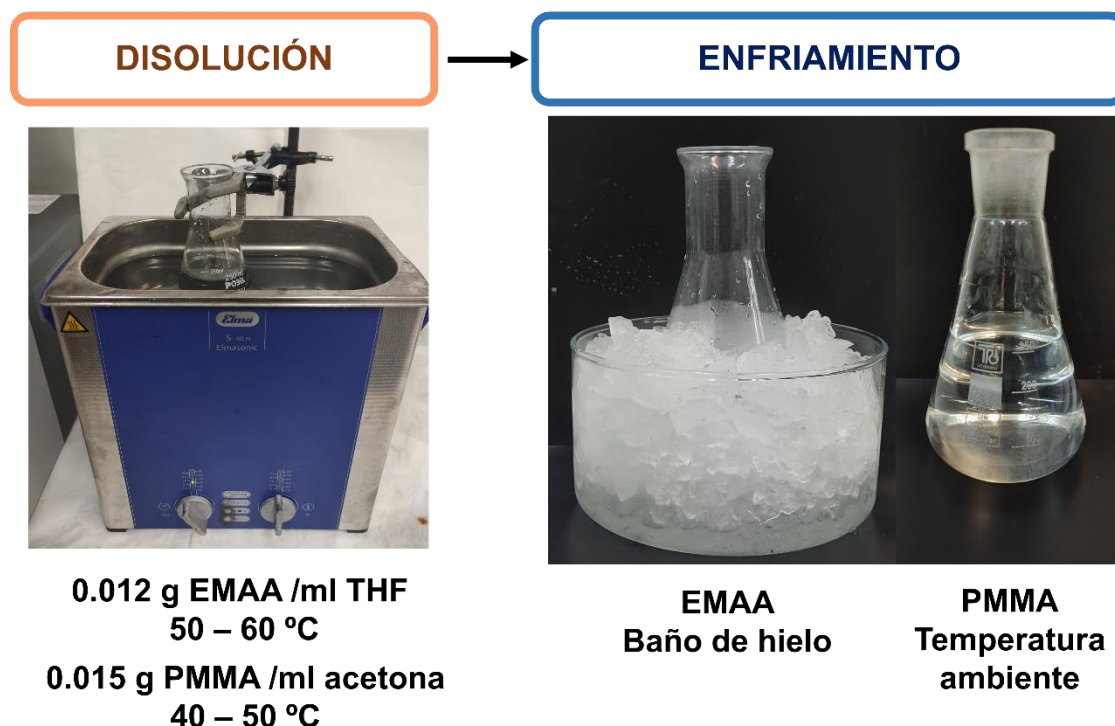


Figura 3.2 Disolución de los termoplásticos en el baño de ultrasonidos y enfriamiento de las disoluciones.

En la etapa de enfriamiento, los termoplásticos sufren procesos diferentes. El EMAA precipita en forma de partículas, tomando la disolución un color blanco lechoso (Figura 3.3 b), ya que el EMAA se autoensambla espontáneamente como resultado del cambio de la calidad del disolvente con la temperatura [1]. Se utilizó un baño de hielo para tener un mayor control y homogeneidad durante la etapa de enfriamiento, evitando la formación de agregados o gradientes de precipitación [4,5]. La disolución de PMMA se dejó enfriar a temperatura ambiente, no siendo necesario controlar la velocidad de enfriamiento, ya que el PMMA permanece disuelto en la acetona a la concentración estudiada. La

disolución permanece transparente al enfriarse a temperatura ambiente (Figura 3.3 c).

La dispersión de EMAA se caracterizó con un equipo de dispersión de luz dinámica (DLS) usando un Malvern Nanosizer NanoZS, equipado con un láser de He-Ne y con un ángulo de dispersión de 173 °.

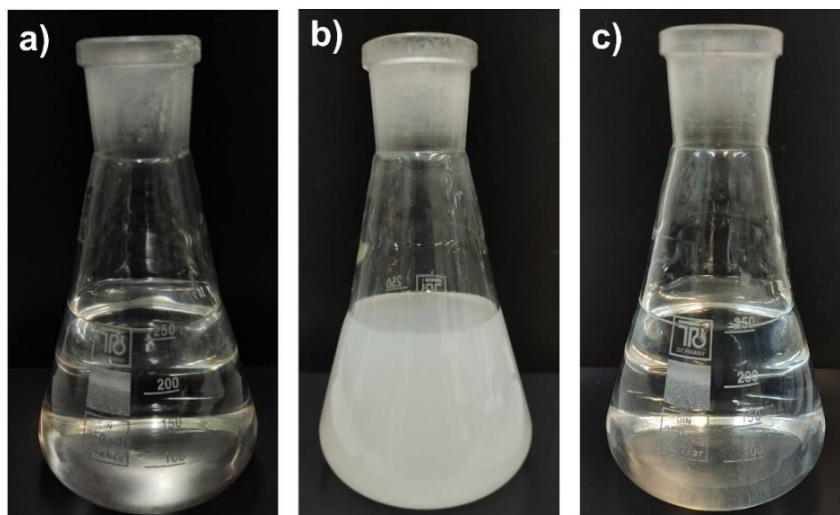


Figura 3.3 a) Disolución del EMAA en THF caliente, b) dispersión de partículas de EMAA en THF a temperatura ambiente y c) disolución de PMMA.

A continuación, se procede a la pulverización y secado de las fibras (Figura 3.4). En ambos casos, la dispersión de EMAA y la disolución de PMMA se sonicen en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente, previa a la pulverización, para evitar la formación de agregados. Las disoluciones se pulverizaron sobre ambas caras con una pistola RS PRO con un depósito de 0.22 L y una boquilla de 0.3 mm. Las fibras se secaron en la estufa, a 66 °C la fibra modificada con EMAA y a 56 °C la modificada con PMMA, hasta eliminar completamente el disolvente. Para asegurar que todo el disolvente se había eliminado, se realizaban diferentes pesadas durante el secado hasta que no se observaba variación en la pesada.

En este trabajo se utilizaron concentraciones del 10 % en peso para el EMAA y del 10 y 20 % en peso para el PMMA, con respecto al contenido de resina en el material compuesto, calculando el porcentaje depositado por diferencia de pesada. Para los laminados sin agente reparador, se trataron las fibras en las

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

mismas condiciones para evitar posibles efectos de la pulverización del disolvente.

Los recubrimientos de las fibras se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo Philips XL30 ESEM a 25 kV con filamento de tungsteno. Las muestras se metalizaron previamente con una capa de oro/paladio con el equipo Sputter coater Polaron SC7640.



Figura 3.4 Pulverización y secado de las fibras.

c. Incorporación del catalizador (ZnAc_2) para los sistemas con PMMA

Como se explicó en el Capítulo 2, el sistema que usa PMMA como agente de reparación necesita la presencia de ZnAc_2 como catalizador, para favorecer las reacciones de transesterificación entre el PMMA y la resina epoxi. El catalizador se añadió pulverizando una solución del mismo en etanol [6] sobre la superficie de las fibras (Figura 3.5). Posteriormente, las fibras se secaron en una estufa a 78 °C hasta eliminar completamente el disolvente.



Figura 3.5 Incorporación del catalizador sobre la superficie de las fibras.

d. Técnica de infusión de resina asistida por vacío (VARI)

Los materiales compuestos se prepararon mediante el moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI). El VARI es una técnica sencilla y económica, que permite obtener FRPs estructurales de altas prestaciones, con un alto contenido en fibra, baja porosidad, buena compactación y un buen acabado superficial. Esta técnica es adecuada para fabricar de forma económica grandes estructuras de materiales compuestos, como cascos de embarcaciones, palas eólicas de aerogeneradores o material deportivo, entre otros [7].

La técnica VARI es un proceso de infusión a molde cerrado, en el que se prepara una bolsa de vacío. Al aplicar el vacío, la diferencia de presión permite succionar la resina que impregna las fibras. En este trabajo se ha utilizado como molde una mesa calefactora plana, que permite controlar de manera homogénea la temperatura (Figura 3.6). La superficie de la mesa calefactora se cubre con un tejido antiadherente de fibra de vidrio y politetrafluoroetileno con adhesivo de silicona en una cara, denominado *Tooltec A005*, para facilitar el proceso de desmoldeo de los laminados una vez curados.

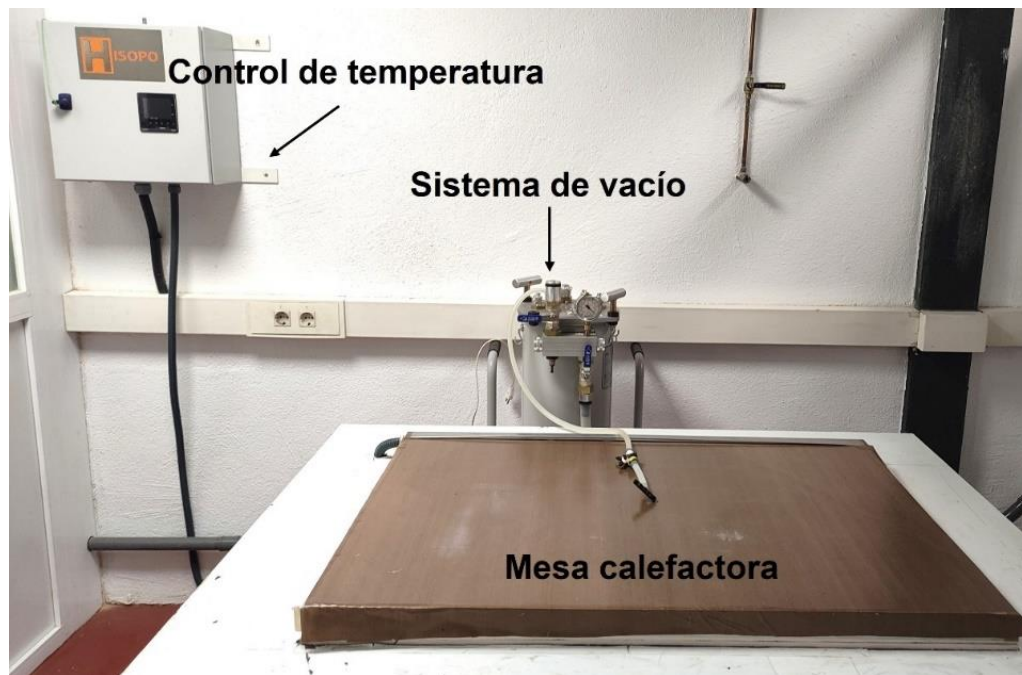


Figura 3.6 Zona de trabajo.

Una vez perfectamente limpia la superficie del molde, se cortan las fibras con las dimensiones finales de la pieza y se colocan las capas necesarias dispuestas unidireccionalmente sobre la mesa en función del espesor requerido para cada uno de los ensayos mecánicos (Figura 3.7 a). En este trabajo, se han preparado laminados de 4 capas de fibra de carbono para los ensayos de flexión e ILSS, y de 14 capas para los ensayos de tenacidad a fractura. Sobre las capas de fibra externas se coloca una capa de tejido de nylon 6,6 pelable-sangrador (peel-ply), EconoStitch 85 de alta temperatura que cubre toda la superficie de la fibra, como se observa en la Figura 3.7 b. Este tejido evita que la malla de infusión o distribución se pegue a la fibra y, debido a su textura, proporciona una cierta rugosidad en la superficie del material final, ideal para piezas que necesiten de un proceso posterior de pintado o encolado.

Posteriormente, se coloca una malla de infusión que actúa como un canal de distribución de la resina, facilitando el flujo y la impregnación de las fibras (Figura 3.7 c). El proceso de impregnación determina la calidad del laminado y la homogeneidad de las propiedades, por lo que se ha de evitar tener áreas secas en la pieza. La malla de distribución se coloca sobre el peel-ply, dejándolo aproximadamente a 20 mm de la parte final de la fibra para evitar que el vacío

succione rápidamente la resina y esta tenga tiempo suficiente para fluir e impregnar todas las capas de fibras. Para facilitar el proceso de impregnación de las fibras en los laminados con 14 capas de fibra, se han utilizado dos mallas de infusión, colocadas en las capas externas de la pieza.

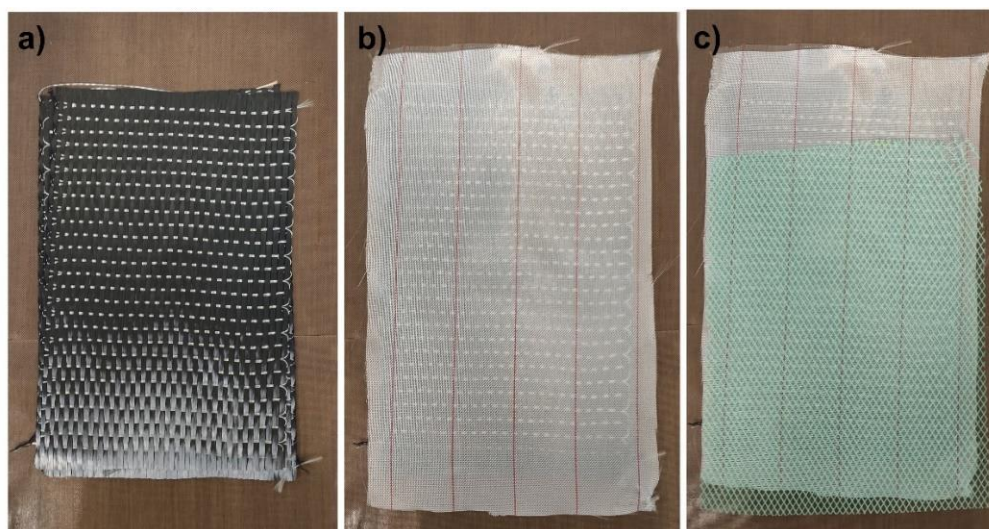


Figura 3.7 a) Fibra de carbono, b) peel-ply y c) malla de infusión.

La última etapa es la preparación de la bolsa de vacío, esta etapa es crítica para conseguir una buena infusión de la resina y una excelente compactación del laminado. En primer lugar, se delimita la zona de infusión con masilla de cierre Tygavac TV-200-Y, que permite trabajar con temperaturas de hasta 204 °C, retirándose sin dejar residuos en la superficie después del ciclo de curado (Figura 3.8 – 1). A continuación, se coloca el perfil de infusión sobre la malla de distribución a unos 20 mm aproximadamente de la superficie de las fibras (Figura 3.8 – 2). Estos perfiles son tubos flexibles abiertos de polietileno en forma de espiral, que se conectan con un tubo de polietileno (Figura 3.8 – 3), que se introduce dentro del recipiente con la resina. Los tubos se cierran con una llave que se abre en el momento de la infusión para permitir la alimentación de la resina en el sistema. El tubo de alimentación tiene que estar siempre en contacto con la resina para evitar que entre aire en el sistema y se produzca la formación de poros o huecos en el laminado, lo que se implicaría una disminución de las propiedades. Para realizar el vacío se utiliza una bomba de vacío, capaz de alcanzar las 0.95 atm, conectada al interior de la bolsa de vacío mediante un

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

tubo de polietileno situado en el extremo opuesto al tubo de alimentación de la resina (Figura 3.8 – 4). Este tubo se coloca sobre un tejido de absorción y aireación A-34 y papel para evitar que la resina sobrante entre en el tubo (Figura 3.8 – 5). Además, se coloca una trampa de vacío para evitar que la resina pueda entrar en la bomba de vacío. En este trabajo, asimismo, se colocaron alrededor del laminado, laterales y entrada de la resina, capas de papel y tejido A-34 para evitar que la resina entre en contacto con la masilla, ya que, se observó que, si esto sucede durante la infusión, la masilla se puede llegar a desprender y entrar aire al sistema.

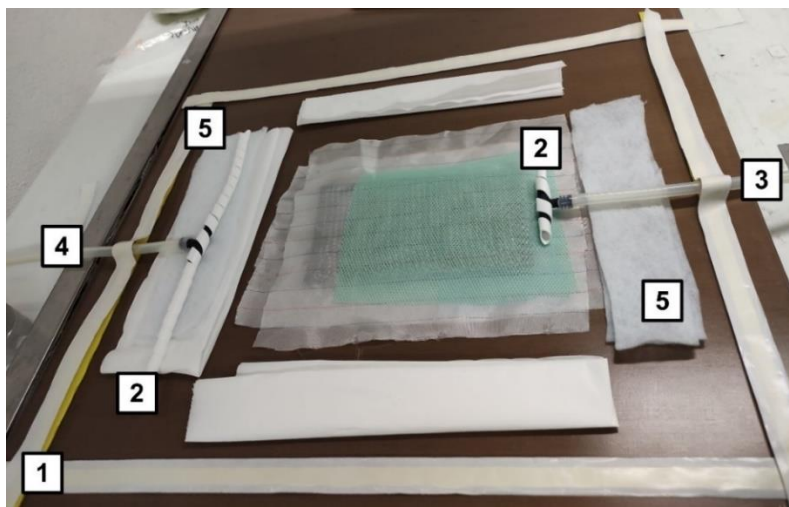


Figura 3.8 Componentes que intervienen en el sistema cerrado a vacío.

Una vez montado el sistema, se colocaba la bolsa de vacío WL-600-V, que permite trabajar por encima de los 190 °C, y que cubre todo el sistema. Esta etapa es determinante para obtener un buen sistema de vacío, siendo necesario pegarlo cuidadosamente sobre la masilla de cierre, evitando roturas o pliegues, que creen canales preferenciales para la entrada de aire o para la difusión de la resina (Figura 3.9). A continuación, se enciende la bomba para realizar vacío en el sistema. Es necesario apretar la masilla para asegurar que el vacío se produce correctamente, principalmente en las entradas de los tubos donde pueden crearse fisuras.

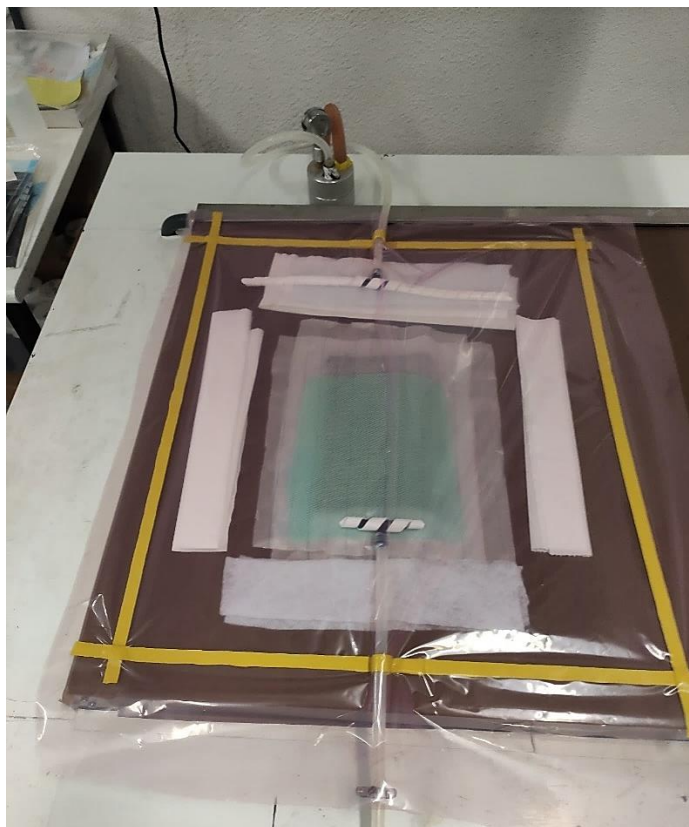


Figura 3.9 Sistema a vacío.

Una vez montado todo el sistema, se cierra el circuito de vacío y se realiza una prueba de estanqueidad durante 30 min para descartar la presencia de fugas y se procede a infundir la resina. Se abre la llave de paso y la resina entra al sistema por succión del vacío. La resina avanza a través de la malla de distribución estableciendo un frente de flujo homogéneo en dirección longitudinal a la fibra, Figura 3.10 a. En menos de un minuto, la resina alcanza el final de la malla de distribución. como se muestra en la Figura 3.10 b. A continuación, se cierra la llave de paso, teniendo mucho cuidado que no entre aire dentro de la bolsa de vacío. Posteriormente y siguiendo las indicaciones del suministrador de la resina, se calienta la mesa a la temperatura y al tiempo requerido para curar el laminado. Una vez terminado el proceso de curado, se deja enfriar el laminado, se retiran todos los materiales de infusión utilizados y se extrae el laminado (Figura 3.11 a).

Posteriormente, los laminados se mecanizaron en una máquina de corte de precisión *Neurtek Brillant 220*, como se muestra en la Figura 3.11 b.

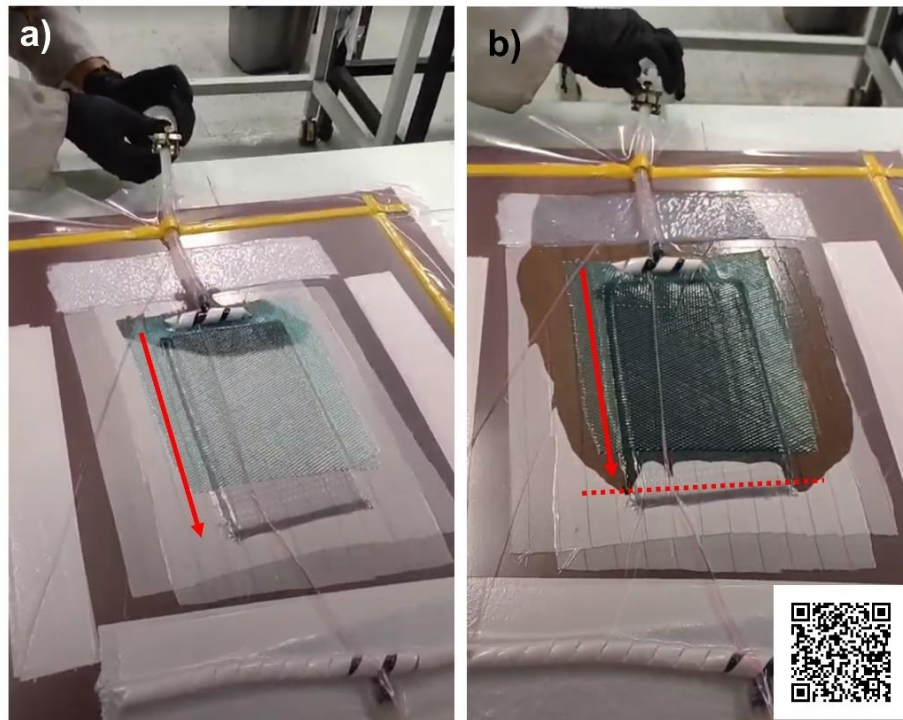


Figura 3.10 Sistema VARI al a) inicio y b) final del proceso de Infusión. El código QR muestra un video del proceso de infusión por VARI.

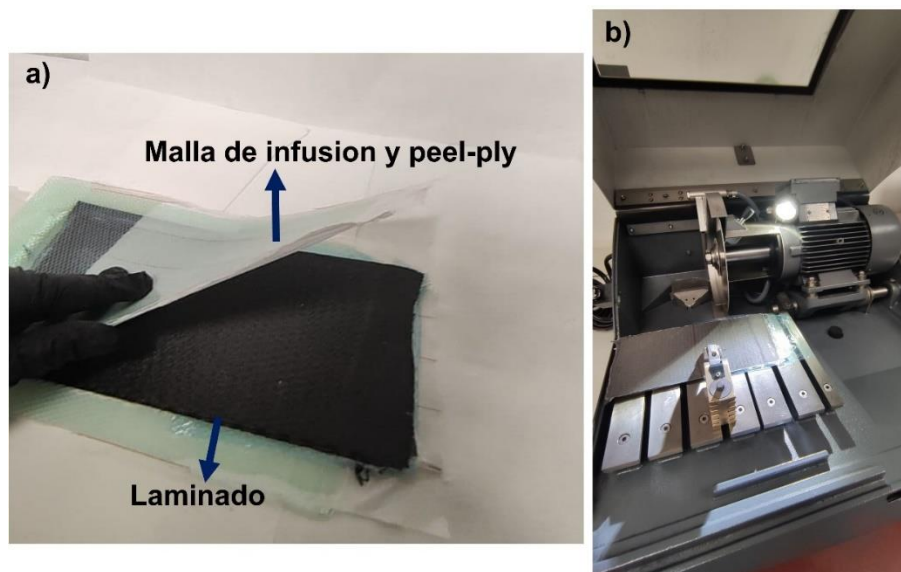


Figura 3.11 a) Retirada del peel-ply y malla de infusión y b) máquina de corte de precisión Neurtek Brillant 200.

Para poder comparar los resultados, se fabricaron también los laminados sin agente reparador utilizando el mismo protocolo. Las fibras de carbono se pulverizaron con el disolvente en ausencia del termoplástico para evaluar el

posible efecto del disolvente. Los materiales utilizados en este trabajo se muestran en la Tabla 3.1. Para identificar los materiales se ha utilizado la siguiente nomenclatura: la primera letra indica el polímero utilizado (P – PMMA y E – EMAA), la segunda la metodología utilizada para su incorporación (M – mezcla, R – recubrimiento y P – polimerización) y, por último, el número atiende al porcentaje del termoplástico en el material compuesto. Se usaron los mismos protocolos de curado descritos en el Capítulo 2.

Tabla 3.1 Materiales compuestos preparados en este trabajo.

Laminado	Protocolo de curado	Termoplástico	% en peso	Metodología de preparación
80 °C – 3 h				
PM0		-	-	Mezcla
PR0		-	-	Recubrimiento
PM10		PMMA	10	Mezcla
PR10		PMMA	10	Recubrimiento
PM20		PMMA	20	Mezcla
PR20		PMMA	20	Recubrimiento
70 °C – 2 h y 80 °C – 3 h				
PP0		-	-	Polimerización
PP20		PMMA	20	Polimerización
60 °C –16 h				
EM0		-	-	Mezcla
ER0		-	-	Recubrimiento
EM10		EMAA	10	Mezcla
ER10		EMAA	10	Recubrimiento

3.1.3. Caracterización mecánica de los laminados

a. Resistencia a flexión y a la cizalla interlaminar

Para la determinación de la resistencia y del módulo a flexión, así como, la resistencia a la cizalla interlaminar (ILSS) se usó una máquina de ensayos universal INSTRON 2204 (Figura 3.12 a). La resistencia a flexión se estudió mediante un ensayo de flexión a tres puntas, siguiendo la normativa de *ASTM D790* a una velocidad de ensayo de 1 mm/min. El ensayo ILSS se realizó siguiendo la norma *ASTM D2344/D3444M-16*, a una velocidad de ensayo de 1 mm/min. Para ambos ensayos, se fabricaron laminados de 4 capas de fibra de carbono, con un espesor de 1.4 – 1.6 mm. Las probetas se mecanizaron para el ensayo de flexión con unas dimensiones de 50.8×12.5 mm y de 15×7.5 mm para el ensayo ILSS (Figura 3.12 b,c). Se utilizó una célula de carga de 500 N para los ensayos de flexión y de 1 kN para los ensayos de ILSS. Las medidas de ILSS alcanzan mayores valores de fuerza siendo necesario el uso de células de mayor carga.

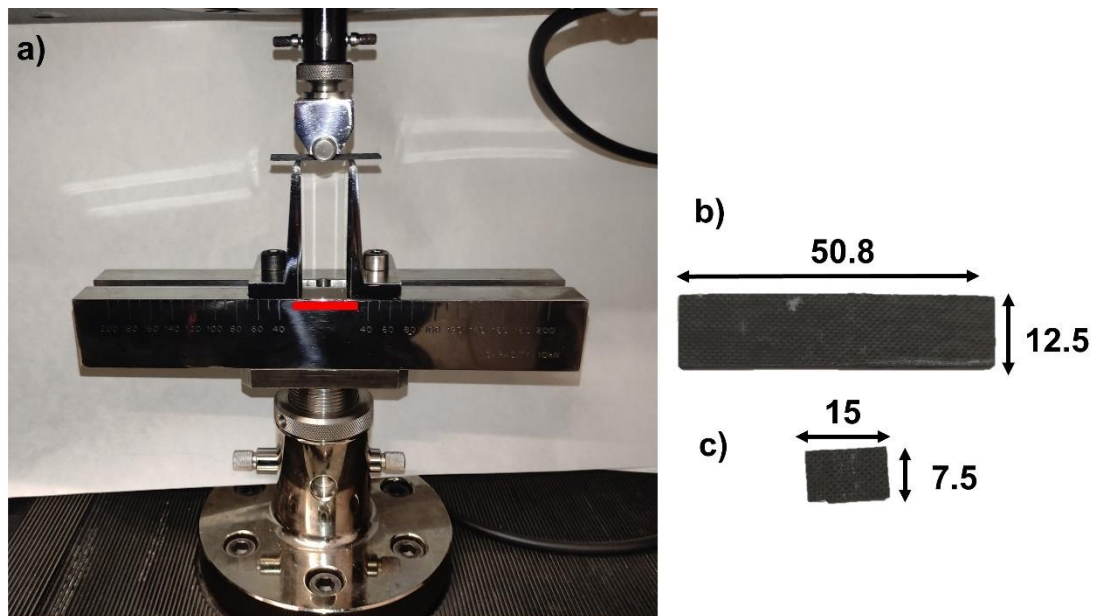


Figura 3.12 a) Sistema de tres puntas para ensayos de flexión e ILSS y dimensiones de las probetas para b) flexión y c) ILSS (dimensiones en mm).

En los ensayos de flexión se evaluaron probetas en sentido longitudinal y transversal a la dirección de la fibra, mientras que, en ILSS solo se evaluaron las muestras en dirección longitudinal. La distancia entre apoyos, (L), fue de 25.4 mm para los ensayos a flexión y de 7.5 mm para ILSS (línea roja en la Figura 3.12 a).

A partir de las curvas obtenidas de fuerza (N) vs desplazamiento (mm) se determinaron la resistencia a flexión y la cizalladura interlaminar. En el ensayo de flexión a tres puntas se determinó la resistencia a flexión (σ) con la siguiente ecuación:

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3.1)$$

donde, P es la fuerza en N, L la distancia del spam en mm, b el ancho de las probetas y h el espesor de la muestra en mm. Siendo la resistencia a flexión, el valor máximo alcanzado. La resistencia a flexión se representa frente a la deformación a flexión (ϵ) calculada con la siguiente ecuación:

$$\epsilon_f \text{ (mm/mm)} = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (3.2)$$

donde D es el desplazamiento en mm.

El módulo de elasticidad se calculó con la siguiente ecuación,

$$E_b \text{ (MPa)} = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot h^3} \quad (3.3)$$

donde m es la pendiente de la curva Fuerza (N) vs desplazamiento (mm).

La resistencia a la cizalla interlaminar (ILSS) se calcula con la ecuación 3.4. El valor de la resistencia a cizalla interlaminar se determinó como el valor máximo de la curva ILSS vs deformación.

$$ILSS \text{ (MPa)} = \frac{3 \cdot P}{4 \cdot b \cdot h} \quad (3.4)$$

b. Análisis mecanodinámico (DMA)

El análisis mecanodinámico está basado en el estudio del comportamiento de un material sometido a una carga periódica. Se fabricaron laminados de 4 capas con un espesor de 1.4 – 1.6 mm. Las probetas se mecanizaron siguiendo las dimensiones indicadas en la Figura 3.13 b. Las muestras se ensayaron en un equipo DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer – TA instrument, con un dispositivo de doble voladizo como el que se muestra en la Figura 3.13. La muestra se inmovilizó mediante las pinzas laterales (flecha verde) mientras que la pinza central (flecha azul) no está fija, lo que permitió aplicar diferentes cargas en el centro de la probeta.

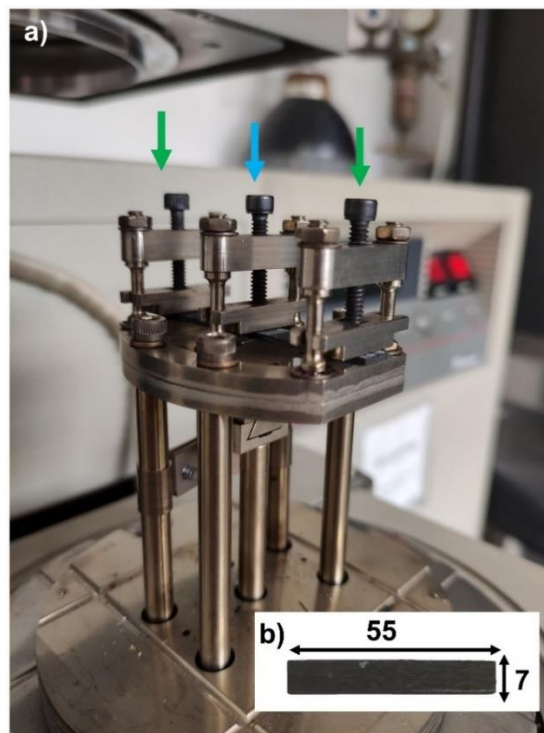


Figura 3.13 a) Analizador mecánico dinámico (DMA), dispositivo de flexión de doble voladizo y b) dimensiones de las probetas utilizadas (dimensiones en mm).

Los ensayos de DMA permiten estudiar diferentes propiedades viscoelásticas como son el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y la tangente de delta ($\tan \delta$). E' se relaciona con la energía almacenada durante un ciclo de deformación y es la componente elástica, E'' es la pérdida de energía de un material que se somete a una carga cíclica y está relacionada indirectamente

con la viscosidad del material. Por último, la $\tan \delta$ representa la relación que existe entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento. Este ensayo se ha utilizado para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g). Se determinó analizando la variación del comportamiento viscoelástico del material, a una frecuencia fija de 1 Hz y en un intervalo de temperaturas de 30 a 150 °C. Existen tres métodos para obtener la T_g : i) tomar el inicio de la disminución del módulo de almacenamiento ii) el máximo del módulo de pérdidas y iii) el máximo de la $\tan \delta$. En este trabajo, se ha usado el pico de la $\tan \delta$ ya que es la metodología más usada para determinar la temperatura de transición por DMA [8,9].

c. Tenacidad a fractura y eficiencia de autorreparación

La delaminación en materiales compuestos es una de las roturas más habituales y da como resultado la separación entre las capas de fibra. Para su estudio se analiza la resistencia a la delaminación, o tenacidad a fractura interlaminar (G_c) [2], que puede realizarse mediante tres tipos, G_I , G_{II} y G_{III} , que corresponden a diferentes modos de apertura de una grieta: Modo I (apertura), Modo II (cizalla) y Modo III (desgarro), respectivamente. Este es el ensayo más habitual para evaluar la eficiencia de la autorreparación de un material compuesto.

En este trabajo se decidió evaluar la recuperación de la resistencia a la fractura interlaminar en Modo I y Modo II (Figura 3.14). A continuación, se detallan cada uno de los ensayos realizados para ambos modos de rotura. En primer lugar, se detalla el estudio de tenacidad a fractura en Modo II, ya que, es el que se usó para optimizar las condiciones del proceso de autorreparación.

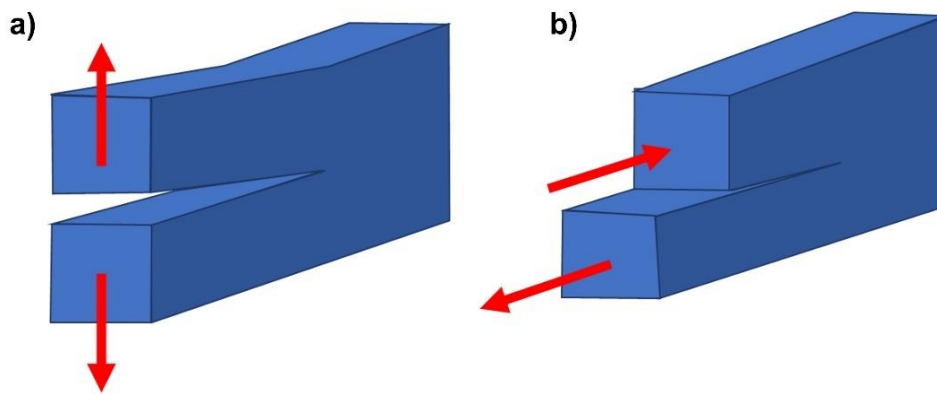


Figura 3.14 Fractura interlaminar en a) Modo I y b) Modo II.

Tenacidad a fractura en Modo II

Para la determinación de la resistencia a la fractura interlaminar en Modo II se realizó el ensayo a flexión con entalla final (ENF). Los ensayos se realizaron en un dinamómetro MTS 858 mini Bionix, a una velocidad de 1 mm/min, siguiendo la norma *ASTM D7905/D7905M*. Se fabricaron laminados de 14 capas de fibra de carbono, con espesores comprendidos entre 4.5 – 4.6 mm. En este tipo de ensayos es necesario generar una grieta previa en el material, por donde se inicia el proceso de delaminación. La grieta se genera durante el propio proceso de fabricación del material colocando un inserto no adhesivo, una lámina de politetrafluoroetileno RF242B, de 13 μm de espesor entre las capas centrales, fibras 7º y 8º del laminado, para generar la delaminación inicial. El inserto de 65 mm de longitud, se coloca desde la zona de infusión. Los laminados se fabricaron y mecanizaron con una dimensión de 160×19 mm, como se muestra en la Figura 3.15.

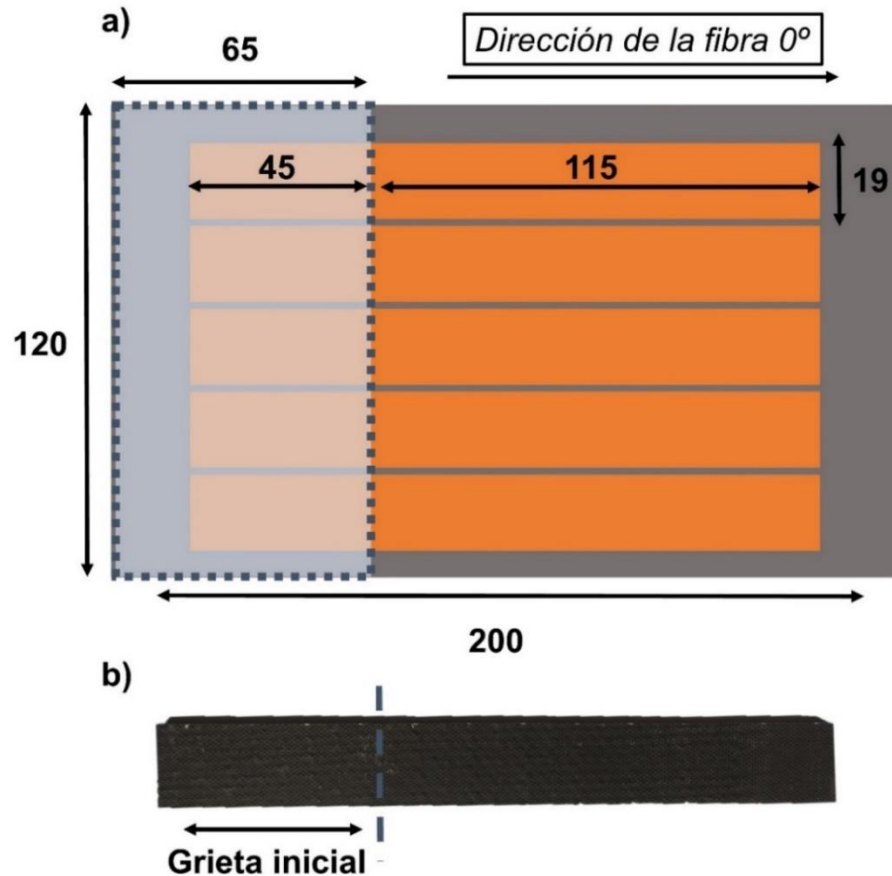


Figura 3.15 Esquema de los laminados utilizados en el ensayo ENF y b) ejemplo de una probeta (dimensiones en mm).

Antes del ensayo es necesario realizar el calibrado de complacencia (CC) que permite calibrar la flexibilidad a distintas longitudes de grieta. Para ello, se aplicaron ciclos de carga-descarga a tres longitudes diferentes de grieta inicial. La muestra se fue desplazando de tal modo que se realizaron medidas a diferentes longitudes de grieta (20, 30 y 40 mm), como se muestra en la Figura 3.16. De cada uno de los ciclos se calcularon las pendientes de estos ensayos, mediante un análisis de regresión lineal por mínimos cuadrados, y la inversa de la pendiente queda definida como complacencia ($C = \delta/P$). Los valores de complacencia (para cada longitud de grieta) se representan frente al cubo de la longitud de la grieta, a , (Figura 3.16 b), obteniéndose los coeficientes de complacencia (A y m), del ajuste lineal de C y a^3 mediante la siguiente ecuación,

$$C = A + m \cdot a^3 \quad (3.5)$$

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

La resistencia de la fractura interlaminar Modo II se define con la siguiente ecuación:

$$G_{II} = \frac{3 \cdot m \cdot P^2 \cdot a^2}{2 \cdot b} \quad (3.6)$$

donde P es la fuerza máxima, a la longitud de la grieta y b el ancho de la muestra.

Sin embargo, no fue posible estudiar la evolución de la resistencia a la fractura con el crecimiento de la grieta ya que no se pudo evaluar visualmente el crecimiento de ésta. Tras el CC, se realizaba el ensayo para una longitud de grieta inicial de 30 mm, como se muestra en la Figura 3.17. El ensayo se terminaba cuando la grieta había alcanzado, aproximadamente, la mitad de la probeta. Entonces, a los laminados se les aplicaba un protocolo de reparación, a 150 °C durante dos horas en una estufa o en una prensa aplicando presiones de 5 bares. Posteriormente, las muestras se dejaban enfriar a temperatura ambiente y se volvían a ensayar, obteniendo para cada muestra y ciclo de reparación, un valor de fuerza máxima y un valor de G_{II} . El valor de la eficiencia de reparación se calculó con la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{G_{II}^{Reparada}}{G_{II}^{Virgen}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

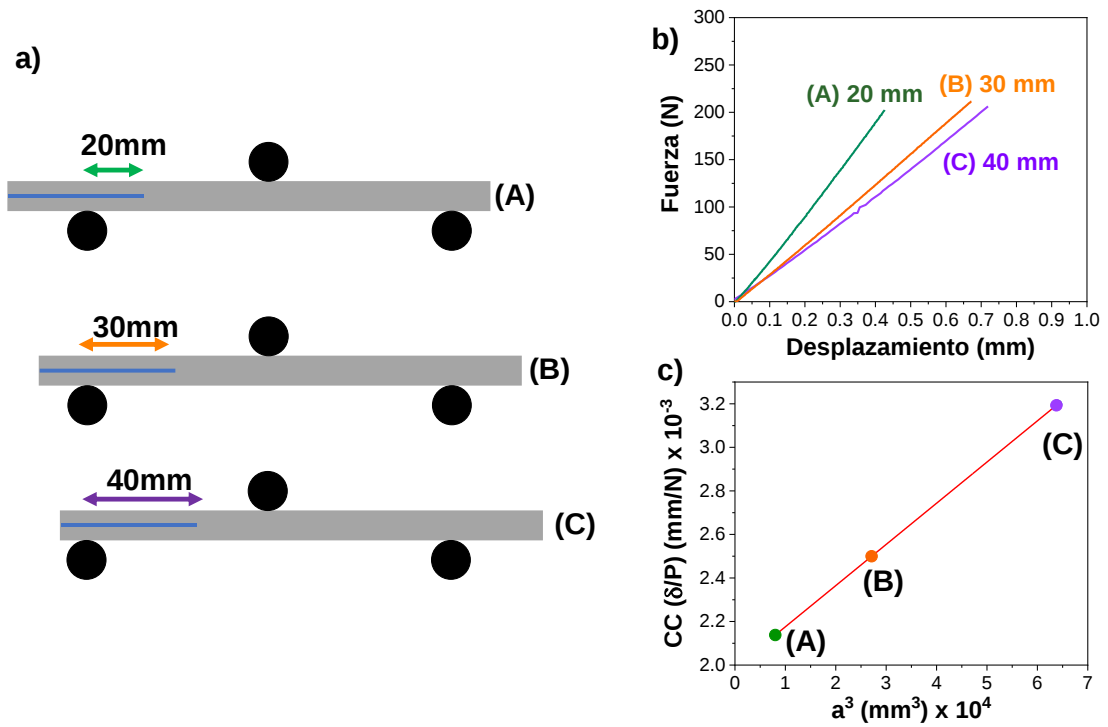


Figura 3.16 Calibrado de complacencia a) colocación de las probetas según la longitud de la grieta inicial, b) ciclos de carga-descarga, Fuerza vs Desplazamiento y c) ajuste lineal de C vs a^3 .

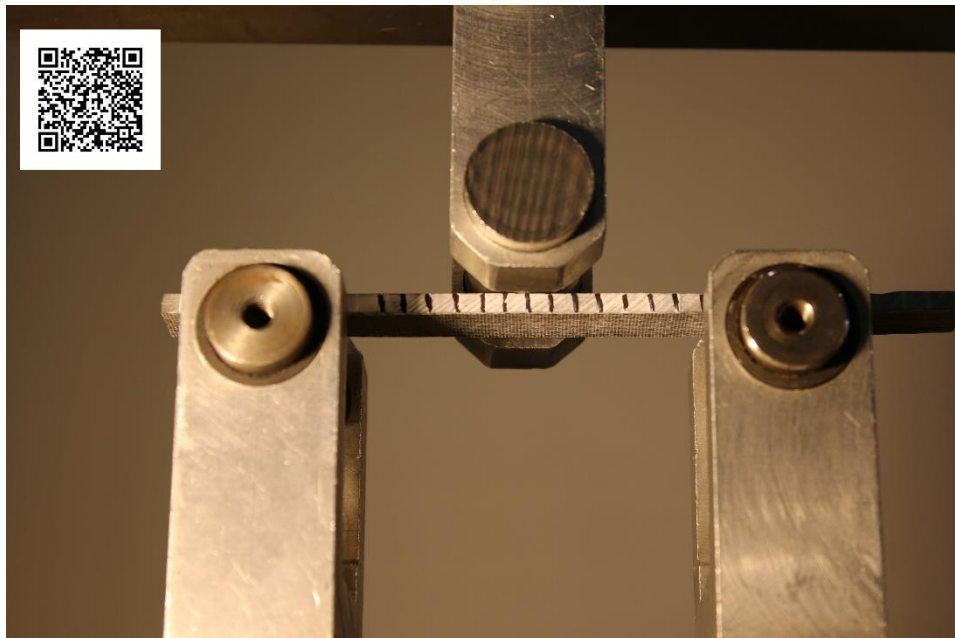


Figura 3.17. Ensayo ENF. En el código QR insertado se muestra un ejemplo de un ensayo ENF.

Tenacidad a fractura en Modo I

Para determinar la tenacidad a fractura en Modo I se realizó el ensayo de doble viga en voladizo (DCB) en un dinamómetro MTS 858 mini Bionix a una velocidad de 1 mm/min según la norma *ASTM D55S8*. Para ello, se ensayaron laminados de 14 capas de fibra, lo que corresponde a un espesor de 4.1 – 4.6 mm, con una dimensión de 125 mm de largo por 20 mm de ancho. Como en el ensayo a tenacidad en Modo II, previo a la infusión, se coloca una lámina antiadherente de 90 mm de longitud entre las capas de fibra de carbono 7° y 8°, que genera una grieta inicial de 65 mm (Figura 3.18).

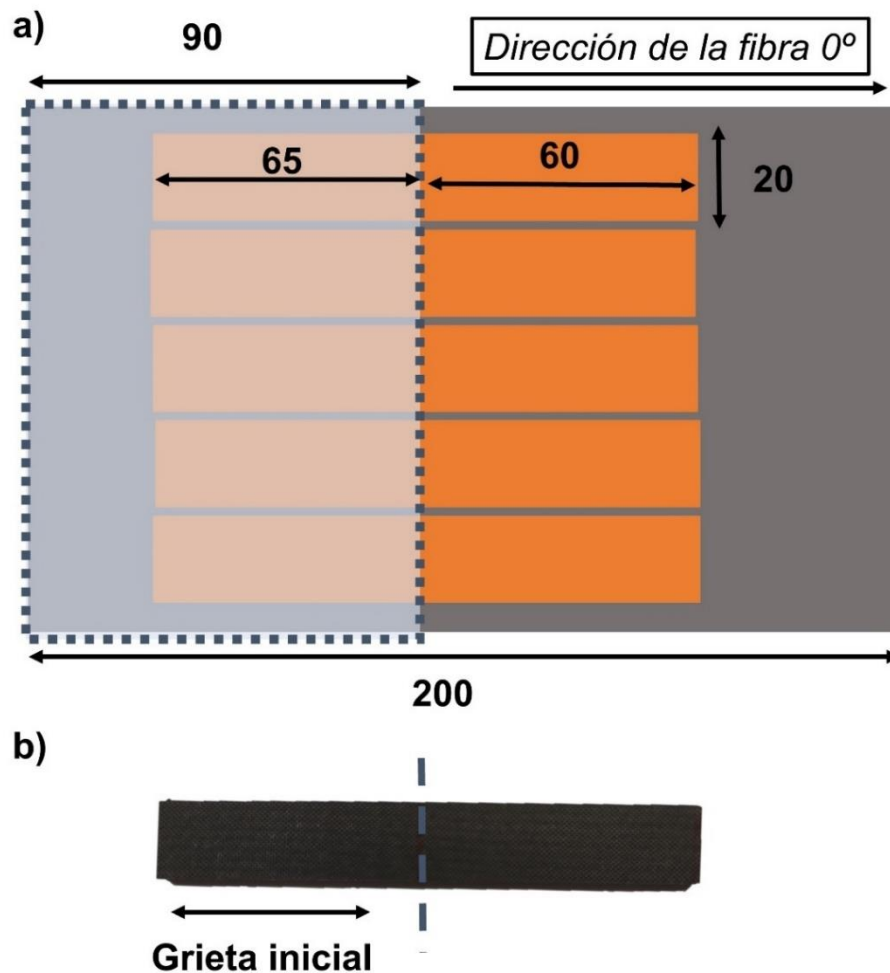


Figura 3.18 a) Esquema de los laminados utilizados en el ensayo y b) ejemplo de una probeta (dimensiones en mm).

La apertura de la grieta en Modo I se realiza fijando unas bisagras sobre las probetas, con la ayuda de un adhesivo epoxi bicomponente de alta temperatura (ARALDITE 2014-2), sobre la zona con la grieta inicial (Figura 3.19 a). Cuando el adhesivo estaba completamente seco, a las 24 h, se fijaron las bisagras al equipo, como se muestra en la Figura 3.19 b, quedando una grieta inicial de 40 mm. Para el estudio del crecimiento de la grieta se roció el lateral de las muestras con un aerosol revelador, SKD-S2 que da un acabado blanco a los laterales de las muestras, y permite realizar marcas sobre el lateral de la probeta cada 5 mm desde la grieta inicial, es decir, desde el inserto. Además, se colocó una cámara fija y se tomaron fotografías cada 5 s para su posterior evaluación, como se muestra en la Figura 3.19 c.

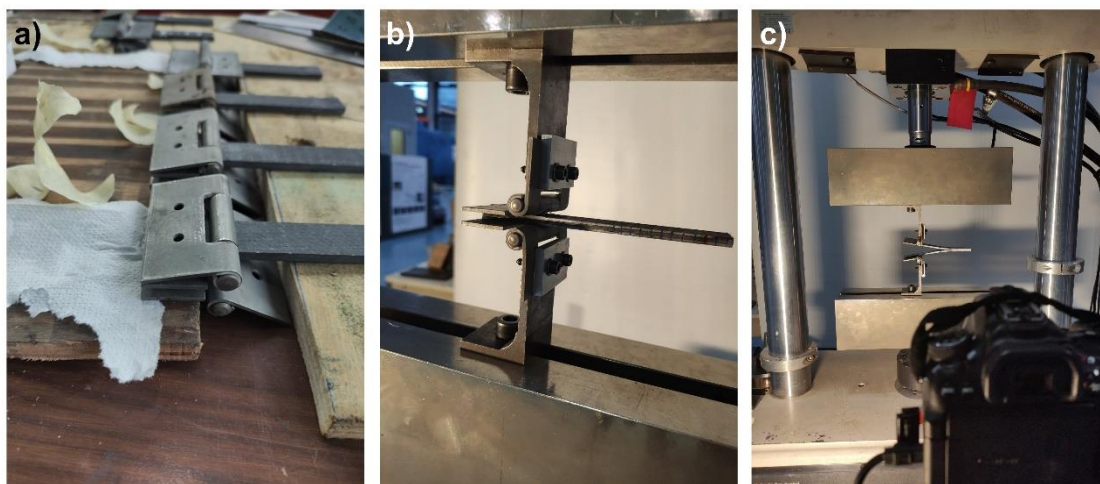


Figura 3.19 a) Bisagras para las probetas de DCB, b) colocación de las muestras y c) disposición de la cámara para las medidas de DCB.

En la Figura 3.20 se muestra un ejemplo de las muestras ensayadas, siendo la imagen a) la muestra inicial y la imagen b) la muestra final, donde se indica el desplazamiento (δ) y el crecimiento de la grieta (a). El ensayo se detiene cuando la grieta se acerca a las líneas marcadas en rojo, a los 45 mm desde la grieta inicial. De este modo se evita que las muestras se rompan completamente.

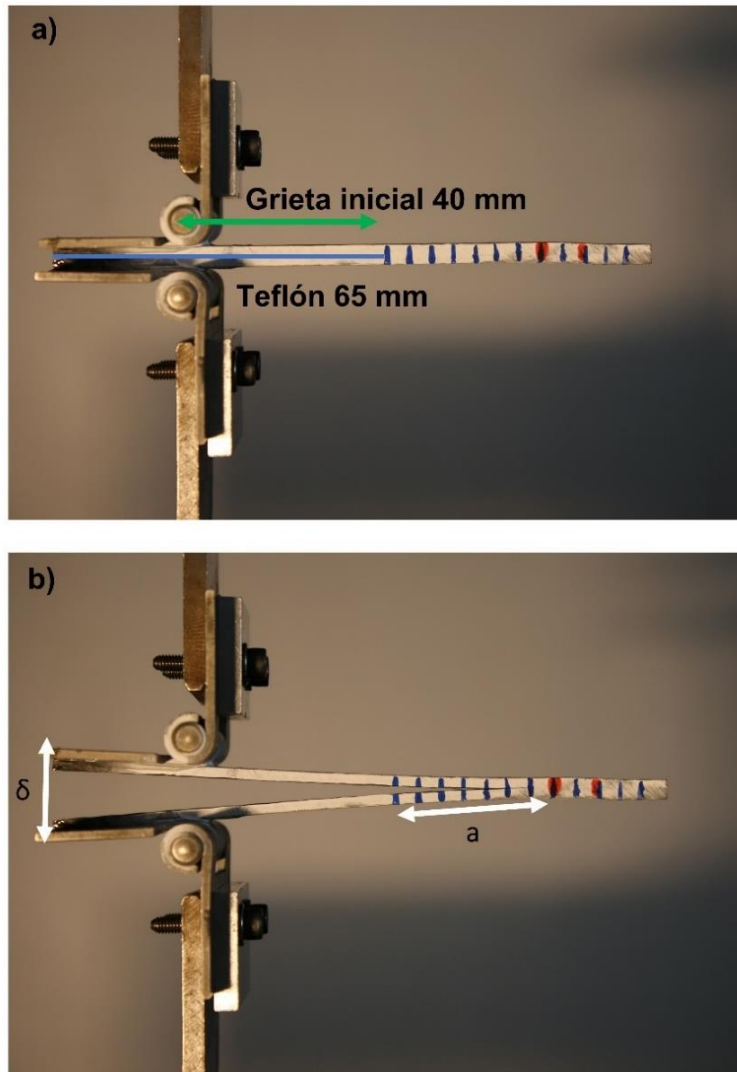


Figura 3.20 a) Muestra inicial donde se indica los valores de la grieta inicial y real; b) muestra final donde se indica el desplazamiento y el tamaño de la grieta.

Para el cálculo de la resistencia a la fractura interlaminar en Modo I (G_I) se usó la metodología *Modified beam theory* (MBT), quedando definida con la siguiente ecuación:

$$G_I = \frac{3 \cdot P \cdot \delta}{2 \cdot b \cdot (a + |\Delta|)} \quad (3.8)$$

donde P es la fuerza, δ es el desplazamiento, b el ancho, a la grieta. Δ es la extensión efectiva de la delaminación, que sirve para corregir la rotación de los brazos del DCB. En la Figura 3.21 se muestra un ejemplo del cálculo de Δ , que se obtiene representando la raíz cúbica de C (δ/P) frente al crecimiento de la

grieta. Este ajuste se hace para cada una de las muestras y para los diferentes ciclos de reparación. A través de las imágenes se pueden obtener los tiempos que se relacionan con los valores de fuerza y desplazamiento para cada longitud de la grieta, a 40, 45, 50 y 55 mm. El valor de Δ se obtiene de la extrapolación de un ajuste por mínimos cuadrados de la raíz cubica de $C^{1/3}$ frente a la longitud de la grieta, siendo el valor de Δ el corte con el eje X. Una vez calculada la corrección, se determinó G_I para cada una de las longitudes de grieta. Estos valores se representaron frente al crecimiento de la grieta y se tomó la zona lineal como el valor de G_I en estado estacionario.

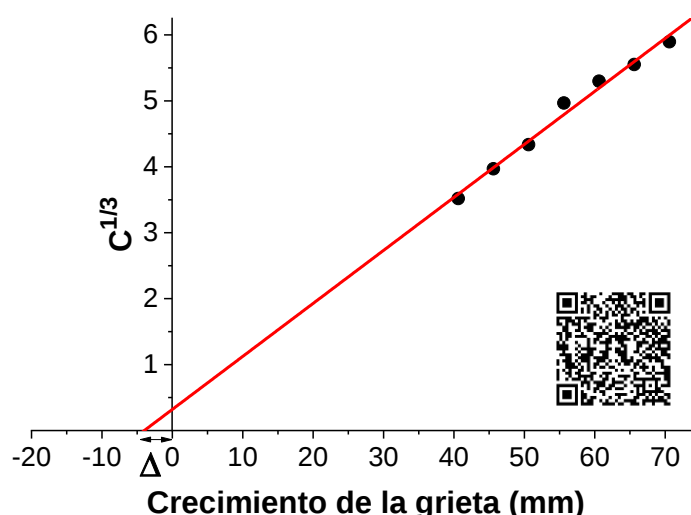


Figura 3.21 Ajuste por el MBT del $C^{1/3}$ frente al crecimiento de la grieta. En el código QR insertado se muestra la propagación de la grieta.

Una vez ensayadas las muestras, se repararon en la prensa a 150 °C durante 2 h y a una presión de 5 bares. Se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se volvieron a ensayar. Este ciclo se realizó hasta tres veces y la eficiencia de reparación se calculó siguiendo la ecuación 3.7 para el valor de G_I .

3.1.4. Caracterización visual

La superficie de las grietas después del proceso de autorreparación se analizó mediante un microscopio TM3000 *Tablet Microscopie* – HITACHI. No fue necesario ningún tratamiento previo de las muestras.

3.2. Poli(etileno-co-ácido metacrílico) como agente reparador de materiales compuestos reforzados con fibra

El poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) es el agente de reparación más utilizado para la fabricación de materiales compuestos con capacidad autorreparadora [10–35]. El EMAA se ha incorporado mediante diferentes metodologías, como, por ejemplo, mezclado con la resina [11], en forma de filamentos cosidos a la fibra [22] o incorporado al material compuesto en forma de membranas porosas [33], láminas [13] o mallas [15]. Se han reportado recuperaciones de la resistencia a la fractura interlaminar del Modo I, con eficiencias del 70 al 411 % o de la carga máxima del Modo II, con eficiencias del 65 al 110 % [33]. Estas eficiencias son iguales o superiores a las reportadas para las metodologías de reparación de microcápsulas y sistemas microvasculares [31,36]. Sin embargo, estas metodologías son complejas, ya que es necesario tratar mecánicamente la granza para reducir su tamaño [11,30] o mediante extrusión para conseguir filamentos [16,31]. Además, en muchos casos su distribución no es totalmente homogénea, como, por ejemplo, cuando se encuentra cosido sobre las fibras [14,23,28,29] y la reparación sólo ocurre cerca de la ubicación del polímero termoplástico. Por ello, el método más efectivo es la intercalación de los polímeros termoplásticos entre las capas de fibras [34,37,38].

En este trabajo se han estudiado dos metodologías para incorporar el termoplástico, la primera, la dispersión del EMAA en la resina como se abordó en detalle en el Capítulo 2 y la segunda, el recubrimiento de las fibras de carbono con el termoplástico. Esta última metodología aún no ha sido reportada y presenta las siguientes ventajas: i) es posible trabajar con el termoplástico directamente en forma de granza, ii) se favorece la adhesión del termoplástico a la fibra, iii) los recubrimientos se pueden preparar y almacenar como la fibra virgen y, iv) es una metodología sencilla, económica y fácilmente escalable.

3.2.1. Evaluación de las dispersiones y de los recubrimientos

En primer lugar, previo a la pulverización, se estudió el tamaño de las partículas y la morfología de la dispersión del EMAA mediante DLS y SEM. La Figura 3.22 muestra una distribución de tamaños por DLS entre 50 y 300 nm con un máximo aproximadamente a 120 nm. Por su parte, para analizar la morfología por microscopía electrónica, se pulverizó la dispersión sobre un soporte, dejando evaporar el disolvente. Se observaron partículas con tamaños alrededor de 200 – 300 μm , varios órdenes de magnitud superiores a los observados por DLS (Figura 3.22 b-g). No obstante, al observar las partículas a mayores aumentos, se apreciaron nanopartículas sobre la superficie del EMAA. Esto es debido a que cuando se evapora el disolvente, las nanopartículas se autoensamblan espontáneamente, tal como se ha descrito en la literatura [1].

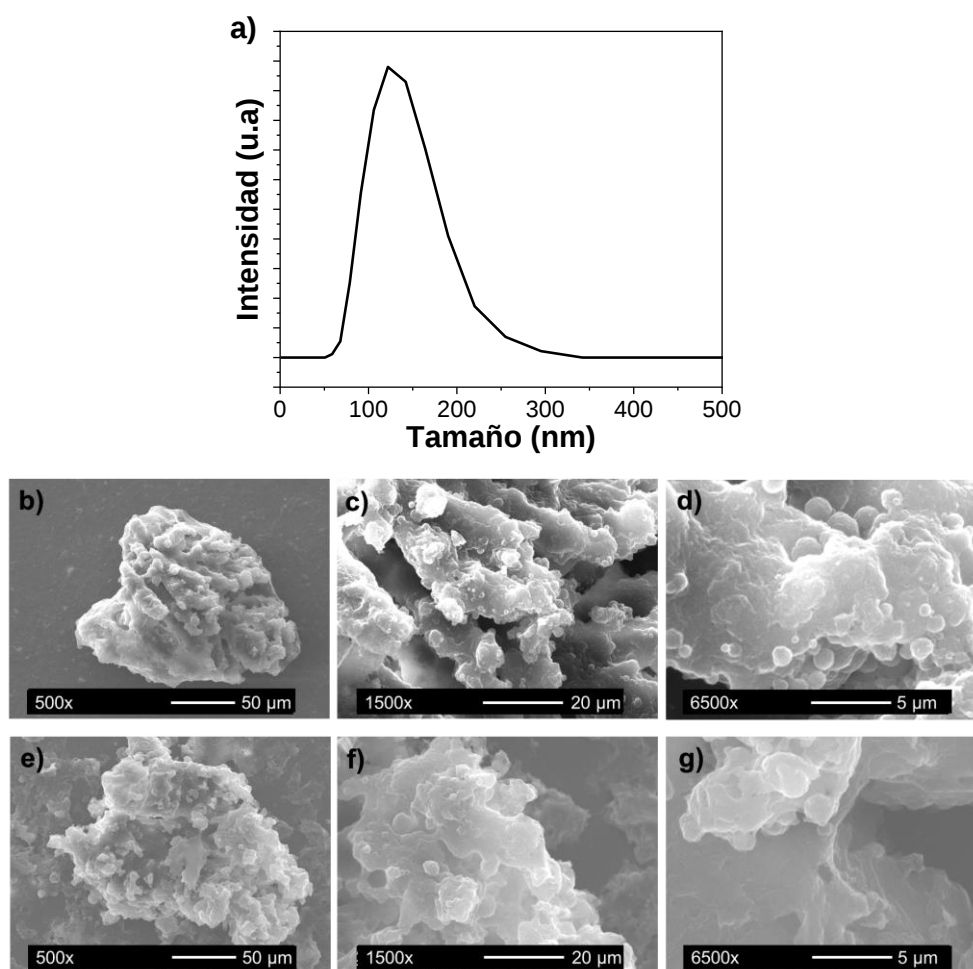


Figura 3.22 a) Distribución de tamaños por DLS para una dispersión de EMAA y b-g) Imágenes de SEM para las partículas de EMAA.

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

Tras la caracterización de las partículas de EMAA, se estudió la morfología del recubrimiento de las fibras de carbono. La superficie de la fibra adquiere una tonalidad blanquecina, debido a la deposición de las partículas de EMAA (Figura 3.23). Las partículas quedan perfectamente adheridas a la superficie de la fibra, obteniéndose un recubrimiento muy estable y resistente, que no se elimina al manipular las fibras. Esto es muy importante, no solo para el almacenaje de las fibras sino también, para el proceso de infusión. Si el recubrimiento no queda bien adherido a la fibra, el EMAA puede desplazarse con el flujo de la resina durante la infusión y, por tanto, no quedar homogéneamente distribuido en el laminado.

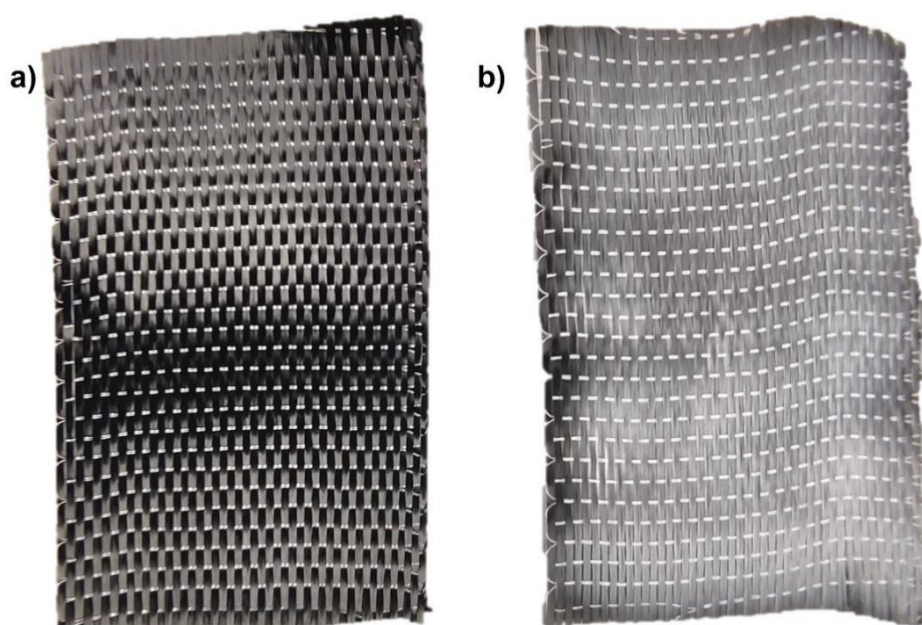


Figura 3.23 Fibra de carbono a) sin recubrimiento y b) con recubrimiento del EMAA al 10 % en peso.

Al analizar la morfología de la superficie de las fibras por microscopía electrónica, se observó que las partículas de EMAA se encuentran homogéneamente distribuidas sobre la fibra de carbono (Figura 3.24 d-f), observándose nanopartículas sobre la superficie como se vio anteriormente al analizar las dispersiones. Además, se estudió la morfología del recubrimiento de la fibra al depositar la disolución del EMAA en THF en caliente, donde el termoplástico permanece disuelto (Figura 3.24 g-i). Se observó, que el EMAA formaba

escamas sobre la superficie de la fibra y no se conseguía un recubrimiento homogéneo. Por ello, se utilizó la dispersión del EMAA en THF en frío para depositar las partículas sobre la superficie de la fibra.

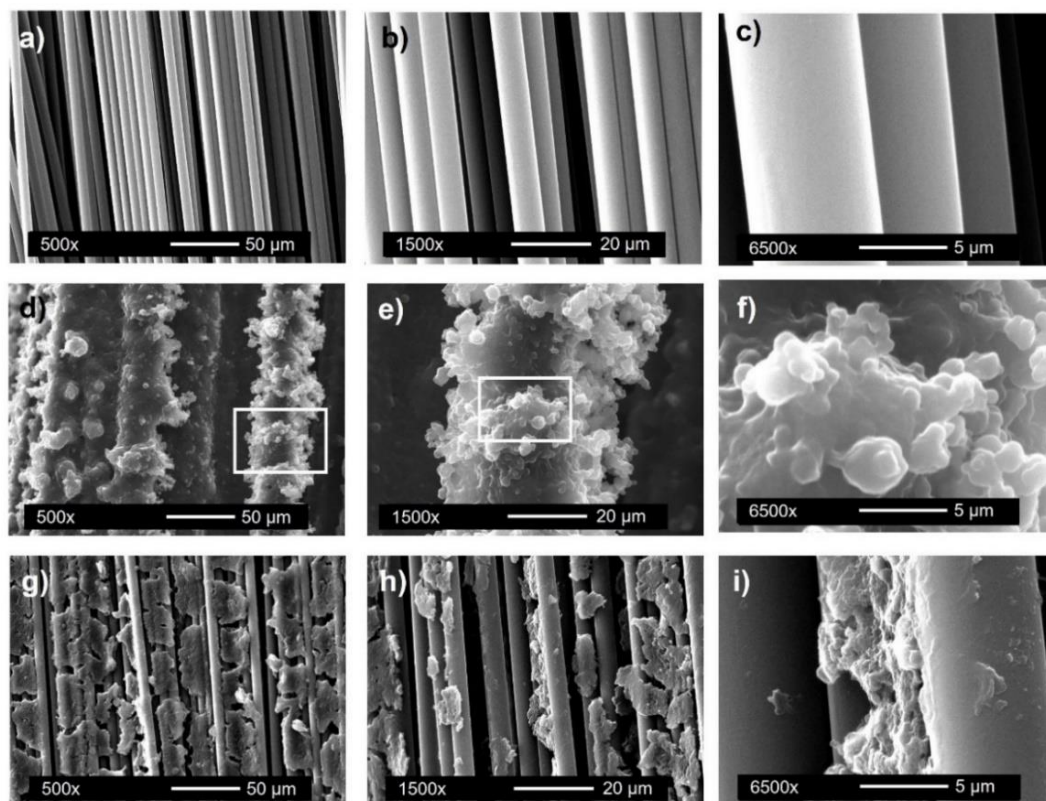


Figura 3.24 Imágenes de SEM de las fibras de carbono (a-c) sin recubrimiento y recubiertas de la dispersión de EMAA en THF (d-f) frío y en (g-i) caliente.

3.2.2. Proceso de infusión

Se analizó el efecto de la incorporación del EMAA tanto en la resina como en la fibra de carbono sobre la fabricación del material compuesto por VARI.

Cuando se incorpora el EMAA en la resina (EM10), se produce un aumento considerable de la viscosidad de la resina que dificulta la impregnación de la fibra y disminuye la velocidad de infusión. De hecho, no fue posible preparar laminados con concentraciones superiores al 10 % en peso con este procedimiento. Sin embargo, cuando se deposita el EMAA sobre la superficie de la fibra (ER10) apenas se observan cambios en la velocidad de la infusión.

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

En la Tabla 2.3 se indican el porcentaje medio de fibra de carbono y el espesor de los materiales obtenidos. Se observa que los laminados preparados con la resina mezclada con el EMAA (EM10) tienen el mismo contenido de fibra y espesores similares a los del laminado sin agente de reparación. Sin embargo, los laminados preparados con la fibra modificada con EMAA tienen un menor contenido de fibra y mayores espesores. Así, en los laminados de 4 capas, el contenido de fibra disminuye en aproximadamente un 6 % mientras que, en los laminados de 14 capas, la disminución es de un 3 %. En estos laminados la disminución no es tan significativa debido a que únicamente las 6 fibras centrales están recubiertas de EMAA. Este menor contenido de fibra en el laminado se debe al espacio ocupado por el termoplástico sobre la fibra, produciendo un aumento del espesor y creando regiones interlaminares ricas en resina epoxi [22]. Otros autores han reportado menores contenidos de fibra, al incorporar el EMAA cosido a la fibra o entre capas de fibras [15,16,20]. Este fenómeno no se observa cuando el EMAA está disperso en la resina (EM10), ya que el termoplástico no se encuentra como una fase independiente. No obstante, cabe destacar que todos los laminados tienen un contenido alto de fibra de carbono, alrededor del 70 % en peso.

Tabla 3.2 Propiedades físicas de los laminados basados en EMAA.

N.º capas de fibra	Laminados	Porcentaje de fibra de carbono en peso (%)	Espesores (mm)
4	EM0	74	1.30 ± 0.09
	EM10	73	1.33 ± 0.03
	ER0	72	1.34 ± 0.07
	ER10	66	1.58 ± 0.05
14	EM0	74	4.1 ± 0.1
	EM10	75	4.1 ± 0.1
	ER0	75	4.2 ± 0.2
	ER10	72	4.6 ± 0.1

3.2.3. Propiedades mecánicas

A continuación, se estudiaron las propiedades mecánicas, resistencia a la flexión y a la cizalla interlaminar, de los diferentes materiales, para evaluar el efecto del termoplástico y de la metodología utilizada para su incorporación en el material compuesto. La Figura 3.25 muestra un ejemplo de una curva de esfuerzo-deformación a flexión en tres puntas, en dirección longitudinal y transversal a la fibra. Los valores medios obtenidos para los ensayos se encuentran recogidos en la Tabla 3.3.

En general no se aprecian diferencias muy significativas al incorporar la matriz termoplástica, las variaciones se encuentran dentro del error experimental. No obstante, cabe destacar un ligero descenso del valor del módulo elástico longitudinal al incorporar el EMAA, que indica una disminución de la rigidez del

laminado. En estudios previos se ha observado un sensible descenso de las propiedades mecánicas del material al añadir el EMAA [13,27,30,33]. Gao y col. [27] reportaron disminuciones del 43 % en la resistencia a flexión al colocar una malla de EMAA entre las capas de fibra. Azevedo y col. [30] observaron una disminución de más del 20 % de la resistencia a flexión al añadir entre un 5 – 15 % en peso de EMAA como agente reparador en las capas intermedias de un laminado de epoxi y fibra de carbono.

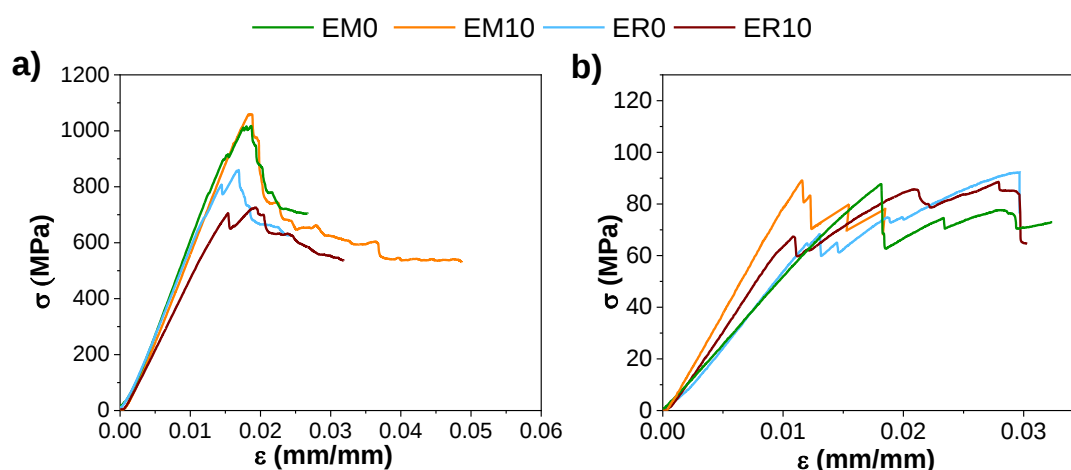


Figura 3.25 Curvas a flexión a tres puntas para los laminados con EMAA, en dirección a) longitudinal y b) transversal a la fibra.

Tabla 3.3 Propiedades a flexión a tres puntas de los laminados con EMAA.

Laminado	Longitudinal		Transversal	
	Resistencia a flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)
EM0	900 ± 100	70 ± 7	99 ± 8	7.3 ± 0.8
EM10	900 ± 10	59 ± 5	90 ± 20	8.0 ± 1.0
ER0	900 ± 80	63 ± 6	90 ± 8	6.7 ± 0.5
ER10	790 ± 90	59 ± 6	86 ± 7	6.6 ± 0.5

La resistencia a la cizalla interlaminar, ILSS, de los laminados con EMAA se representa en la Figura 3.26 y los valores medios se recogen en la Tabla 3.4. Al igual que sucede en el ensayo a flexión, la adición del EMAA no tiene una influencia muy significativa en la resistencia interlaminar de los laminados.

Se puede concluir que la incorporación de un 10 % en peso de EMAA apenas influye en las propiedades mecánicas, módulo elástico y resistencia a flexión y resistencia interlaminar del laminado.

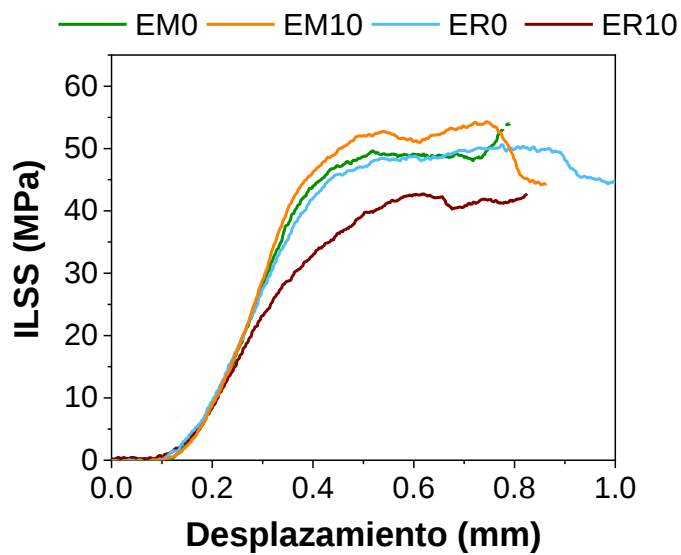


Figura 3.26 Curvas ILSS para los laminados con EMAA.

Tabla 3.4 Resistencia interlaminar, ILSS de los laminados con EMAA.

Laminado	ILSS (MPa)
EM0	49 ± 4
EM10	52 ± 4
ER0	47 ± 4
ER10	43 ± 2

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

Previo al estudio de la autorreparación se estudiaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los sistemas mediante DMA. En la Figura 3.27 se muestran las curvas de las tangentes de delta para cada uno de los sistemas. Se observa una ligera disminución del valor de la T_g cuando se incorpora el EMAA recubriendo la fibra (ER10). Resultados similares se han reportado en la literatura al incorporar otras matrices termoplásticas como el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) [17] o poli(etileno-co-gliceril metacrilato) (PEGMA) [21]. No obstante, en todos los casos las variaciones son inferiores a los 10 °C y la temperatura está por debajo de la temperatura usada para la reparación de los materiales compuestos, 150 °C. Por otro lado, a pesar de ser una mezcla inmiscible no es posible apreciar dos temperaturas asociada a cada uno de los polímeros, probablemente debido a la baja concentración de EMAA en el material.

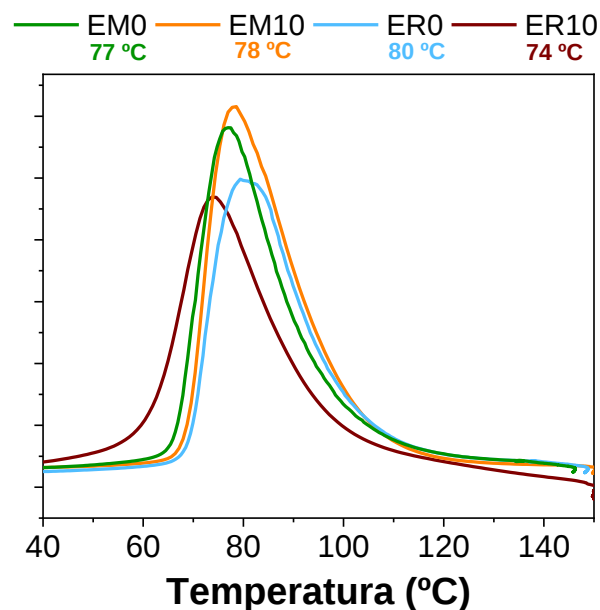


Figura 3.27 Variaciones en la tangente de delta para los laminados con EMAA.

3.2.4. Propiedades de autorreparación

La eficiencia de reparación de los laminados se cuantificó mediante medidas de recuperación de la tenacidad a fractura en Modo I y II. Se analizó primero el Modo II mediante ensayos de ENF, porque son más sencillos de realizar y nos permitían encontrar las condiciones óptimas para evaluar el proceso de autorreparación de los materiales.

En la Figura 3.28 se muestra a modo comparativo las curvas de fuerza – desplazamiento, y en la Tabla 3.5 se registran los valores medios de fuerza máxima y G_{II} para los diferentes laminados. Común para ambas metodologías se observó una disminución de las propiedades, disminuyendo G_{II} un 34 % para EM10 y un 49 % para ER10. La resistencia a la fractura interlaminar se ve afectada por diferentes factores como son las propiedades de la matriz, el tipo de refuerzo, la interacción en la fibra y la matriz, la configuración, el espesor o el proceso de fabricación, entre otras [39–42]. Dado que todos los laminados se fabricaron y estudiaron bajo las mismas condiciones, esta disminución se debe a la presencia del EMAA. En el Capítulo 2, ya se observó que la resistencia máxima de la resina disminuía de 60 a 40 MPa al incorporar un 10 % en peso del termoplástico, lo que explicaría la reducción de la resistencia a la fractura interlaminar del material compuesto. Por otro lado, es probable que el EMAA en estado sólido depositado sobre la superficie de la fibra favorezca el crecimiento de la grieta, que tiende a propagarse por la interfase fibra – matriz [43,44].

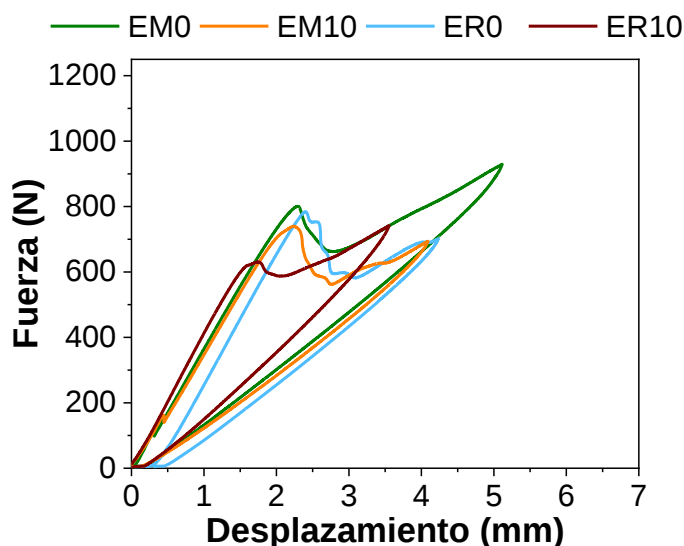


Figura 3.28 Curvas Fuerza – Desplazamiento para los ensayos ENF de los laminados con EMAA.

Tabla 3.5 Fuerza máxima y G_{II} de los laminados con EMAA.

Laminado	Fuerza máxima (N)	G_{II} (J/m ²)
EM0	810 ± 10	1086.2 ± 0.3
EM10	750 ± 70	721.0 ± 3.0
ER0	760 ± 40	963.0 ± 5.0
ER10	620 ± 20	497.5 ± 0.3

Tras el ensayo, las muestras se sometieron al ciclo de reparación aplicando una temperatura de 150 °C durante 120 min, ya que fueron las condiciones que mejores resultados nos dieron en la reparación de las mezclas resina epoxi – EMAA, como se comentó en el Capítulo 2. En la literatura se indican diferentes condiciones de reparación en materiales compuestos, variando la temperatura, tiempo y presión [27,31]. Se evaluó el efecto de la presión, estudiando el proceso de reparación en una prensa, aplicando una presión de 5 bares, y en una estufa sin aplicar ninguna presión.

En la Figura 3.29 se muestran a modo de ejemplo los ensayos de ENF realizados a la muestra virgen (línea negra) y a la muestra reparada (línea roja) en estufa y en prensa. Estos ensayos también se realizaron para los laminados EM0 y ER0, donde no se observó ninguna reparación.

Al no aplicar presión, ninguna de las muestras mostró evidencias de reparación, la pendiente de la curva de reparación es la misma que la de descarga de las muestras. Sin embargo, al aplicar presión en la prensa, sí se observaron cambios significativos como se aprecia en la Figura 3.29 d, donde la pendiente de carga virgen y reparada para el laminado ER10 es la misma. También puede observarse como la fuerza de la muestra reparada es superior a la muestra virgen, lo que implicaría eficiencias superiores al 100 %, este hecho se discutirá más adelante. Para el laminado EM10 (Figura 3.29 c) no se observó reparación, lo cual parece contrastar con lo expuesto en el Capítulo 2, donde se alcanzaban valores de reparación cercanos al 50 %. La ausencia de reparación se puede deber a una mala difusión de la fase termoplástica, las partículas de EMAA podrían quedar confinadas en la región intercalada resina – fibra y no difundir hacia la grieta. En la literatura los resultados son contradictorios, por ejemplo, Meure y col. [11] reportaron eficiencias superiores al 100 % al añadir un 15 % en volumen de EMAA en la resina, mientras, Pingkarawat y col. [21] observaron que al incorporar entre un 10 – 15 % en peso de EMAA obtenían una recuperación parcial del módulo de compresión, pero no tenía ningún efecto sobre la resistencia a la compresión o las propiedades a tracción del material.

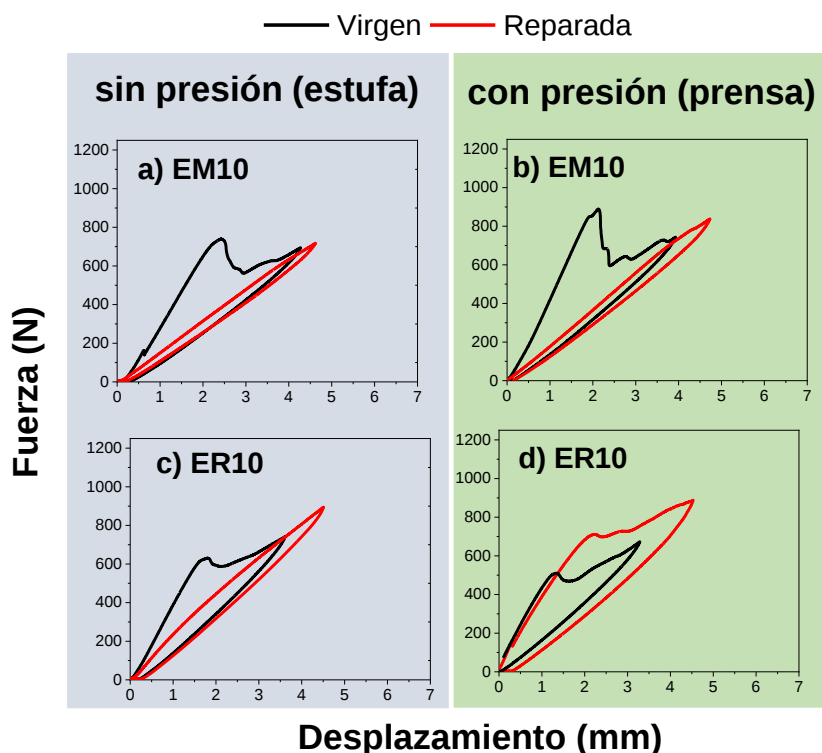


Figura 3.29 Ensayos ENF de los laminados EM10 y ER10 reparados en estufa y en prensa.

Se puede concluir que es necesario aplicar presión al laminado durante el ciclo de reparación para favorecer el proceso de autorreparación. Por otro lado, la presencia del EMAA sobre la superficie de la fibra facilita la reparación del laminado alcanzando valores de fuerza incluso superiores a los del laminado sin reparar. De este modo, los laminados que contienen el EMAA recubriendo la fibra, ER10 se sometieron a dos ciclos de reparación para determinar su eficiencia en función de la fuerza máxima y G_{II} (Figura 3.30). Con el primer ciclo se consiguió una eficiencia de reparación del 127 %, que disminuyó a un 74 % en el segundo ciclo, para ambos parámetros.

Esta alta eficiencia de reparación se debe a una mejor difusión del agente de reparación [27,31,45] y a una mejora de la resistencia de la interfase, durante el proceso de reparación [46]. Durante la reacción de curado de la resina epoxi, el EMAA se encuentra en estado sólido ya que la temperatura de curado está por debajo de la temperatura de fusión del EMAA, por lo que únicamente se encuentra adherido a la superficie de la fibra de carbono. Al elevar la temperatura

y aplicar presión, durante el ciclo de reparación, el EMAA funde y fluye a la interfase, formando ligamentos o puentes a lo largo de la grieta, gracias a las interacciones que se forman entre la resina y el EMAA [22]. Al enfriarse, el EMAA se solidifica generando una fuerte interfase que impide el crecimiento de la grieta.

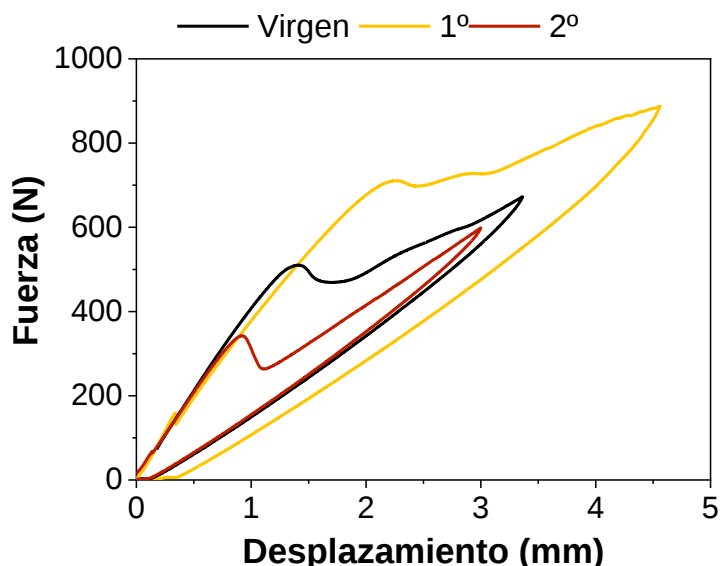


Figura 3.30 Curvas Fuerza – Desplazamiento para los ciclos de rotura-reparación de ER10.

Un valor de reparación superior al 100 % no tiene ningún sentido físico, pero es común encontrarlo en la literatura [15]. Para analizar más en profundidad este hecho, se estudió la recuperación de las propiedades del laminado en ensayos de tenacidad a fractura Modo I, aplicando a la muestra virgen antes de rotura, las mismas condiciones que a las muestras a reparar. Es decir, todos los laminados se sometieron a un tratamiento térmico igual al ciclo de reparación, 150 °C durante 2 h y a una presión de 5 bar. En estas condiciones, el laminado ER10 mostró un aumento considerablemente del valor de G_I pasando de 180 a 2800 J/m². El tratamiento térmico facilitó la difusión del EMAA, consolidando el laminado. Loh y col. [31] observaron un comportamiento similar aumentando el valor de G_I desde 1000 J/m² a 3530 J/m², cuando trataban un material compuesto que contenía EMAA en forma filamentos entrelazados en la fibra de carbono, a 150 °C.

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

En la Figura 3.31 se muestra a modo comparativo las curvas obtenidas para las muestras estudiadas, y los valores de G_I en función del crecimiento de la grieta. Los valores medios de la fuerza máxima y de G_I se indican en la Tabla 3.6.

No se observaron diferencias significativas entre los laminados de referencia, EM0 y ER0, pero sí al incorporar el agente reparador termoplástico. Para el EM10 se observó un descenso de la G_I de cerca del 50 % respecto al laminado control, EM0; mientras que, el ER10 mostró un aumento de más del 250 %. Esto se debe a que cuando el EMAA se encuentra en la interfase se somete a una deformación por tracción debido a su alta ductilidad, generando cargas de tracción en Modo I que se oponen a la apertura de la grieta, lo que reduce la tensión aplicada en el inicio de la grieta y, por tanto, aumenta la tenacidad a la fractura en Modo I [22].

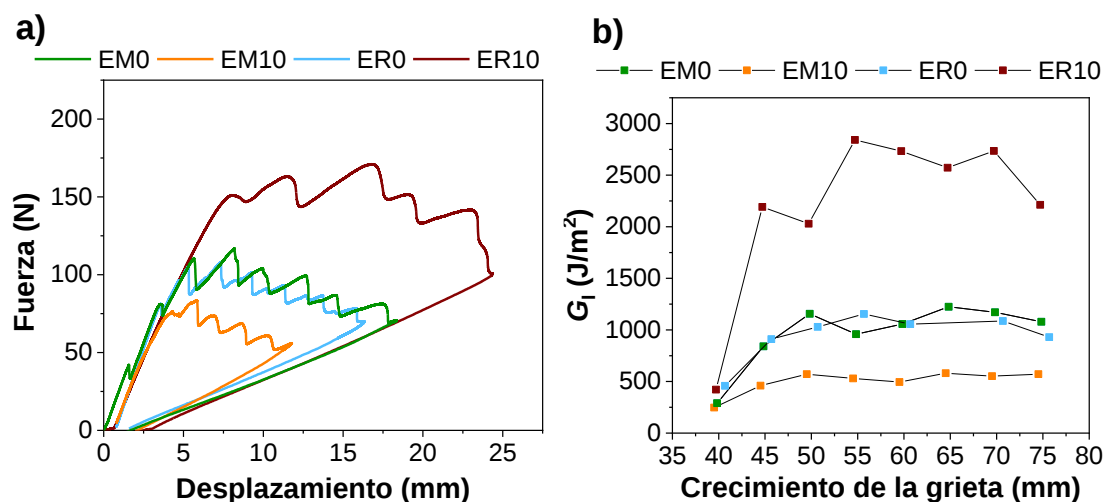


Figura 3.31 a) Curvas de Fuerza – Desplazamiento de los ensayos DCB y b) variación de G_I con el crecimiento de la grieta para los laminados con EMAA con postcurado.

Tabla 3.6 Fuerza máxima y G_I para los laminados con EMAA.

Laminado	Fuerza máxima (N)	G_I (J/m ²)
EM0	108 ± 4	1080 ± 50
EM10	88 ± 6	570 ± 30
ER0	109 ± 6	1070 ± 80
ER10	170 ± 20	2800 ± 200

Tras el ensayo, las muestras dañadas se repararon, colocándolas en la prensa a 150 °C durante 2 h y se aplicaba una presión de 5 bar. En este caso las bisagras se quedaban fuera de la prensa, aplicando solo temperatura y presión a la región donde se había propagado la grieta. Se estudiaron todas las muestras, incluidas las referencias, y únicamente se observó reparación para la muestra ER10, como se muestra en la Figura 3.32.

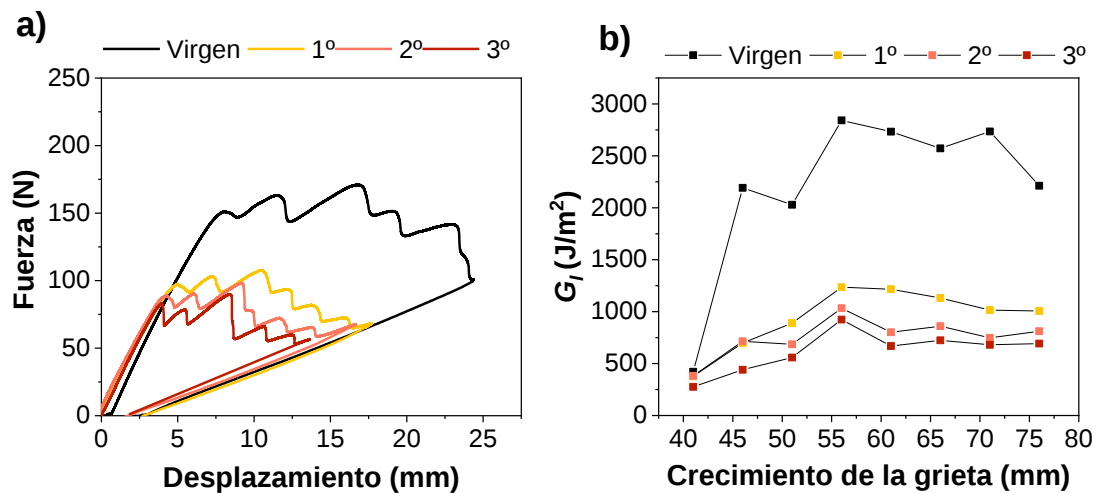


Figura 3.32 a) Curvas de Fuerza – Desplazamiento de los ensayos DCB y b) variación de G_I con el crecimiento de la grieta para ER10 y tras tres ciclos de reparación.

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

La muestra ER10 se sometió a tres ciclos de reparación para estudiar la eficiencia de reparación después de diferentes roturas. Con los valores obtenidos de G_I para cada ciclo, se calcularon los valores de eficiencia siguiendo la ecuación 3.7. En la Figura 3.33 se muestran los valores obtenidos de G_I para los laminados sin termoplástico (ER0) y con termoplástico (ER10) para los diferentes ciclos de reparación, y los valores de eficiencia obtenidos para cada uno de los ciclos. En el primer ciclo se alcanzó un 46 % de recuperación de la resistencia a la fractura interlaminar, que disminuyó hasta el 28 % para el segundo ciclo. A pesar de que, las eficiencias estaban por debajo del 50 %, los valores de G_I para ambos ciclos son comparables al valor inicial del laminado sin agente reparador (ER0). En el último de los ciclos estudiados, la eficiencia disminuyó considerablemente y aumentó la dispersión de los datos, obteniéndose una recuperación del 15 %. Pingkarawat y col. [15] observaron un comportamiento similar y atribuyeron esta disminución al agotamiento de los grupos funcionales, tanto en el EMAA como en la resina epoxi, causado por las múltiples reacciones de condensación, como se explicó en el Capítulo 2. También, Shanmugam y col. [25], observaron disminuciones de un 46 % entre ciclos de reparación para un laminado que contenía una lámina de EMAA en la interfase.

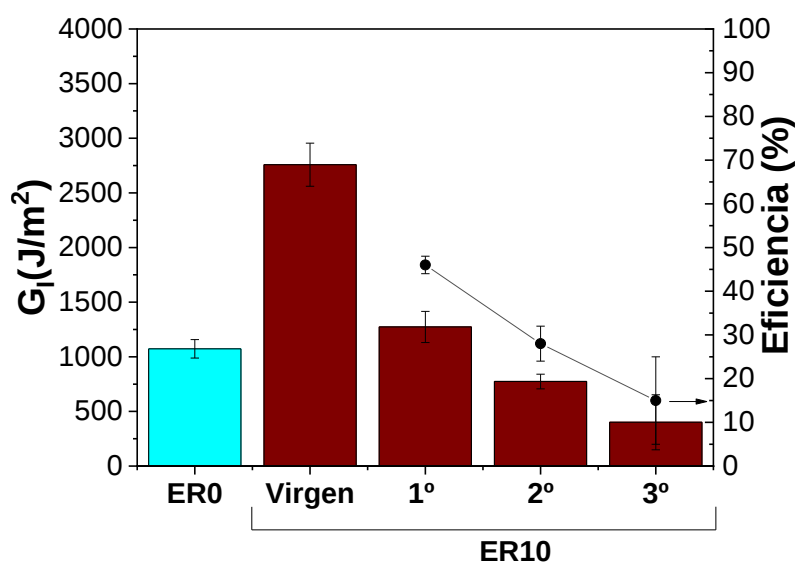


Figura 3.33 Valores de G_I y eficiencias de reparación para los diferentes ciclos.

Por último, se observaron las superficies de fractura de los laminados reparados de ER10 por SEM, como se muestra en la Figura 3.34. El EMAA se encuentra formando puentes o ligamentos que actúan conectando las dos superficies de la grieta. Al aumentar la temperatura, el EMAA fluye hacia la grieta debido al mecanismo de liberación de presión explicado en Capítulo 2, y a la baja viscosidad del EMAA a esta temperatura. Al enfriarse el EMAA que está en la grieta, se solidifica y queda fuertemente unido a la matriz epoxi, lo que da lugar a una alta adhesión interfacial [15,20–22]. Es a través de esta secuencia de procesos que los ligamentos de EMAA reparan la grieta, y mejoran las propiedades de delaminación del material. Además, las reacciones entre el EMAA y la resina epoxi que favorecen la adhesión interfacial, justifican la disminución progresiva de la eficiencia de reparación, por el agotamiento de los grupos reactivos del EMAA y de la resina epoxi [15,25].

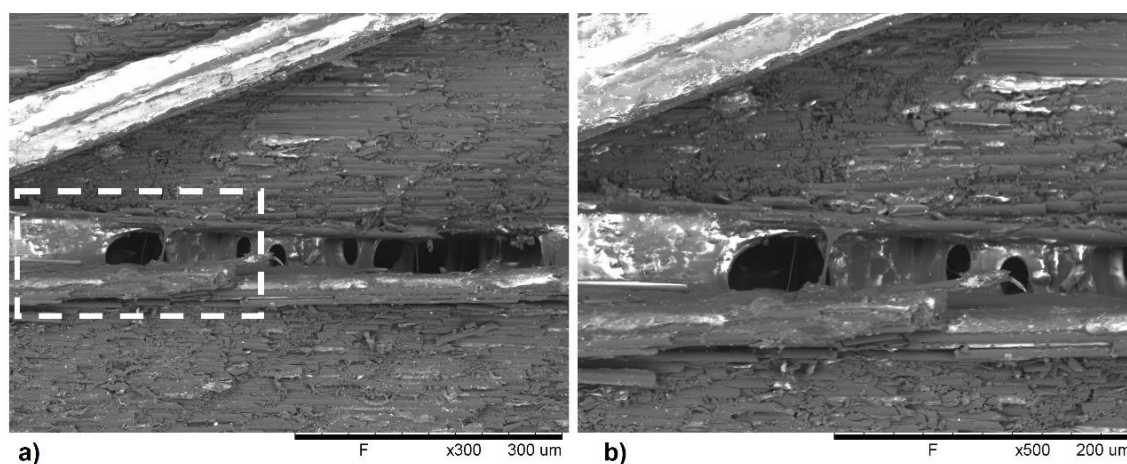


Figura 3.34 Micrografías de las superficies de fractura reparadas de ER10.

En la Figura 3.35 se muestra un esquema del proceso de reparación. Cuando se produce la rotura del material y se aplica temperatura y presión, el EMAA fluye hacia la grieta, formando puentes o ligamentos que favorecen la reparación. Durante la rotura del material se rompen los ligamentos y la grieta se propaga volviendo al estado inicial. Este ciclo es reversible, como se ha observado en este trabajo, lo que permite varios ciclos de rotura y reparación, pero con una

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

reducción de la eficiencia de reparación debido al agotamiento de los grupos reactivos presentes tanto en la resina epoxi como en el EMAA.

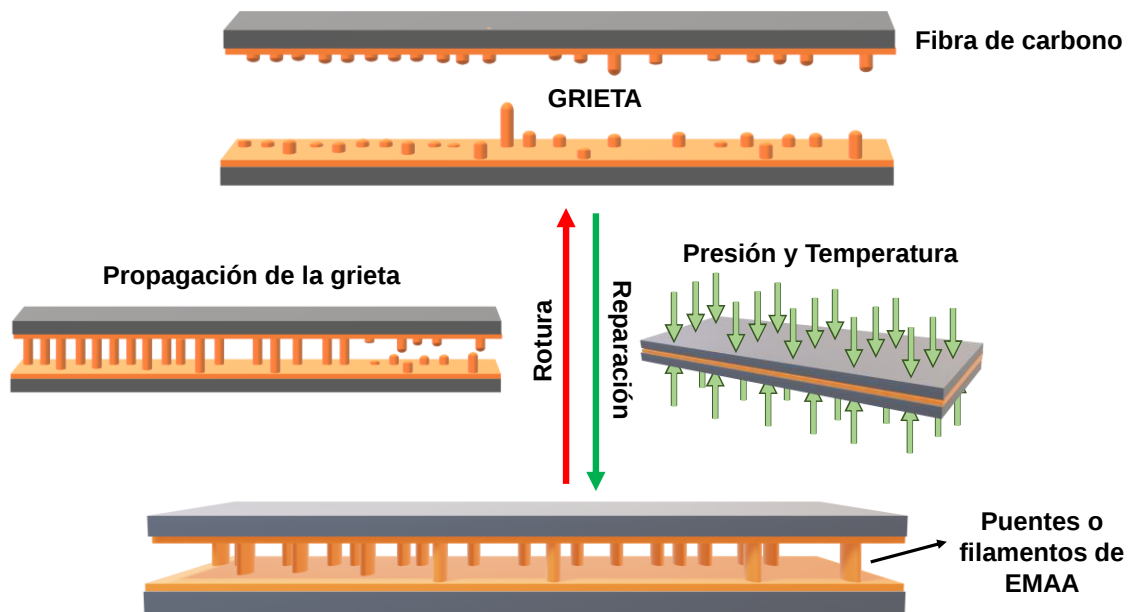


Figura 3.35 Esquema del proceso de reparación de un laminado con EMAA como agente reparador.

3.3. Poli(metil metacrilato) como agente reparador de materiales compuestos reforzados con fibra

En esta sección se va a abordar la incorporación y el uso del poli(metil metacrilato) (PMMA) como agente de reparación de materiales compuestos reforzados con fibra. Se estudiaron tres metodologías para incorporar el polímero: i) mezclado con la resina epoxi, ii) polimerización *in-situ* durante la reacción de curado de la resina y iii) deposición sobre la superficie de la fibra de carbono. En todas las metodologías fue necesario incorporar el catalizador (ZnAc_2), que favorece las reacciones de transesterificación, mediante un proceso de pulverización sobre la superficie de la fibra, de manera previa al proceso de infusión.

3.3.1. Evaluación de los recubrimientos

El termoplástico se depositó sobre la superficie de la fibra de carbono mediante la pulverización de una disolución del PMMA en acetona a temperatura ambiente. Al pulverizar la disolución, la acetona se evapora, y el PMMA precipita sobre la fibra de carbono, dando lugar a una tonalidad blanca (Figura 3.36 b y c). Las fibras de carbono se han modificado superficialmente con un 10 y un 20 % en peso de PMMA respecto al contenido de la resina epoxi, es decir, el contenido de PMMA en el material compuesto es de, aproximadamente, un 3 y 6 % en peso, respectivamente. Se observó que el recubrimiento era robusto, fuertemente adherido a la superficie de la fibra, se podían manipular las fibras sin perder el termoplástico, y se podían almacenar hasta su uso.

Se evaluó la morfología de las fibras modificadas por SEM (Figura 3.37). Se observó un recubrimiento homogéneo y uniforme sobre toda la fibra de carbono para ambas concentraciones, sin rugosidades. El catalizador por su parte, a pesar de pulverizarse sobre la fibra ya recubierta, no se puede apreciar debido a las bajas concentraciones de éste, así como del bajo contraste entre el PMMA y el ZnAc_2 .

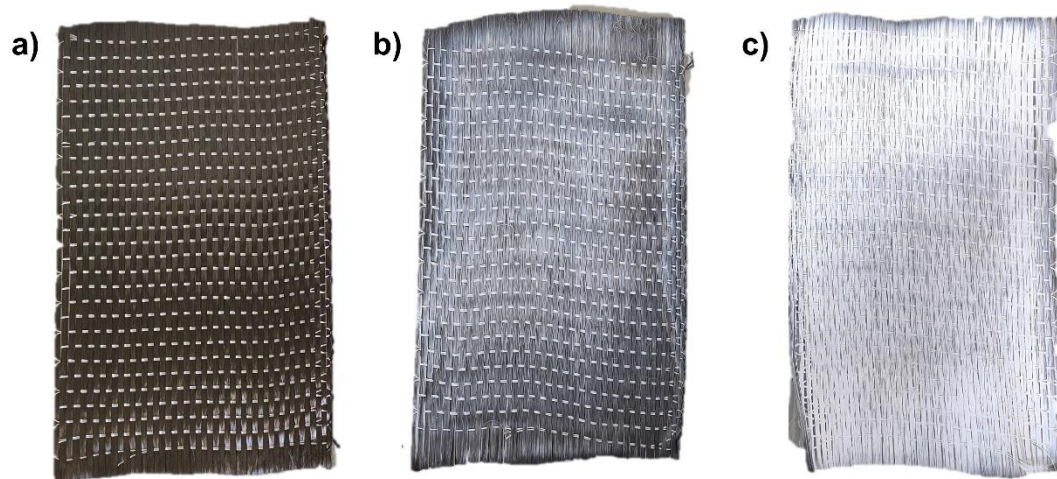


Figura 3.36 a) Fibra de carbono a) sin recubrimiento y con recubrimiento del PMMA al b) 10 % en peso y c) al 20 % en peso.

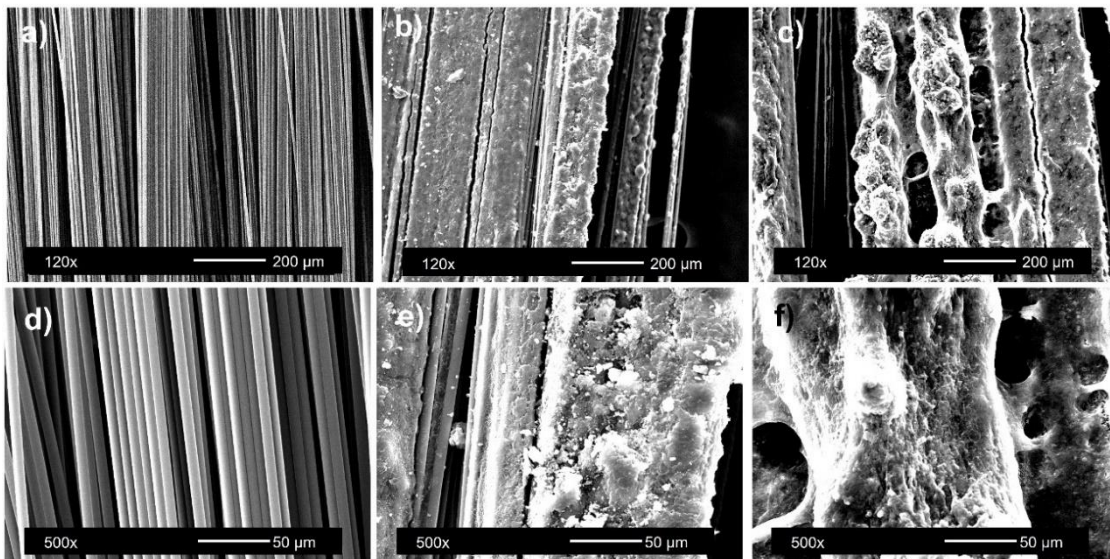


Figura 3.37 Imágenes de SEM de a) d) fibras de carbono sin recubrimiento y recubiertas con PMMA b) e) al 10 % en peso y c) f) al 20 % en peso.

3.3.2. Propiedades de infusión

Todos los laminados con 4 o 14 capas de fibra de carbono dependiendo del tipo de ensayo mecánico, se prepararon por la técnica VARI descrita anteriormente. El catalizador se tuvo que incorporar previamente sobre la superficie de la fibra, ya que, si se añadía directamente a la resina, dificultaba considerablemente el proceso de infusión. Por otro lado, al igual que sucedía con el EMAA, al añadir el PMMA en la resina, aumentaba sensiblemente la viscosidad de la resina y dificultaba el proceso de infusión. No obstante, este aumento no fue tan significativo como para el EMAA, siendo posible infundir mezclas con concentraciones del 20 % en peso de PMMA. Este problema no se produce cuando se trabaja con el monómero de MMA, para llevar a cabo la polimerización *in-situ*, ya que se encuentra en estado líquido, y apenas varía la viscosidad de la resina epoxi.

En la Tabla 3.7 se muestran los porcentajes en peso de fibra de carbono y los espesores obtenidos para cada uno de los laminados.

En general, la incorporación del PMMA tiende a disminuir el porcentaje en peso de fibra de carbono y a aumentar ligeramente el espesor del laminado. Este efecto es más acusado cuando el PMMA se añade por deposición sobre la superficie de la fibra. Esto es debido al volumen que ocupa el polímero en el laminado, aumentando la región interlaminar y permitiendo la entrada de un mayor volumen de resina [15,16,20,22]. No obstante, el contenido de fibra de carbono es relativamente alto en todos los laminados con un porcentaje en peso próximo al 70 %.

En el caso de los laminados basados en la polimerización *in-situ* únicamente se prepararon con 4 capas, ya que como se explicará más adelante, las propiedades mecánicas del laminado disminuían drásticamente.

Tabla 3.7 Propiedades físicas de los laminados basados en PMMA.

N.º capas de fibra	Laminado	Porcentaje de fibra de carbono en peso (%)	Espesores (mm)
4	PM0	72	1.3 ± 0.1
	PM10	70	1.4 ± 0.1
	PM20	70	1.47 ± 0.04
	PP0	73	1.4 ± 0.1
	PP20	70	1.4 ± 0.1
	PR0	72	1.4 ± 0.1
	PR10	67	1.4 ± 0.1
	PR20	64	1.57 ± 0.05
14	PM0	75	4.2 ± 0.2
	PM10	75	4.1 ± 0.1
	PM20	74	4.2 ± 0.2
	PP0	-	-
	PP20	-	-
	PR0	74	4.1 ± 0.1
	PR10	72	4.5 ± 0.1
	PR20	70	4.7 ± 0.1

3.3.3. Propiedades mecánicas

La Figura 3.38 muestra las curvas de esfuerzo-deformación de los ensayos a flexión a tres puntas de los laminados con PMMA como agente reparador, en dirección longitudinal y transversal a la fibra. La resistencia y el módulo elástico de todos los laminados se indican en la Tabla 3.8.

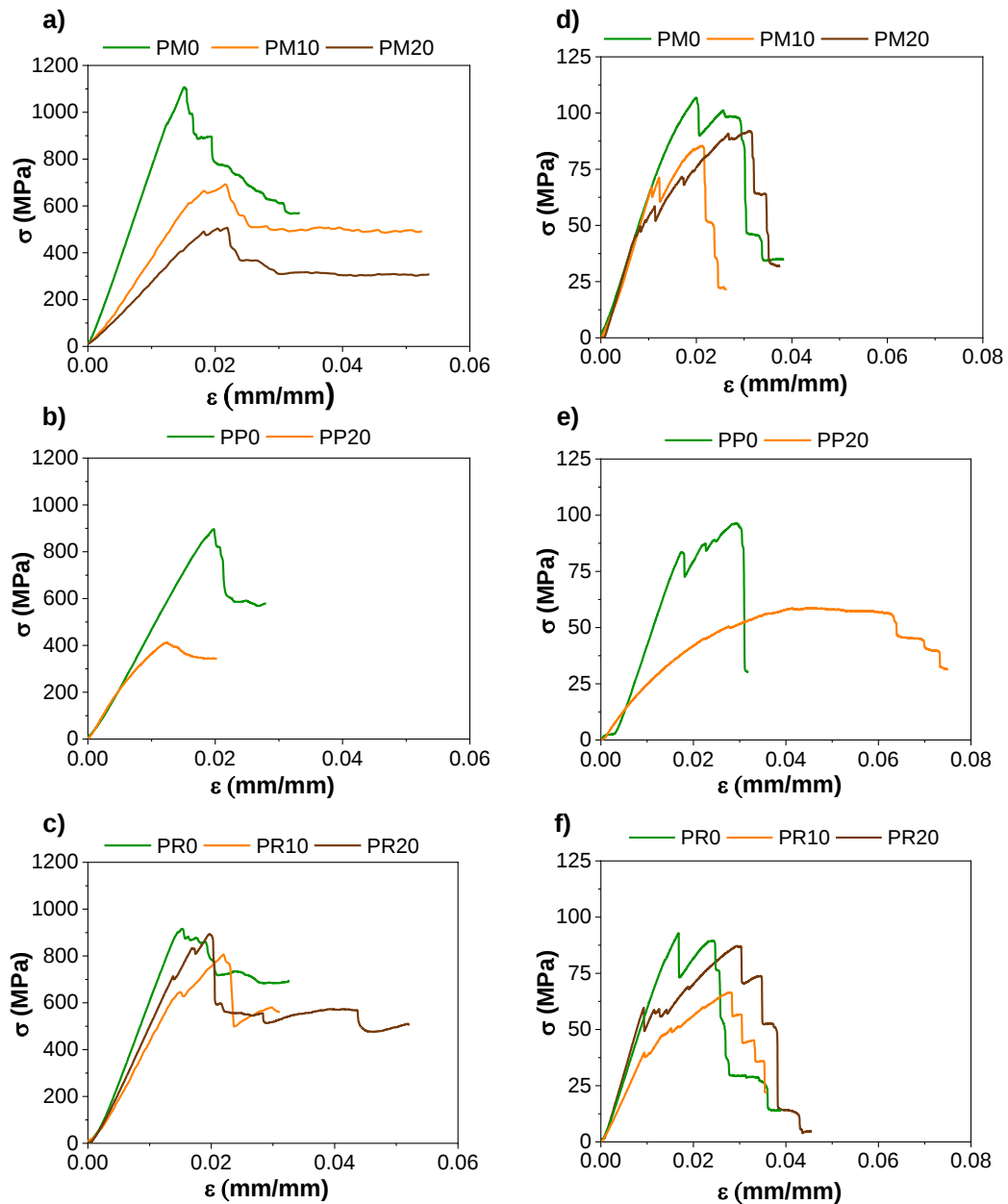


Figura 3.38 Curvas a flexión a tres puntas para los laminados con PMMA (a-c) longitudinal y (d-f) transversal para los laminados a) d) PM0, PM10 y PM20, b) e) PP0, PP20 y c) f) PR0, PR10 y PR20.

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

El PMMA tiene a modo general un efecto negativo sobre las propiedades a flexión de los laminados, afectando más a las propiedades en dirección longitudinal. Este efecto es más relevante cuando el polímero se incorpora disperso en la matriz, PM10 y PM20 o polimerizado *in-situ*, PP20. Ramakrishna y col. [47] observaron una clara disminución en las propiedades mecánicas del laminado cuando el PMMA se incorporaba por encima de un 4 % en peso, siendo esta concentración la que tenía un efecto endurecedor en la resina epoxi. Cabe destacar que los laminados que contienen el PMMA depositado sobre la superficie de las fibras son los que presentan mejores propiedades, con una ligera disminución de la resistencia y del módulo de elasticidad a flexión.

Tabla 3.8. Propiedades a flexión a tres puntas de los laminados con PMMA.

Laminado	Longitudinal		Transversal	
	Resistencia a flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)
PM0	960 ± 80	71 ± 5	100 ± 20	6 ± 1.0
PM10	730 ± 90	46 ± 8	89 ± 8	7.4 ± 0.4
PM20	430 ± 70	23 ± 4	84 ± 7	7 ± 1.0
PP0	920 ± 100	67 ± 5	90 ± 10	6.8 ± 0.5
PP20	430 ± 50	51 ± 6	39 ± 4	2.2 ± 0.4
PR0	940 ± 60	66 ± 4	85 ± 5	6.3 ± 0.9
PR10	830 ± 30	57 ± 7	76 ± 7	5.9 ± 0.8
PR20	800 ± 80	54 ± 4	83 ± 5	6.2 ± 0.5

A continuación, se estudió la resistencia a la cizalla interlaminar (ILSS) como se muestra en la Figura 3.39. Los valores medios se recogen en la Tabla 3.9, donde se observa que los laminados preparados con el PMMA mezclado con la resina, PM10 y PM20 y el PMMA depositado sobre la fibra, PR10 y PR20 no tienen un efecto negativo sobre los valores de resistencia interlaminar. Sin embargo, el laminado PP20 muestra deformaciones plásticas del material, y, por tanto, no fue posible cuantificar el valor máximo. Este comportamiento se puede deber a múltiples factores como una separación de fases durante la infusión, una mala miscibilidad de la muestra o un bajo entrecruzamiento de la resina epoxi, como ya se observó en los ensayos de flexión. Por ello, se decidió descartar este laminado, ya que, a pesar de que pudiera llegar a alcanzar altos valores de reparación, el material no sería capaz de resistir esfuerzos comparables a los materiales de referencia.

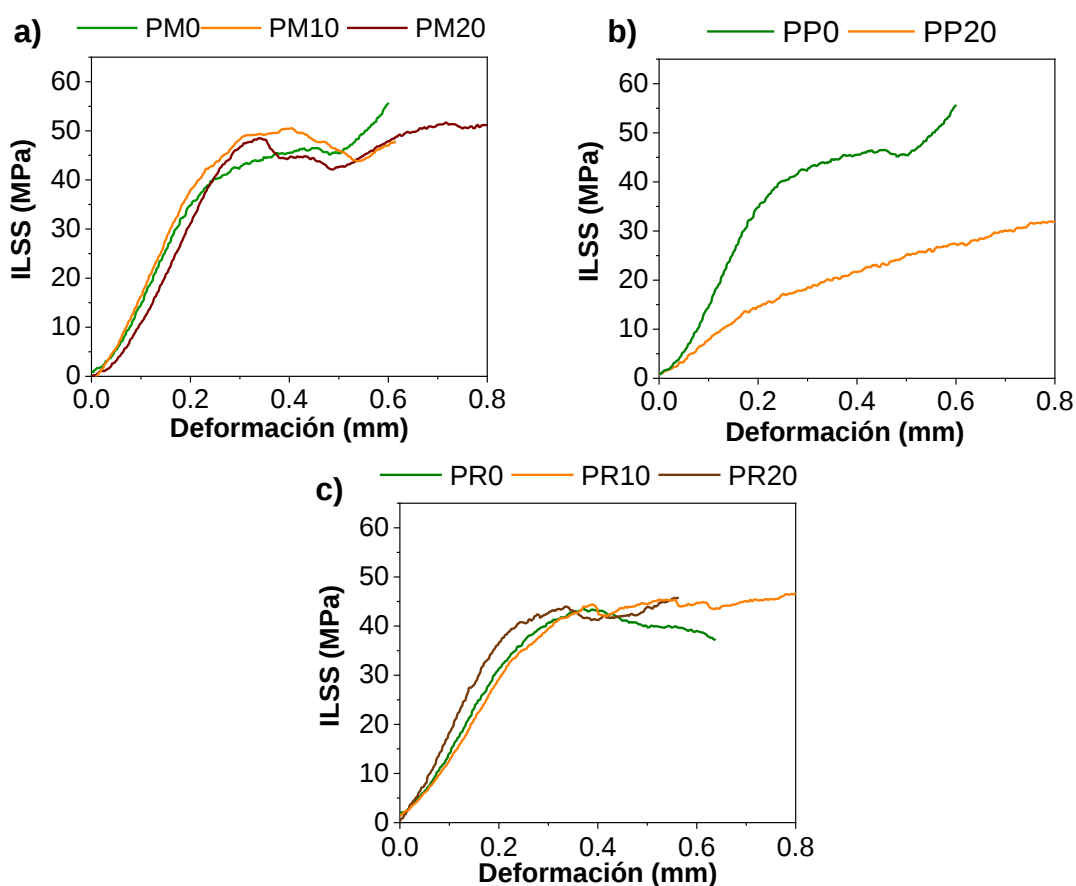


Figura 3.39 Curvas ILSS para los laminados con PMMA; a) PM0, PM10 y PM20, b) PP0, PP20 y c) PR0, PR10 y PR20.

Tabla 3.9 Resistencia interlaminar ILSS de los laminados con PMMA.

Laminado	ILSS (MPa)
PM0	41 ± 5
PM10	53 ± 2
PM20	47 ± 3
PP0	46 ± 4
PP20	-
PR0	46 ± 5
PR10	48 ± 3
PR20	52 ± 5

Previo al estudio de la capacidad de autorreparación, se estudiaron las temperaturas de transición vítrea de los sistemas mediante la técnica de DMA. La Figura 3.40 muestra las variaciones de la tangente de delta para los diferentes sistemas. Los laminados que contenían PMMA mezclado con la resina epoxi mostraron un único pico cerca de 80 °C, que se relaciona con la temperatura de transición vítrea de la resina epoxi, como se observa en el PM0. La presencia de una única temperatura de transición se debe a que, el PMMA a bajas concentraciones por debajo de un 25 % permanece miscible en la matriz [48,49]. Cuando el PMMA se encuentra recubriendo la fibra se presenta como una fase independiente y se aprecian dos picos: el primero debido a la T_g de la resina a 80 °C, y el segundo a la T_g del PMMA a 120 °C. Este valor es ligeramente superior al observado en el Capítulo 2 para el PMMA, que estaba en torno a los 105 °C. En la bibliografía se reporta una T_g para el PMMA alrededor de los 100 °C si bien puede variar en función de las diferentes composiciones comerciales y las metodologías de producción [49–51], donde la disolución y precipitación del PMMA parece modificar la T_g del material final.

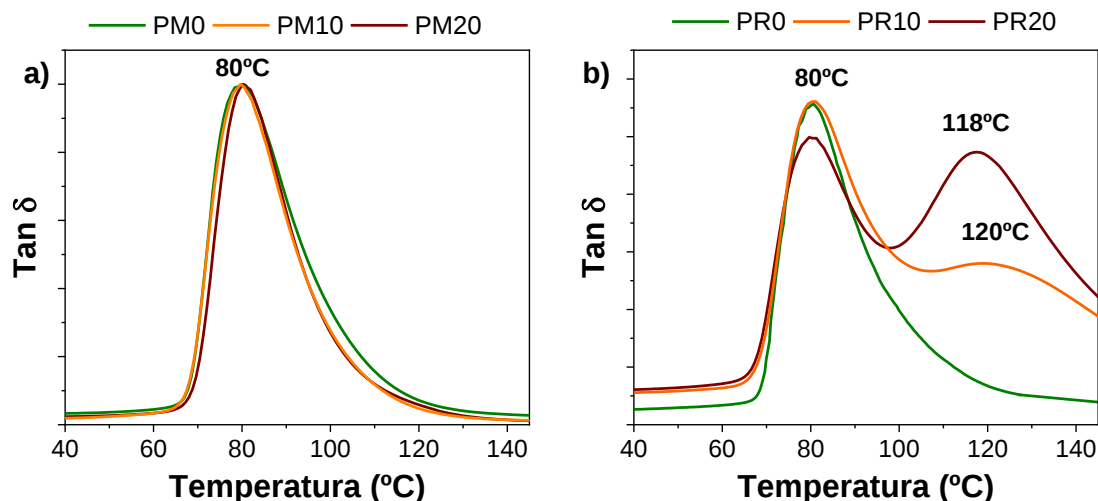


Figura 3.40 Variaciones de las tangentes de delta para los laminados con PMMA; a) PM0, PM10 y PM20 y b) PR0, PR10 y PR20.

3.3.4. Propiedades de autorreparación

Para estudiar y cuantificar la eficiencia de reparación de los laminados con PMMA, se analizó la recuperación de la resistencia a la delaminación mediante ensayos de tenacidad a fractura Modo I y II. Al igual que con el EMAA, se realizaron primero los ensayos en Modo II para fijar las condiciones de trabajo en términos de presión, ya que son más sencillos a nivel experimental.

En la Figura 3.41 se muestran las curvas de fuerza desplazamiento obtenidas para los ensayos ENF para ambas metodologías, recogiendo en la Tabla 3.10 los valores de la fuerza máxima y de G_{II} . Se observa una disminución, para ambas metodologías, por la incorporación del PMMA siendo más acusado cuando el PMMA se depositó sobre la superficie de la fibra. A pesar de que este sistema presentó un buen comportamiento en flexión e ILSS, el recubrimiento disminuye la adhesión de la resina y la fibra, y, por tanto, la grieta se propaga más fácilmente por la interfase. Por otro lado, la pulverización de las fibras con THF también disminuye las propiedades finales del laminado.

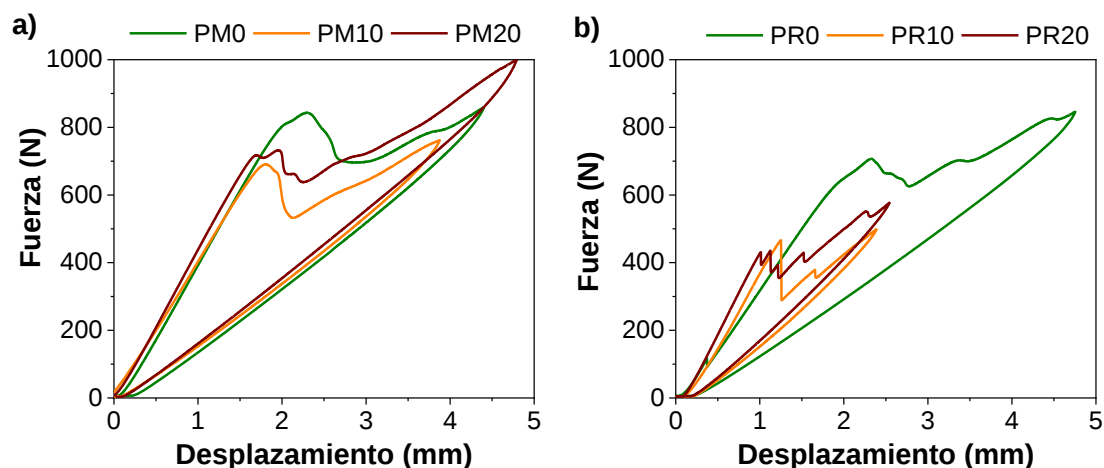


Figura 3.41 Curvas Fuerza – Desplazamiento para los ensayos ENF de los laminados con PMMA; a) PM0, PM10 y PM20 y b) PR0, PR10 y PR20.

Tabla 3.10 Fuerza máxima y G_{II} para los laminados con PMMA.

Laminado	Fuerza máxima (N)	G_{II} (J/m ²)
PM0	830 ± 20	1135.0 ± 0.4
PM10	690 ± 10	639.4 ± 0.1
PM20	720 ± 10	530.4 ± 0.4
PR0	664 ± 20	729.9 ± 0.7
PR10	472 ± 20	296.9 ± 0.2
PR20	450 ± 20	267.9 ± 0.3

Tras el ensayo, se repararon las muestras en la estufa a 150 °C durante 2 h, y en la prensa en las mismas condiciones, pero aplicando una presión de 5 bar, para evaluar qué condiciones eran las óptimas para este sistema. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se volvieron a ensayar. La Figura 3.42 muestra de manera comparativa ambos ensayos, virgen y reparada, para los laminados PM10, PM20, PR10 y PR20. Para los laminados de referencias

también se realizó el mismo protocolo y no se observó reparación en ningún caso.

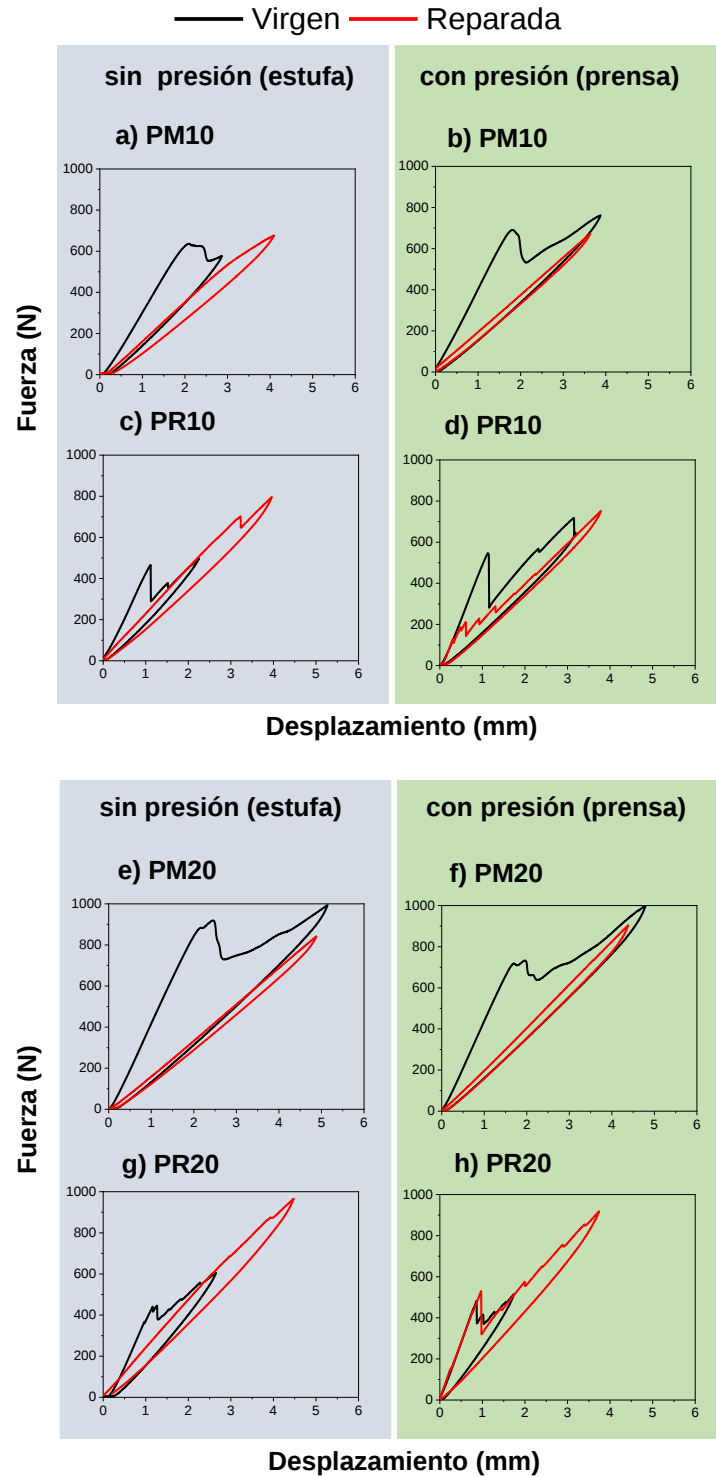


Figura 3.42 Ensayos ENF de los laminados PM10, PR10, PM20 y PR20 reparados en estufa y en prensa.

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

Al comparar las curvas se observa que las muestras PM10 y PM20 no mostraron reparación en ningún caso, la pendiente de carga de la muestra reparada era la misma que la pendiente de descarga. La incorporación de PMMA en la resina epoxi no parece tener un efecto en la autorreparación del sistema, debido a que el PMMA no es capaz de difundir a la grieta y repararla, como sí se observó al usar el EMAA como agente de reparación. Sin embargo, los laminados PR10 y PR20 sí mostraron reparación al aplicar presión a las muestras (Figura 3.42 d y h). Por ello, se decidió fijar el protocolo de reparación en la presa aplicando una temperatura de 150 °C durante 2 h a una presión de 5 bar.

Los laminados, PR10 y PR20 se sometieron a dos ciclos de reparación, como se muestra en la Figura 3.43. Para el primer ciclo, tanto PR10 como PR20 alcanzaron valores de reparación de un 60 – 80 % para la G_{II} , mientras que, para el segundo ciclo únicamente mostró capacidad de reparación el laminado PR20.

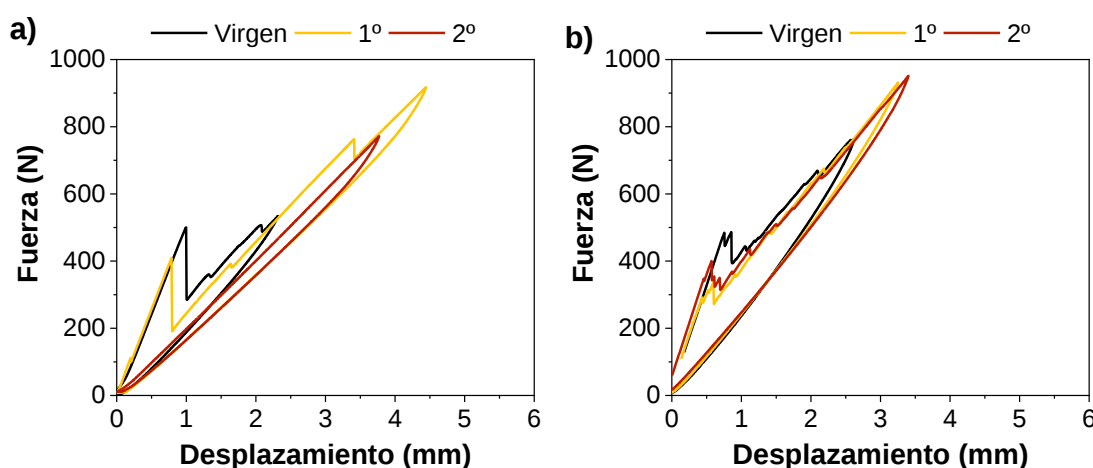


Figura 3.43 Curvas Fuerza – Desplazamiento para diferentes ciclos de rotura-reparación de a) PR10 y b) PR20.

Con lo observado para el ensayo en Modo II, se estudió la capacidad reparadora de los laminados en ensayos de tenacidad a fractura en Modo I. El protocolo de reparación, al igual que para los laminados con EMAA, se llevó a cabo en la prensa y, se aplicó un proceso de postcurado previo a 150 °C durante 2 horas para favorecer la buena adhesión en la interfase.

En la Figura 3.44 se muestran las curvas de fuerza – desplazamiento para los diferentes laminados, así como la evolución de G_I con el crecimiento de la grieta.

Los valores medios de fuerza y G_I se indican en la Tabla 3.11. La incorporación del termoplástico en la resina apenas varió la fuerza máxima pero sí disminuyó ligeramente la resistencia a la fractura en Modo II del laminado. Sin embargo, la deposición del PMMA sobre la superficie de las fibras dio lugar a un considerable descenso de las propiedades del material. A pesar de aplicar un postcurado, donde el PMMA se encuentra por encima de su T_g y las reacciones de transesterificación deberían producirse, no se consiguió una mejora en las propiedades de la resistencia a la fractura interlaminar.

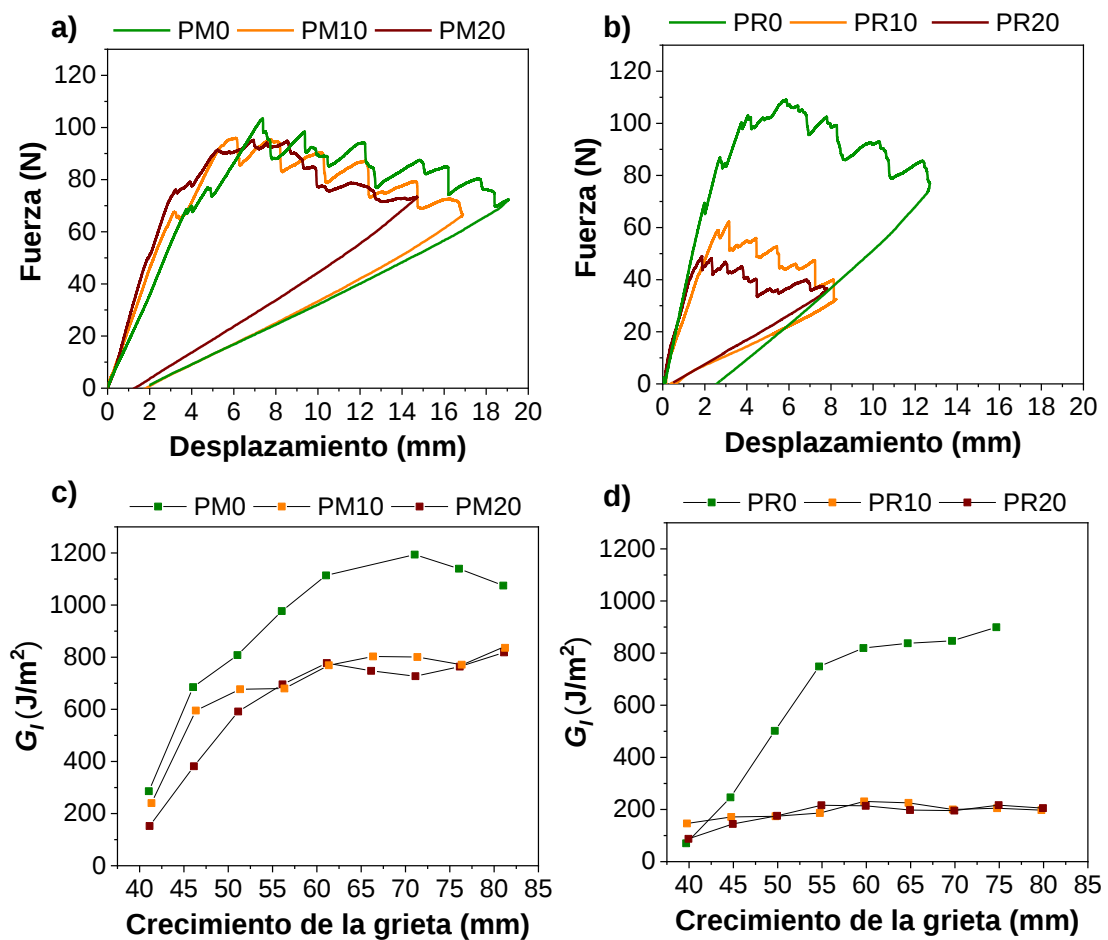


Figura 3.44 a) b) Curvas de Fuerza – Desplazamiento de los ensayos DCB y c) d) variación de G_I con el crecimiento de la grieta para los laminados con PMMA.

Tabla 3.11 Fuerza máxima y G_I de los laminados con PMMA.

Laminado	Fuerza máxima (N)	G_I (J/m ²)
PM0	98 ± 1	1140 ± 20
PM10	90 ± 6	900 ± 100
PM20	87 ± 4	830 ± 90
PR0	110 ± 5	850 ± 30
PR10	74 ± 4	200 ± 10
PR20	54 ± 6	190 ± 40

Los laminados ensayados se repararon en la prensa a 150 °C con una presión de 5 bar durante 2 h y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, para volver a ensayarse. Únicamente mostraron capacidad de reparación, como se observó en ENF, los laminados con la fibra recubierta con PMMA, PR10 y PR20.

La Figura 3.45 muestra la curva obtenida para el laminado PR10 tras diferentes ciclos de reparación. Se observa que estas reparaciones son inferiores a un 20 %, alcanzándose valores de fuerza inferiores a 10 N. A priori parece contradecir lo observado en ENF, donde este sistema nos permitía recuperar las propiedades cerca de un 60 %. Ladani y col. [23,28,29] reportaron diferencias en las recuperaciones al estudiar la tenacidad a la fractura en los Modos I y II de un compuesto con EMAA como agente de reparación. Esto se debe a que la dirección de propagación de la grieta varía con respecto a la dirección de la fuerza aplicada, y por tanto el daño sobre el material depende del modo de delaminación, donde las concentraciones al 10 % solo son efectivas para la reparación de una grieta en Modo II.

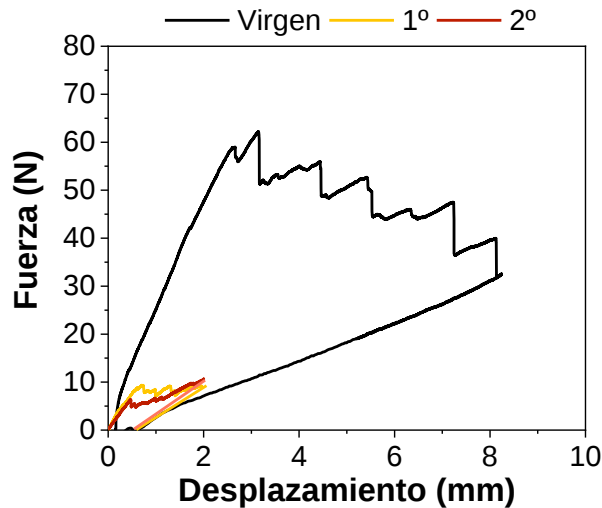


Figura 3.45 Curvas de Fuerza – Desplazamiento de los ensayos DCB para PR10 y tras diferentes ciclos de reparación.

Las muestras con un 20 % de PMMA recubriendo las fibras (PR20) mostraron valores de reparación significativos, siendo posible estudiar las muestras hasta en tres ciclos, como se muestra en la Figura 3.46.

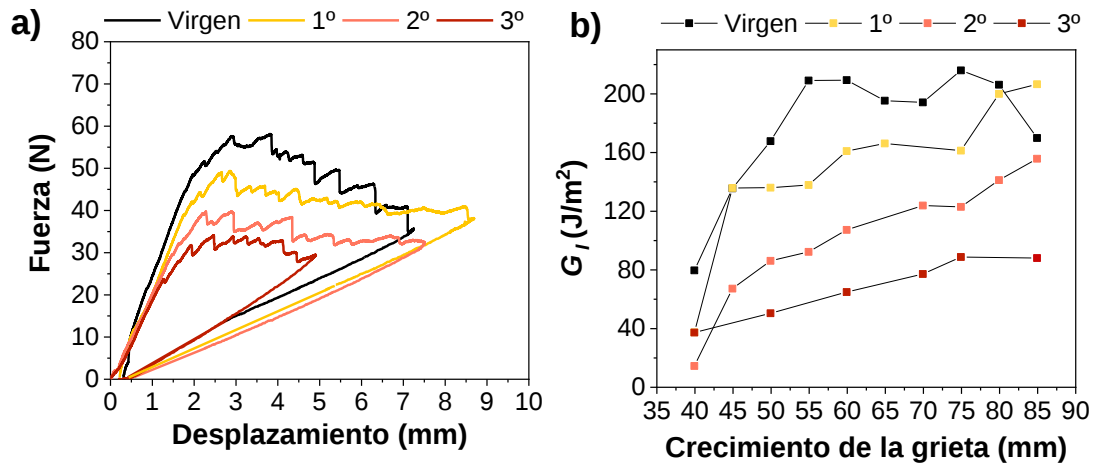


Figura 3.46 a) Curvas de Fuerza – Desplazamiento de los ensayos DCB y b) variación de G_I con el crecimiento de la grieta para PR20 y tras tres ciclos de reparación.

En la Figura 3.47 se recogen los valores medios de G_I y las eficiencias de reparación para cada uno de los ciclos de reparación. Tras el primero ciclo se recupera hasta un 53 % de la resistencia a fractura, que va disminuyendo

progresivamente con los ciclos de reparación, obteniéndose un 43 % y un 28 % para el segundo y tercer ciclo de reparación, respectivamente. A pesar de que estos materiales presentaban unas propiedades inferiores a las de la referencia, se alcanzaron reparaciones próximas al 30 % tras tres ciclos de rotura-reparación. Con el PMMA se alcanzaron eficiencias de reparación superiores a las observadas con los laminados con EMAA.

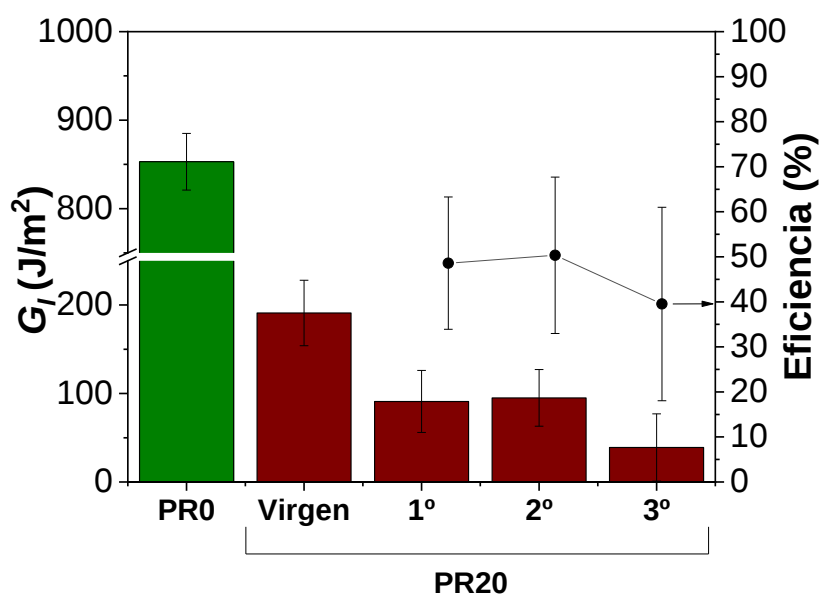


Figura 3.47 Valores de G_I y eficiencias de reparación del laminado PR20 tras tres ciclos de reparación.

En el Capítulo 2 se planteó que las reacciones de transesterificación catalizadas al elevar la temperatura eran las responsables del proceso de reparación [48,52,53]. Para comprobar su efectividad, se eliminó el catalizador del material, y se estudió la eficiencia de reparación, como se muestra en la Figura 3.48. La eficiencia tras un primer ciclo aumentó hasta un 76 % disminuyendo progresivamente al 43 % y 40 % para el segundo y tercer ciclo, respectivamente. Por tanto, las reacciones de transesterificación no parecen ser la base de reparación en estos sistemas, más bien, el catalizador parece que bloquea o reduce la difusión del termoplástico. Sin embargo, el catalizador parece que mejora la adhesión en la interfase ya que los laminados muestran una resistencia a la fractura interlaminar inicial superior.

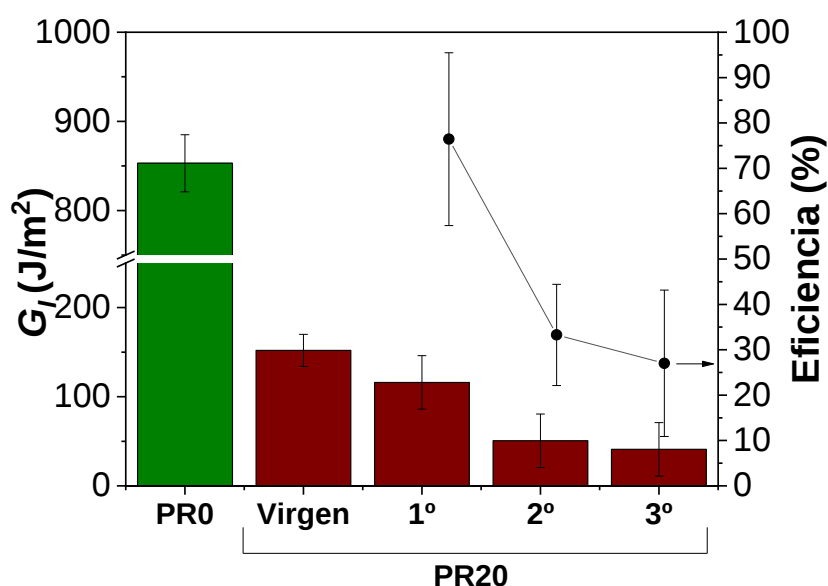


Figura 3.48 Valores de G_I y eficiencias de reparación del laminado PR20 sin catalizador tras tres ciclos de reparación.

Finalmente, se observó la superficie de fractura de los laminados reparados por microscopía electrónica (Figura 3.49) para estudiar el posible mecanismo de autorreparación. Se observó que el PMMA rellena toda la grieta e incluso sobresale por fuera de ésta. Al aumentar la temperatura por encima de la T_g , el PMMA reblandece, fluye hacia la grieta y la rellena. Tras el enfriamiento, el termoplástico presente en la superficie de las grietas se solidifica, conectando mecánicamente las dos superficies.

Se puede afirmar que el mecanismo de autorreparación se rige por procesos mecánicos más que por una reacción química. También se pueden observar canales, debidos a la baja adhesión, por donde la grieta se puede propagar más fácilmente sin apenas resistencia, lo que explicaría los bajos valores de G_I observados para este tipo de sistemas.

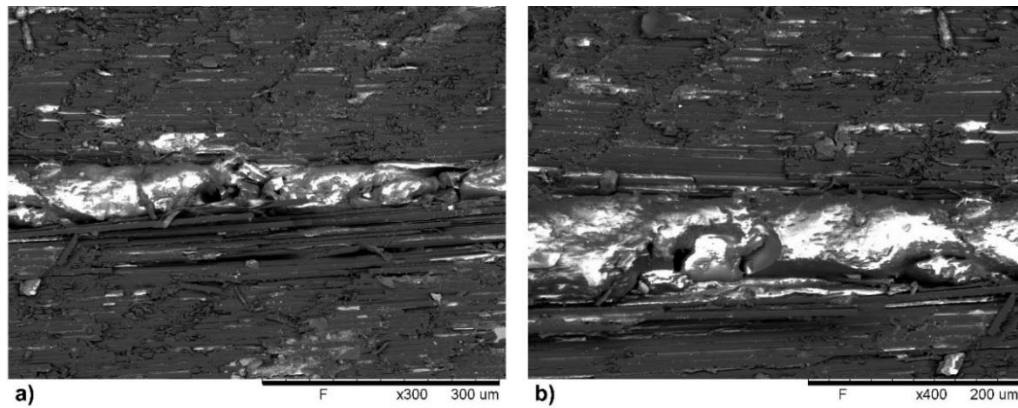


Figura 3.49 Micrografías de las superficies de fractura reparadas de PR20.

En la Figura 3.50 se muestra de manera esquemática el proceso de autorreparación planteado en este trabajo para los laminados con PMMA. La grieta se propaga preferencialmente por los canales en la interfase, que da lugar a la rotura del material. Al aplicar presión y temperatura se favorece, la difusión del termoplástico y el sellado de la grieta.

Este trabajo ha demostrado, por primera vez, la capacidad del PMMA como agente de reparación de materiales compuestos, al incorporarse sobre la fibra de carbono, mediante un mecanismo de difusión.

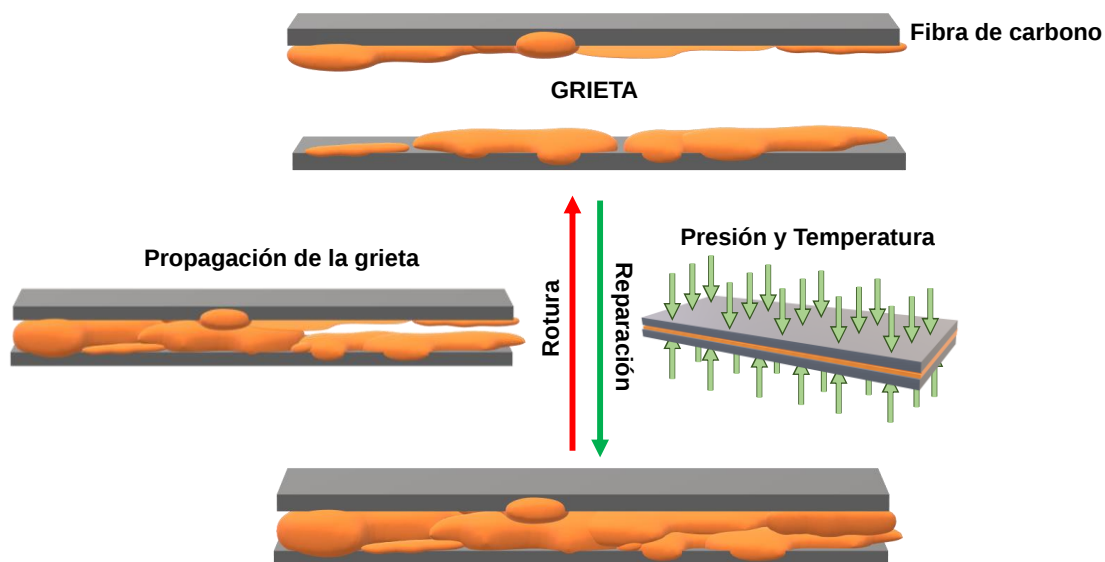


Figura 3.50 Esquema de un ciclo de rotura y reparación para PR20.

3.4. Conclusiones

En este Capítulo se ha estudiado la capacidad de autorreparación de dos materiales compuestos mediante la inclusión de dos termoplásticos, poli(etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) y el poli(metil metacrilato) (PMMA). Para ello, se ha desarrollado una nueva metodología fácilmente escalable e industrialmente robusta para la incorporación de los termoplásticos como agentes de reparación. Dicha metodología, consistente en la deposición por aerografía sobre la superficie de las fibras de carbono, ha demostrado ser un método altamente efectivo dando lugar a la reparación de las propiedades del material compuesto independientemente del termoplástico empleado. Además, se ha demostrado la capacidad del PMMA como agente de reparación mediante un mecanismo difusión del polímero, que difiere del observado para el EMAA donde tienen lugar, además, reacciones entre la resina y el termoplástico.

El poli(etileno-co-ácido metacrílico) se incorporó al material compuesto a través de dos vías: disperso en la resina y pulverizado sobre la fibra. Los laminados fabricados mediante la técnica VARI mostraron peores propiedades a flexión e ILSS que los laminados vírgenes. La capacidad de reparación se evaluó a través de la recuperación de la resistencia a la fractura interlaminar en Modo I y Modo II, donde únicamente los materiales fabricados por deposición del EMAA sobre la fibra mostraron evidencias de autorreparación. Estos materiales mostraron mejores propiedades que las muestras vírgenes, y eficiencias de reparación de hasta un 46 % para G_{II} tras un ciclo de reparación. La eficiencia disminuía progresivamente con los ciclos de reparación debido a una reducción de los grupos reactivos del EMAA y de la resina epoxi. Por microscopía electrónica, se observó la formación de “puentes o ligamentos” de EMAA en la superficie de fractura, responsables de la reparación del material.

El poli(metil metacrilato) se incorporó al material compuesto a través de tres metodologías: disperso en la resina como partículas discretas, a través de la polimerización in situ y como recubrimiento sobre la fibra. Los laminados basados en la polimerización in situ del termoplástico, presentaban bajas propiedades mecánicas y, por ello, se descartaron. Al evaluar la capacidad de

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

autorreparación, se observó que únicamente los materiales preparados por recubrimiento del termoplástico mostraban evidencias de esta capacidad. Los materiales con un contenido del 20 % del termoplástico mostraron recuperaciones de más de hasta 53 % para G_{II} tras un ciclo de reparación que disminuía levemente tras tres ciclos de reparación. Se comprobó que el catalizador, que favorece las reacciones de transesterificación entre la resina epoxi y el PMMA, no tenía ningún efecto en el mecanismo de reparación de los laminados con PMMA. Se demostró por microscopía electrónica que, al calentar el laminado por encima de la T_g del PMMA, el agente reparador fluye hacia la grieta y la rellena. Al enfriar, se solidifica y conecta mecánicamente las dos superficies.

Referencias

- [1] Huang, H.C.; Zacharia, N.S. “*Layer-by-Layer Rose Petal Mimic Surface with Oleophilicity and Underwater Oleophobicity*”. *Langmuir* **2015**, 31(2), 714–720.
- [2] Banerjee, A.; Ray, S.K. “*Synthesis of Chitosan Grafted Polymethyl Methacrylate Nanopolymers and Its Effect on Polyvinyl Chloride Membrane for Acetone Recovery by Pervaporation*”. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 258, 117704.
- [3] Martins, V.A.; da Silva, W.V.; de Melo, R.A.; Marchetti, R.Z.; da Veiga, C.P. “*Effect of the Solvent on the Particle Morphology of Spray Dried PMMA*”. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 3759–3768.
- [4] Nasir, A.; Kausar, A.; Younus, A. “*A Review on Preparation, Properties and Applications of Polymeric Nanoparticle-Based Materials*”. *Polym-Plast. Tech. Mat.* **2015**, 54(4), 325–341.
- [5] D’Addio, S.M.; Prud’homme, R.K. “*Controlling Drug Nanoparticle Formation by Rapid Precipitation*”. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2011**, 63(6), 417–426.
- [6] Xiong, H.M.; Liu, D.P.; Xia, Y.Y.; Chen, J.S. “*Polyether-Grafted ZnO Nanoparticles with Tunable and Stable Photoluminescence at Room Temperature*”. *Chem. Mater.* **2005**, 17(12), 3062–3064.
- [7] Gu, Y.; Tan, X.; Yang, Z.; li, M.; Zhang, Z. “*Hot Compaction and Mechanical Properties of Ramie Fabric/Epoxy Composite Fabricated Using Vacuum Assisted Resin Infusion Molding*”. *Mater. Des.* **2014**, 56, 852 – 861.
- [8] Lu, S.; Chen, D.; Wang, X.; Xiong, X.; Ma, K.; Zhang, L.; Meng, Q. “*Monitoring the Glass Transition Temperature of Polymeric Composites with Carbon Nanotube Buckypaper Sensor*”. *Polym. Test.* **2017**, 57, 12–16.
- [9] Gracia-Fernández, C.A.; Gómez-Barreiro, S.; López-Beceiro, J.; Tarrío Saavedra, J.; Naya, S.; Artiaga, R. “*Comparative Study of the Dynamic Glass Transition Temperature by DMA and TMDSC*”. *Polym. Test.* **2010**, 29(8), 1002 – 1006.

- [10] Meure, S.; Wu, D.Y.; Furman, S. “*Polyethylene-Co-Methacrylic Acid Healing Agents for Mendable Epoxy Resins*”. *Acta Mater.* **2009**, 57, 4312 – 4320.
- [11] Meure, S.; Furman, S.; Khor, S. “*Poly[Ethylene-Co-(Methacrylic Acid)] Healing Agents for Mendable Carbon Fiber Laminates*”. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, 295(5), 420 – 424.
- [12] Varley, R.J.; Parn, G.P. “*Thermally Activated Healing in a Mendable Resin Using a Non Woven EMAA Fabric*”. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72, 453 – 460.
- [13] Wang, C.H.; Sidhu, K.; Yang, T.; Zhang, J.; Shanks, R. “*Interlayer Self-Healing and Toughening of Carbon Fibre/Epoxy Composites Using Copolymer Films*”. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* **2012**, 43, 512 – 518.
- [14] Yang, T.; Wang, C.H.; Zhang, J.; He, S.; Mouritz, A.P. “*Toughening and Self-Healing of Epoxy Matrix Laminates Using Mendable Polymer Stitching*”. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72, 1396 – 1401.
- [15] Pingkarawat, K.; Wang, C.H.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Self-Healing of Delamination Cracks in Mendable Epoxy Matrix Laminates Using Poly[Ethylene-Co-(Methacrylic Acid)] Thermoplastic*”. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, 43, 1301 – 1307.
- [16] Hargou, K.; Pingkarawat, K.; Mouritz, A.P.; Wang, C.H. “*Ultrasonic Activation of Mendable Polymer for Self-Healing Carbon-Epoxy Laminates*”. *Compos. B Eng.* **2013**, 45, 1031 – 1039.
- [17] Pingkarawat, K.; Bhat, T.; Craze, D.A.; Wang, C.H.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Healing of Carbon Fibre-Epoxy Composites Using Thermoplastic Additives*”. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5007 – 5015.
- [18] Yang, T.; Du, Y.; Li, Z.M.; Wang, C.H. “*Mechanical Properties of Self-Healing Carbon Fiber-Epoxy Composite Stitched with Mendable Polymer Fiber*”. *Polym. Polym. Compos.* **2014**, 22(3), 329 – 336.
- [19] Almuhammadi, K.; Alfano, M.; Yang, Y.; Lubineau, G. “*Analysis of Interlaminar Fracture Toughness and Damage Mechanisms in Composite Laminates Reinforced with Sprayed Multi-Walled Carbon Nanotubes*”. *Mater. Des.* **2014**, 53, 921 – 927.

- [20] Pingkarawat, K.; Wang, C.H.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Healing of Fatigue Delamination Cracks in Carbon-Epoxy Composite Using Mendable Polymer Stitching*”. J. Intell. Mater. Syst. Struct. **2014**, 25(1), 75 – 86.
- [21] Pingkarawat, K.; Wang, C.H.; Varley, R.J.; Mouritz, A.P. “*Mechanical Properties of Mendable Composites Containing Self-Healing Thermoplastic Agents*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2014**, 65, 10 – 18.
- [22] Pingkarawat, K.; Mouritz, A.P. “*Stitched Mendable Composites: Balancing Healing Performance against Mechanical Performance*”. Compos. Struct. **2015**, 123, 54 – 64.
- [23] Ladani, R.B.; Pingkarawat, K.; Nguyen, A.T.T.T.; Wang, C.H.; “*Mouritz, A.P. Delamination Toughening and Healing Performance of Woven Composites with Hybrid Z-Fibre Reinforcement*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2018**, 110, 258 – 267.
- [24] Kostopoulos, V; Kotrotsos, A.; Baltopoulos, A.; Tsantzalis, S.; Tsokanas, P.; Loutas, T.; Bosman, A.W.; “*Mode II Fracture Toughening and Healing of Composites Using Supramolecular Polymer Interlayers*”. EXPRESS Polym. Lett. **2018**, 10(2), 914 – 916.
- [25] Shanmugam, L.; Naebe, M.; Kim, J.; Varley, R.J.; Yang, J. “*Recovery of Mode I Self-Healing Interlaminar Fracture Toughness of Fiber Metal Laminate by Modified Double Cantilever Beam Test*”. Compos. Commun. **2019**, 16, 25 – 29.
- [26] Zhang, X.F.; Li, D.; Liu, K.; Tong, J.; Yi, X.S. “*Flexible Graphene-Coated Carbon Fiber Veil/Polydimethylsiloxane Mats as Electrothermal Materials with Rapid Responsiveness*”. Int. J. Lightweight Mater. Manuf. **2019**, 2, 241 – 249.
- [27] Gao, Y.; Liu, L.; Wu, Z.; Zhong, Z. “*Toughening and Self-Healing Fiber-Reinforced Polymer Composites Using Carbon Nanotube Modified Poly (Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Sandwich Membrane*”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2019**, 124, 105510.
- [28] Ladani, R.B.; Nguyen, A.T.T.T.; Wang, C.H.; Mouritz, A.P. “*Mode II Interlaminar Delamination Resistance and Healing Performance of 3D*

Composites with Hybrid Z-Fibre Reinforcement". Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2019**, 120, 21 – 32.

[29] Ladani, R.B.; Wang, C.H.; Mouritz, A.P. "*Delamination Fatigue Resistant Three-Dimensional Textile Self-Healing Composites*". Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2019**, 127, 105626.

[30] Azevedo, A.; Fernandez, F.; Fábio, S.; Ferreira, E.P.C.; Daniel, J.; Melo, D.; Cysne, A.P. "*Addition of Poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) as Self-Healing Agent to Carbon-Epoxy Composites*". Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2020**, 137, 106016.

[31] Loh, T.W.; Ladani, R.B.; Orifici, A.; Kandare, E. "*Ultra-Tough and in-Situ Repairable Carbon/Epoxy Composite with EMAA*". Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2021**, 143, 106206.

[32] Haramina, T.; Pugar, D.; Ivančević, D.; Smojver, I. "*Mechanical Properties of Poly(ethylene-co-methacrylic acid) Reinforced with Carbon Fibers*". Polymers **2021**, 13, 165.

[33] Ouyang, Q.; Wang, X.; Liu, L. "*High Crack Self-Healing Efficiency and Enhanced Free-Edge Delamination Resistance of Carbon Fibrous Composites with Hierarchical Interleaves*". Compos. Sci. Technol. **2022**, 217, 109115.

[34] Snyder, A.D.; Phillips, Z.J.; Turicek, J.S.; Diesendruck, C.E.; Nakshatrala, K.B.; Patrick, J.F. "*Prolonged in Situ Self-Healing in Structural Composites via Thermo-Reversible Entanglement*". Nat. Commun. **2022**, 13, 6511.

[35] Guerra, S.S.; Silva, B.L.; Melo, D.D.; Kalinka, G.; Barbosa, A.P.C. "*Microscale Evaluation of Epoxy Matrix Composites Containing Thermoplastic Healing Agent*". Compos. Sci. Technol. **2023**, 232, 109843.

[36] Meure, S.; Wu, D.Y.; Furman, S.A. "*FTIR Study of Bonding between a Thermoplastic Healing Agent and a Mendable Epoxy Resin*". Vib. Spectrosc. **2010**, 52, 10 – 15.

[37] Chen, B.; Cai, H.; Mao, C.; Gan, Y.; Wei, Y. "*Toughening and Rapid Self-Healing for Carbon Fiber/Epoxy Composites Based on Electrospinning Thermoplastic Polyamide Nanofiber*". Polym. Compos. **2022**, 43, 3124 – 3135.

- [38] Kostopoulos, V.; Kotrotsos, A.; Sousanis, A.; Sotiriadis, G. *"Fatigue Behaviour of Open-Hole Carbon Fibre/Epoxy Composites Containing Bis-Maleimide Based Polymer Blend Interleaves as Self-Healing Agent"*. Compos. Sci. Technol. **2019**, 171, 86 – 93.
- [39] Wang, Y., Wang, Z., Lvtao, Z., *"A Short Review of Recent Progress in Improving the Fracture Toughness of FRP Composites Using Short Fibers"* Sustainability **2022**, 14, 6215.
- [40] Boon, Y. di; Joshi, S.C. *"A Review of Methods for Improving Interlaminar Interfaces and Fracture Toughness of Laminated Composites"*. Mater. Today Commun. **2020**, 22, 100830.
- [41] Shrivastava, R.; Singh, K.K. *"Interlaminar Fracture Toughness Characterization of Laminated Composites: A Review"*. Polym. Rev. **2020**, 60(3), 542 – 593.
- [42] Dikshit, V.; Bhudolia, S.K.; Joshi, S.C. *"Multiscale Polymer Composites: A Review of the Interlaminar Fracture Toughness Improvement"*. Fibers **2017**, 5(4), 38.
- [43] Varelidis, P.C.; McCullough, R.L.; Papaspyrides, C.D. *"The Effect on the Mechanical Properties of Carbon/Epoxy Composites of Polyamide Coatings on the Fibers"*. Compos. Sci. Technol. **1999**, 59(12), 1813 – 1823.
- [44] Wu, Z.; Yi, X.S.; Wilkinson, A. *"Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fibre/RTM6-2 Composites Toughened with Thermoplastic-Coated Fabric Reinforcement"*. Compos. B Eng. **2017**, 130, 192 – 199.
- [45] Hart, K.R.; Wetzel, E.D.; Sottos, N.R.; White, S.R. *"Self-Healing of Impact Damage in Fiber-Reinforced Composites"*. Compos. Part B **2019**, 173, 106808.
- [46] Cohades, A.; Michaud, V. *"Thermal Mending in E-Glass Reinforced Poly(ϵ -Caprolactone)/Epoxy Blends"*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2017**, 99, 129 – 138.
- [47] Ramakrishna, H. v.; Priya, S.P.; Rai, S.K.; Varadarajulu, A. *"Studies on Tensile and Flexural Properties of Epoxy Toughened with PMMA/Granite Powder"*

Capítulo 3: Materiales compuestos autorreparables

and Epoxy Toughened with PMMA/Fly Ash Composites". J. Reinf. Plast. Compos. **2005**, 24(12), 1269 – 1277.

[48] Han, H.; Xu, X. "*Poly(Methyl Methacrylate)–Epoxy Vitrimer Composites*". J. Appl. Polym. Sci. **2018**, 135(22), 1 – 5.

[49] Morita, S.; Ye, S.; Li, G.; Osawa, M. "*Effect of Glass Transition Temperature (T_g) on the Absorption of Bisphenol A in Poly(Acrylate)s Thin Films*". Vib. Spectrosc. **2004**, 35(1 – 2), 15–19.

[50] Dallas, P.; Georgakilas, V.; Niarchos, D.; Komninou, P.; Kehagias, T.; Petridis, D. "*Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Polymer/Magnetite Nanocomposites*". Nanotechnology **2006**, 17, 2046–2053.

[51] Ashby, M.F. "*Material and Process Selection Charts*". The CES EduPack Resource Booklet 2 **2010**, 42.

[52] Hu, K.; Wei, T.; Li, H.; He, C.; Yang, H.; Russell, T.P.; Wang, D. "*Interfacial Broadening Kinetics between a Network and a Linear Polymer and Their Composites Prepared by Melt Blending*". Macromolecules **2019**, 52(24), 9759–9765.

[53] Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. "*Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets*". J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134(18), 7664–7667.

CHAPTER 4

Conclusions and Future Work

....

This Ph.D. Thesis has developed composite materials with self-healing capacity. For this purpose, the study was first approached by providing self-healing capacity to an epoxy resin through the use of polymeric blends and, subsequently, to the fibre reinforced composite material. The most relevant conclusions are detailed below with possible future lines of research for this work.

Self-healing epoxy resin

Epoxy resin was observed to present inherent healing capacity of superficial cracks via a combination of an already described physical phenomenon and a chemical phenomenon. This study exemplified the need for standard testing conditions and proposed the study of catastrophic failures when analysing the mechanical healing performance of materials.

The systems based on thermoplastic polymer blends have demonstrated their self-healing capacities when the temperature is raised to 150 °C. The first thermoplastic, EMAA, showed healing efficiencies of up to 50 % after catastrophic failures. Meanwhile, the other thermoplastic, PMMA, showed lower healing capabilities, which were confirmed through an indirect study of the catalysed transesterification reactions.

The system based on a superabsorbent polymer exhibited self-healing ability when used as an anticorrosive coating. This SAP epoxy blend exhibited good barrier properties to control corrosion and different healing performances based on the localisation of the SAP, with the best properties in the sample where it was located at the bottom.

Self-healing composite materials

Thermoplastic-based systems were then analysed to confer healing capacity to the composite materials. Despite blocking the crack, the superabsorbent does not allow structural healing of the materials and, thus, was not considered in the composites. Two methodologies were studied to incorporate the thermoplastic: dispersed in the epoxy resin by mechanical agitation and sprayed on the carbon fibres. The latter presented the best results for both thermoplastics after a post-cure treatment. This spray coating procedure has some advantages compared to those previously reported for conferring both healing capacity and good

Chapter 4: Conclusions and future work

mechanical properties to an epoxy-based composite. Spray coating can easily be implemented on an industrial scale and considered as a functional sizing. The polymer particles can be evenly distributed over the surface of the fibres to ensure a robust coating when handling the fibres.

The EMAA – composite materials showed efficiencies of 46 % of G_{II} . Three cycles of rupture/repair were studied, with the self-healing efficiency progressively decreasing. In addition, these samples showed superior mechanical properties compared to the samples without thermoplastic. Meanwhile, the PMMA – composite materials showed efficiencies of up to 53 % for G_{II} . Although the mechanical properties decreased, the self-healing efficiencies decreased by only 10 % between the different rupture/repair cycles. In addition, the absence of the catalyst did not affect the healing capacity, but the mechanical properties slightly decreased. Therefore, the catalyst favours the interaction between the PMMA and the resin by raising the temperature, but the repair mechanism is fundamentally based on the softening/hardening of the PMMA.

Future work

This thesis provides fundamental insights into the design of epoxy resins and composites with healing properties. The promising results presented herein represent an important contribution to the search for self-healing materials that can be commercialized. Some recommendations for future work can address the following issues for each of the mixtures under study. For the materials with thermoplastics, it would be interesting to study a combination of both thermoplastics and different types of coatings. For the materials with SAP, it could be interesting to study its action in composite materials that are in aquatic environments. Finally, as mentioned in the introduction, the lack of regulations to evaluate the self-healing materials makes it difficult to compare systems. Thus, standard conditions must be implemented to enable a rapid development of self-healing composite materials.

APÉNDICES

Publicaciones relacionadas con esta tesis Doctoral

Peñas-Caballero, M.; Araujo-Morera, J.; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A. “*El futuro del sector transporte: materiales compuestos auto-reparables*”. Revista de Plásticos Modernos. **2019**, 117(2), 20 – 25.

Araujo-Morera, J.; Utrera-Barrios, S.; **Peñas-Caballero, M.;** Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A. “*La autorreparación, un aliado efectivo contra el impacto medioambiental de los polímeros*”. Ambiente y Medio. **2020**, 8, 16-24.

Peñas-Caballero, M.; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. “*Measuring self-healing in epoxy matrices: The need for standard conditions. Reactive and Functional*” Polymers. **2021**, 161, 104847 (**Open Access. Q1. Número de citas: 8**).

Santiago Bethencourt, A.; **Peñas-Caballero, M.;** Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A. “*Materiales compuestos “eco-friendly”*”. Revista de Plásticos Modernos. **2021**, 121, 5 – 10.

Peñas-Caballero, M.; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A. “*Guía para el diseño de polímeros reforzados con fibra autorreparables*”. Revista de Plásticos Modernos. **2022**, 123, 5 – 10.

Peñas-Caballero, M.; Chemello, E; Mattia Grande, A; Verdejo, R.; López-Manchado M.A; Hernández Santana, M., “*Poly(ethylene-co-methacrylic acid) coated carbon fiber for self-healing composites*”. (Enviado **2022**).

Peñas-Caballero, M.; Martín-Cordón, J; Barranco, V.; Verdejo, R.; López-Manchado M.A; Hernández Santana, M., “*Corrosion control by autonomous self-healing epoxy coatings based on superabsorbent healing agents*”. (Enviado **2022**).

Peñas-Caballero, M.; Chemello, E; Mattia Grande, A; Verdejo, R.; López-Manchado M.A; Hernández Santana, M., “*Poly(methyl methacrylate) as healing agent for carbon fibre reinforced epoxy composites*”. (Enviado **2023**).

Comunicaciones en congresos

Self-Healing Materials: A tantalizing future for the aerospace industry. **Peñas-Caballero, M.***; Araujo Morera, J.; Hernández Santana, M.; Verdejo R.; López Manchado, M.A. Brain Wars: the future is in your hands - Madrid UCM Student. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid, **2018. (Primer premio).**

Self-Healing Multifunctional Composite Materials for Transport Sector **Peñas-Caballero, M.***; Hernández Santana, M.; Verdejo R.; López Manchado, M.A. SEJIPOL. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros (ICTP – CSIC), Madrid, España. **2018 (Primer premio).**

Desempeño vs reparación: nuevo compromiso en la industria de materiales poliméricos. Araujo Morera, J; **Peñas-Caballero, M.**; E. Alonso, L.; Verdejo R.; López Manchado, M.A.; Hernandez Santana, M.*. CHEMPLAST **2018 (Conferencia invitada).**

Self-Healing Polymer Composites. **Peñas-Caballero, M.**; Araujo Morera, J.; S. Utrera; Hernández Santana, M.*; Verdejo R.; López Manchado, M.A. 7th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications – MPM2019. **2019.** Cracovia, Polonia. **(Comunicación oral).**

Thermoplastic Ionomers for Self-Healing Epoxy Network. **Peñas-Caballero, M.***; Araujo Morera, J.; Hernández Santana, M.; Verdejo R.; López Manchado, M.A. X Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros. Burgos, España. **2019. (Comunicación oral).**

Current developments in the field of self-healing polymer systems. **Peñas-Caballero, M.***; Hernández Santana, M.; Verdejo R.; López Manchado, M.A. Second Edition Brain Wars: the future is in your hands - Madrid UCM Student. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid, **2019. (Comunicación invitada).**

Extrinsic Self-Healing of Epoxy Resins. **Peñas-Caballero, M.***; Hernández Santana, M.; Verdejo R.; López Manchado, M.A. IV Jornada de promoción de la investigación básica. Universidad Rey Juan Carlos, **2019. (Comunicación oral larga)**

Self-healing epoxy resin using thermoplastic ionomer. **Peñas-Caballero, M.** PhDay Complutense Facultad de Ciencias Químicas - Escuela de Doctorado UCM. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid, **2019.** **(Comunicación oral).**

New Advances Towards Sustainable Fibre Reinforced Polymer Composites. Santiago Bethencourt, A.; **Peñas-Caballero, M.**; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A.*. VI Reunión del Grupo Especializado de Polímeros GEP de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y de la Real Sociedad Española de Física (RSEF). Donostia-San Sebastián, España. **2022.** **(Comunicación oral).**

Thermoplastic coating on carbon fiber for the design of sustainable composite materials. **Peñas-Caballero, M.***; Hernández Santana, M.; Verdejo R.; López Manchado, M.A. ECCM20. Laussane, Suiza. **2022.** **(Comunicación oral).**

Actividades de divulgación

Participación en actividades relacionadas con “4 ESO + EMPRESA”. **2019 y 2022.**

Concurso de fotografía Photopol **2019.** Araujo-Morera, J.; Utrera-Barrios, S.; **Peñas-Caballero, M.**; Fernández-Benito, Amparo. La metamorfosis del neumático. Categoría: Sostenibilidad, valorización y reciclado de polímeros. **(Segundo premio).**

Concurso Yo Investigo Yo Soy CSIC - Mónica Peñas Caballero. **2019.** (<https://www.youtube.com/watch?v=7Al5kDje7Wc&t=1s>).

Entrevista, “Día internacional de la mujer y la niña en la ciencia” Mónica Peñas Cabellero **2020** (<https://www.youtube.com/watch?v=dTEeIIAe8LM&t=4s>).

Participación en el XI Concurso de Divulgación Científica con una comunicación escrita **2022.**

Cotutor de prácticas, TFG y TFM.

Prácticas académicas externas curriculares. Irene Martinez Feijo. Grado en Ingeniería de Materiales. Universidad rey Juan Carlos. **2018**

Diseño de materiales autorreparables basados en resina epoxi modificada con poli(acrilamida-co-ácido acrílico). Paloma Martínez Flores. TFG – Grado en Ingeniería de Materiales. Universidad rey Juan Carlos. **2019**

Materiales compuestos de fibra continua con propiedades de auto-reparación. Paloma Martínez Flores. Máster en alta especialización en plásticos y cauchos UIMP-ICTP. **2020**

Docencia

Laboratorio de Química. Grado en Física – Universidad Complutense de Madrid. 13 horas. **2018 / 2019.**

Laboratorio de Química. Grado en Física – Universidad Complutense de Madrid. 13 horas. **2017 / 2018.**

Colaboración

Colaboración con el grupo de Electroquímica y Corrosión (ECORR) del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas para el desarrollo de medidas de impedancia electroquímica.

Movilidad y estancia

Estancia en la Universidad Politécnica de Milán para el estudio de la tenacidad a fractura de los CFRPs previamente desarrollados y cuantificación de la eficiencia. Septiembre – diciembre **2021**; Julio **2022**

El futuro del sector transporte: materiales compuestos auto-reparables

Autores: M. Peñas-Caballero*; J. Araujo-Morera*; M. Hernández Santana*; R. Verdejo; M. López-Manchado

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, Madrid 28006, Spain

*marherna@ictp.csic.es

*Ambos autores han contribuido igualmente en este trabajo.

Resumen

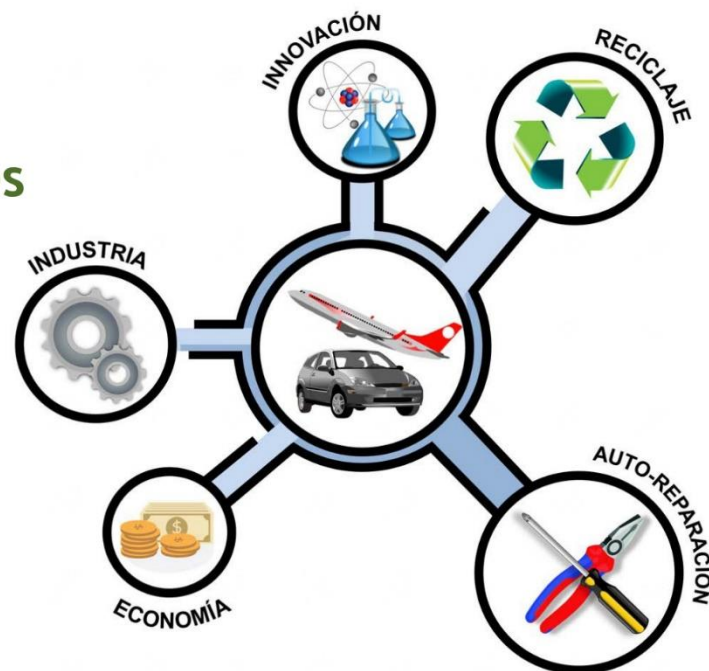
La auto-reparación, es la capacidad de un material, de repararse de forma autónoma, tras sufrir un daño por su uso, agresiones externas, etc. Este comportamiento es una alternativa eficiente para aumentar la vida útil de un material. En este trabajo, se analiza la capacidad auto-reparadora de matrices termoestables y elastómeros, materiales ampliamente usados en el sector transporte. Los resultados preliminares revelan una capacidad de reparación del 50%. Estos resultados marcan el inicio en el desarrollo de materiales innovadores, que reducirán los contenidos de residuos y permitirán su reutilización, todo ello englobado dentro de los principios de economía circular.

Palabras Clave: auto-reparación; termoestables; elastómeros; resinas epoxi; reciclaje; economía circular; industria; sector transporte; innovación.

Abstract

Self-healing is the ability a material has for repairing autonomously, after suffering damage. This behavior is an efficient alternative for extending the lifetime of a material. In this work, we analyze the self-healing capacity of thermoset matrices and elastomers, materials widely used in the transport sector. Preliminary results reveal a self-healing capacity of 50%. These results will, with no doubt, play a key role for the development of innovative materials that will reduce the amount of waste and allow their reuse, all according to circular economy principles.

Keywords: self-healing; thermosets; elastomers; epoxy resin; recycling; circular economy; industry; transport sector; innovation.



Introducción

Desde mediados del siglo XVIII, con el inicio de la Revolución industrial, hasta nuestros días el sistema económico de consumo de la Sociedad se ha basado en la extracción de materia prima, la producción de bienes, el consumo y la generación de residuos. Este hecho se conoce como Economía Lineal (**Figura 1a**), la cual es responsable del grave impacto medioambiental que existe en la actualidad, siendo insostenible e incompatible con un mundo de recursos limitados. Es así como surge la necesidad de cambiar el siste-

ma hasta entonces conocido, por una alternativa más eficiente tanto económica como ambientalmente denominada Economía Circular [1]. Los principios de la Economía Circular se basan en reducir, reusar, reciclar y reparar componentes y materiales, tal como se esquematiza en la **Figura 1b**. De tal manera que se mantienen los recursos en uso durante el mayor tiempo posible, extrayendo el valor máximo de ellos mientras están en uso, recuperando y regenerándolos en toda la cadena de valor del producto y el ciclo de vida de la cuna a la cuna [2-4].



Índice

Noticias

REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS Vol. 117 Número 742 Febrero 2019

20

LA AUTORREPARACIÓN, UN ALIADO EFECTIVO CONTRA EL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DE LOS POLÍMEROS

J Araujo-Morera; S Utrera-Barrios; M Peñas-Caballero;

M Hernández Santana; R Verdejo ✉; **MA López-Manchado**

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, España

✉ r.verdejo@csic.es

Resumen

La mala disposición y manejo de los desechos de polímeros representa uno de los problemas más graves para el medioambiente y, dentro de los polímeros, los termoestables y elastómeros se encuentran en desventaja frente a los termoplásticos, porque no se pueden reprocesar fácilmente debido a su estructura entrecruzada. Una alternativa para solucionar este problema es el desarrollo de una nueva generación de materiales autorreparables, capaces de recuperar o restaurar daños de forma automática y autónoma. Esta nueva generación de materiales se presenta como un elemento indispensable en el contexto ambiental actual, ya que mejoran la eficiencia en el uso de recursos y extienden su ciclo de vida, por lo que suponen una contribución importante a la reducción del impacto medioambiental de los polímeros.

Palabras clave: Autorreparación; Materiales Poliméricos; Materiales Compuestos; Enlaces; Reversibilidad.

1. Introducción

Los polímeros, generalizados como “plásticos”, son considerados los materiales del siglo XXI. Esto se debe a su relativo bajo costo, facilidad de transformación, bajo peso, durabilidad y a la versatilidad de características y propiedades que presentan [1]. Estas ventajas convierten a los plásticos en materiales de uso habitual en una amplia gama de aplicaciones, entre las que se encuentran las pertenecientes al sector automotriz, construcción, aeroespacial, farmacéutico, entre otros [2].

Actualmente, la mala gestión de desechos y el uso irracional de materias primas, se han convertido en uno de los problemas de mayor relevancia para el medioambiente, empeorando progresivamente como consecuencia del desarrollo y crecimiento económico de la Sociedad [1]. La masiva fabricación de productos plásticos y la mala disposición al final de su ciclo de vida útil, que generalmente termina siendo en vertederos o en el ambiente, ha derivado en un grave impacto medioambiental que representa uno de los retos y desafíos tecnológicos y económicos más significativos de nuestros tiempos [3, 4].



Contents lists available at ScienceDirect

Reactive and Functional Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/react

Perspective Article

Measuring self-healing in epoxy matrices: The need for standard conditions

Mónica Peñas-Caballero, Marianella Hernández Santana, Raquel Verdejo^{*},
Miguel A. Lopez-Manchado^{*}

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Self-healing
Thermoset
Cracks
Hydrogen bonds

ABSTRACT

Self-healing polymers are currently receiving widespread attention as a strategy to extend the product's lifetime. Thermosetting polymers, particularly epoxies, are the most studied materials due to their uses as coatings, adhesives, or structural elements, among others. Scarcely noticed studies have reported the inherent healing capacity in arrested cracks of unmodified epoxy resins. Here, we present that healing can also occur in non-arrested cracks and its mechanism is a combination of an already described physical phenomenon and a chemical phenomenon, due to the formation of reversible hydrogen bonds. Here, we exemplify the need for fixing a set of standard testing conditions and propose they require complete and non-arrested cracks to do so.

1. Introduction

Self-healing polymers are currently receiving enormous attention, due to their ability to restore partly the material properties and extend the product's lifetime [1–4]. Thermosetting polymers, particularly epoxies, are among the most studied materials due to their uses as coatings, adhesives, or structural elements, and others [5–9]. Their characteristic high mechanical strength, thermal stability, and high chemical and corrosion resistance are the result of their highly crosslinked network. These crosslinks restrict the molecular motion of the chains and, thus, limit the healing mechanisms [1]. Hence, epoxies are modified to promote such functionality and several strategies [10–14] have been pursued reporting healing efficiencies of 100% for surface cracks but, in many instances, without presenting the control, non-modified sample. However, non-modified epoxy resins have been reported to present inherent healing capacity in arrested cracks [15,16]. Outwater et al. [15] observed that the fracture energy of rebreaking the crack of an epoxy resin was completely recovered upon heating above the glass transition temperature (T_g). Hence, they suggested that the broken bonds during the initial fracture were reformed during healing. The authors ascribed this phenomenon to the existence of micro-Brownian motions, where the local flow ensured a sound bond. Similarly, Rahmathullah et al. [16] carried out a healing protocol on an arrested crack in fully formed epoxy-amine thermoset networks. The authors suggested two distinct mechanisms as a function of the ratio of epoxide groups to reactive amine groups, r . For a stoichiometry ratio, $r = 1$, the healing

mechanism was mainly attributed to the mechanical interlocking of nodular features on fracture surfaces, similar to Velcro-like entanglements. Meanwhile, for specimens with off-stoichiometry ($r > 1$), a second mechanism was suggested to take place with the formation of covalent bonds due to polyetherification or homopolymerisation reactions of unreacted epoxy groups at the crack interface. Another argument has also been proposed to explain superficial crack repair of epoxies based on shape-memory mechanisms [8,17–19]. Nelson and King [17] observed the recovery of an AFM indented epoxy and suggested the mechanism was of entropic nature.

Here, we offer in-situ observations and detailed experimental evidences of the inherent healing capacity of unmodified and fully crosslinked epoxies. Heating above their T_g results in an autonomous heal of surface scratches. We propose a further argument to the healing mechanism based on the presence of OH groups, not previously suggested. In view of the large number of self-healing papers describing the successful modification of epoxies without presenting the unmodified matrix, this work shortly exemplifies the need for fixing a set of standard testing conditions in this growing field of research.

2. Experimental

2.1. Materials

Three epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF), diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), and bisphenol-A-

^{*} Corresponding authors.

E-mail addresses: r.verdejo@csic.es (R. Verdejo), lmanchado@ictp.csic.es (M.A. Lopez-Manchado).

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104847>

Received 16 November 2020; Received in revised form 30 January 2021; Accepted 5 February 2021

Available online 15 February 2021

1381-5148/© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



DOSIFICADORES MEZCLADORES
GRAVIMÉTRICOS

MÁS DE 300 EQUIPOS INSTALADOS
EN ESPAÑA



Dosificadores mezcladores gravimétricos
desde 25 a 2.200 Kgs./h. según modelo.
Desde 2 a 12 materiales



Instalación en planta de extrusión

Programa para el control
y registro de mezclas y
consumo de materiales

ALIMATIC, S.L.

C/ Andorra, 19 B y C
08830 SANT BOI DE LLOBREGAT (Barcelona) SPAIN
Tel. +34 93 652 56 80 - Fax +34 93 652 56 86
e-mail: alimatic@alimatic.com

Materiales compuestos “eco-friendly”

Autores: A. Santiago
Bethencourt¹, M. Peñas-
Caballero¹, M. Hernández
Santana, R. Verdejo; M.
López-Manchado²

Instituto de Ciencia y
Tecnología de Polímeros
(ICTP-CSIC)

c/ Juan de la Cierva 3,
Madrid (28006), España

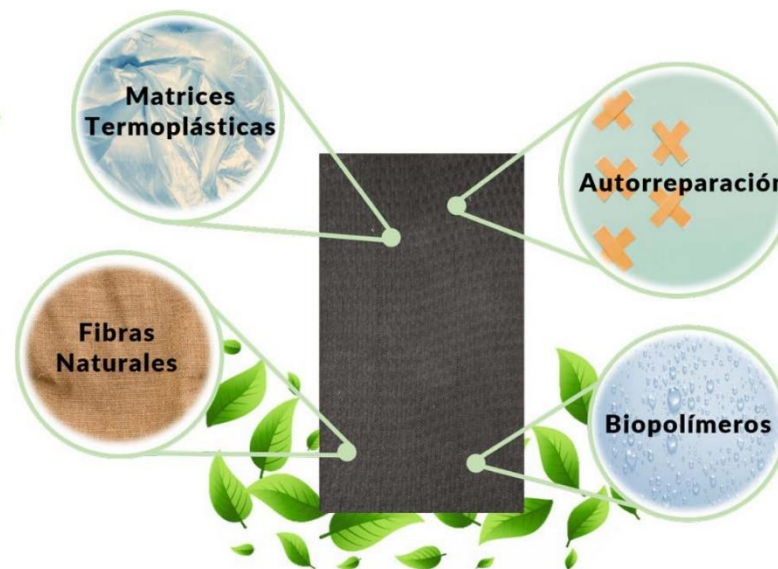
¹ Ambos autores han
contribuido igualmente en
este trabajo

² lmanchado@ictp.csic.es

Resumen

En los últimos 30 años, los materiales compuestos reforzados con fibras (FRP) han ido ganando mayor popularidad en sectores que requieren altas prestaciones como el de la aviación, la automoción, deportes o construcción. Como consecuencia de este aumento masivo en su producción, es imperativo plantear formas alternativas de manejo y tratamiento de los residuos que generan estos materiales, con miras a extender su ciclo de vida útil. En este artículo se presenta un breve resumen de las técnicas actuales de reciclaje de estos materiales, así como los avances y alternativas que se están desarrollando para obtener FRP biosostenibles.

Palabras Clave: Materiales Compuestos, Sostenibilidad, Autorreparación, Reciclaje, Termoplásticos.



Abstract

In the last 30 years, fiber reinforced polymers (FRP) have gained increased popularity in applications that require high performance materials such as aerospace, automotive, sports or civil engineering. To overcome this increased consumption, new waste management methods should be considered in order to extend their lifetime. In this article, we briefly describe the state-of-the-art of various recycling techniques applied to these materials, as well as the new developments in the field of sustainable FRP.

Palabras Clave: Composite Materials, Sustainability, Self-Healing, Recycling, Thermoplastics.

Introducción

Desde su aparición a principios del siglo XX, los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras (FRP, de sus siglas en inglés) han destacado por su excelente relación resistencia-peso, llegando a remplazar a materiales convencionales como la madera y el metal. Los FRP presentan múltiples aplicaciones en diferentes sectores debido a sus excelentes características, como son una alta resistencia a la fatiga y corrosión, buena estabilidad dimensional y ligereza [1]. Los FRP están formados por fibras cortas o continuas (fibras de carbono, vidrio o aramida, entre otras) que se encuentran embebidas en una matriz polimérica. Dependiendo de su composición, pueden presentar propiedades superiores a las del acero, tal como se muestra en la **Tabla 1** [2].



Índice

Noticias

REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS Vol. 121 Número 766 Abril 2021

5



DOSIFICADORES MEZCLADORES
GRAVIMÉTRICOS

MÁS DE 300 EQUIPOS INSTALADOS
EN ESPAÑA



Dosificadores mezcladores gravimétricos
desde 25 a 2.200 Kgs./h. según modelo.
Desde 2 a 12 materiales



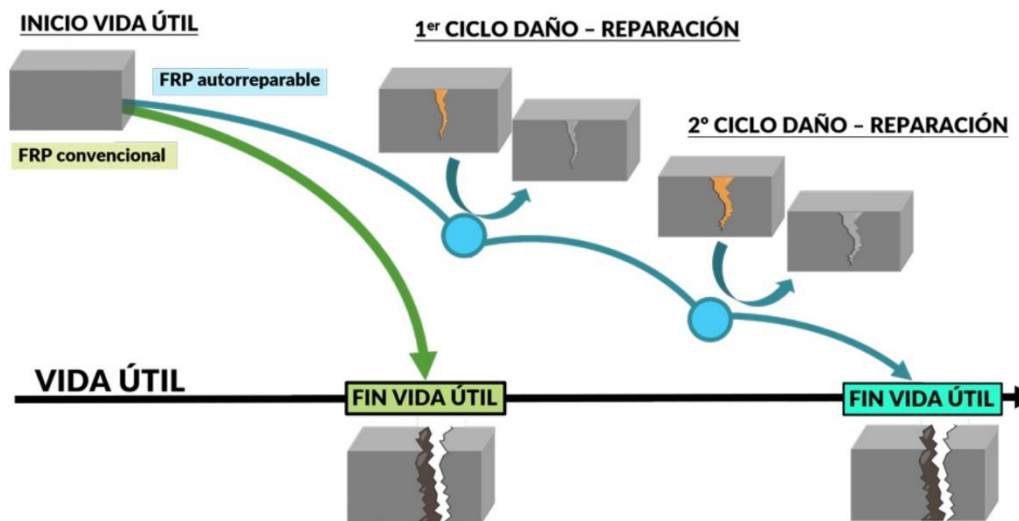
Instalación en planta de extrusión

Programa para el control
y registro de mezclas y
consumo de materiales

ALIMATIC, S.L.

C/ Andorra, 19 B y C
08830 SANT BOI DE LLOBREGAT (Barcelona) SPAIN
Tel. +34 93 652 56 80 - Fax +34 93 652 56 86
e-mail: alimatic@alimatic.com

Guía para el diseño de polímeros reforzados con fibra autorreparables



Autores: M. Peñas-Caballero, M. Hernández Santana, R. Verdejo*, M. López-Manchado.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, España.

*rverdejo@ictp.csic.es

Resumen

Los polímeros reforzados con fibra (FRP) se han posicionado como elementos estructurales en sectores tan diversos como el transporte, la construcción, o el deportivo, entre otros. En este artículo se describen las pautas para desarrollar FRP autorreparables como una es-

trategia para aumentar su ciclo de vida. Se muestran las estrategias de autorreparación más comunes, así como las herramientas que se utilizan para evaluar y calcular la eficiencia de autorreparación. Por último, se muestra un ejemplo de un FRP autorreparable desarrollado en el grupo de investigación, a tra-

vés de la incorporación de termoplásticos a un material compuesto de fibra de carbono y matriz epoxi.

Palabras Clave: Autorreparación, Daño, Fibra, Epoxi, Termoplástico.



Índice

Noticias

REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS Vol. 123 Número 777 Abril 2022

5

***“Comprende que no se llega al blanco apuntando, sino descuidadamente, mediante oscilaciones y rodeos, casi por casualidad.
Ve con claridad que todo conducía a ese momento. Incluso lo que parecía no conducir a ninguna parte.”***

Un amor - Sara Mesa