

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA FACULTAD DE INGENIERÍA

# PROYECTO FINAL

---

Desarrollo de soluciones tecnológicas  
empleando materiales compuestos  
fotopolimerizables

Autor: Suarez, Matías Esequiel

Director: Dr. Exequiel Rodríguez

Codirectora: Dra. Silvana Asmussen

Lugar de Trabajo: Grupo Compuestos Estructurales Termorrígidos,  
INTEMA



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## *Índice*

Resumen:

### Capítulo 1. Introducción

1.1 Materiales compuestos

1.2 Fibra de vidrio

1.3 Matrices

1.4 Sistemas fotopolimerizables

1.5 Materiales compuestos fotopolimerizables

1.6 Laminados *prepregs*

1.7 Estado del arte en las aplicaciones seleccionadas

1.7.1 Férulas: repaso de las tecnologías actuales

1.7.2 Materiales compuestos en la industria automotriz: repaso de las tecnologías actuales

### Capítulo 2. Objetivos

2.1 Objetivos generales

2.2 Objetivos específicos

### Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1 Componentes

3.2 Técnicas experimentales

### Capítulo 4. Desarrollo de férulas fotopolimerizables por radiación en el rango visible

4.1 Desarrollo de la resina fotocurable en el rango visible

4.2 Ensayos sobre mechas de fibra de vidrio

4.3 Ejemplo de aplicación

4.3.1 Desarrollo de técnica de procesamiento de férulas

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

fotopolimerizables

4.3.2 Obtención y caracterización de componentes

4.3.3 Análisis de muestras

4.3.4 Análisis de viabilidad económica

Capítulo 5. Desarrollo de preimpregnados fotopolimerizados por radiación UV

5.1 Desarrollo de la resina fotocurable en el rango ultravioleta

5.2 Obtención de placas

5.3 Variación de distintos parámetros de procesamiento para elegir el sistema final

5.4 Estimación de costos por metro cuadrado

Capítulo 6. Conclusiones

6.1 Conclusiones generales

6.2 Conclusiones sobre desarrollo de férula

6.3 Conclusiones sobre desarrollo placas planas

Capítulo 7. Trabajos futuros

Capítulo 8. Bibliografía

## *Resumen.*

Los materiales compuestos han sido férreos competidores de los materiales de alta prestación como son los aceros en sus diversas formas. Una característica que los pone en desventaja respecto a los aceros es la velocidad de procesamiento para la obtención de piezas finales o próximas a finales, donde es el tiempo de curado el paso limitante.

En el presente trabajo se busca aprovechar una propiedad de la fotopolimerización que es su elevada velocidad de reacción, para optimizar el moldeo por compresión de materiales compuestos de fibra de vidrio. Para ello se formulará una resina fotopolimerizables con iniciadores que se optimizarán para lograr un tiempo de curado mínimo. Este proceso apunta en principio a la industria automotriz, para sustituir la técnica de estampado que emplea chapas de acero de bajo espesor por materiales compuestos que den similares propiedades mecánicas con un menor peso. Esto es particularmente atractivo en la industria de autos eléctricos, donde la merma del peso implica un aumento de la autonomía. Actualmente las empresas líderes proveedoras de resinas para el proceso de *sheet molding compound* ofrecen mezclas muy reactivas que curan en el orden de los dos minutos. La técnica desarrollada en el presente proyecto permite obtener piezas curadas en tiempos del orden del minuto, a temperaturas de procesamientos bajas.

Además, el desarrollo hecho tiene gran variedad de posibles aplicaciones. A modo de ejemplo se optó por la obtención de férulas instantáneas de material compuesto. Las mismas son una innovación en su totalidad, tanto en tecnología como en técnica. La principal diferencia de este sistema con el anterior está en el uso de un sistema fotoiniciador que absorbe luz en el rango visible, ya que esta radiación es compatible con la aplicación en el ser humano. Por su menor escala permite un análisis de rentabilidad como un proyecto puntual en el mercado argentino.

## *1 Introducción*

Desde su aparición, los materiales compuestos de matriz polimérica han atraído la atención de la industria y de la comunidad científica debido a las características y propiedades excepcionales que se pueden conseguir por la combinación de propiedades, que no es posible obtener en los materiales originales. La importancia de estos materiales se ha extendido en los últimos años y un buen ejemplo de ello es su utilización en la industria espacial, aeronáutica, química, náutica, automotriz, entre otras.

Por otro lado, uno de los grandes desafíos actuales de la industria automotriz es lograr hacer vehículos más eficientes, que reduzcan el consumo de combustible y, por lo tanto, la emisión de gases de efecto invernadero. El empleo de materiales no metálicos de menor peso en la fabricación de los automóviles parece una solución evidente, pero existen dificultades tecnológicas para su implementación cuando se trata de componentes estructurales, que recién comienzan a superarse. Los materiales de reemplazo deben poseer alta resistencia, rigidez y conformabilidad, y los materiales compuestos de matriz polimérica, hechos a partir de fibras y resinas, cumplen esos requisitos. De hecho, son empleados en la fabricación de vehículos en donde se requiere las máximas prestaciones, como es el caso de los autos de Fórmula 1.

Esta gama de materiales denominados preimpregnados (*prepregs*) son estructuras textiles impregnadas con resinas reactivas. Se trata de un método de producción muy versátil, que permite controlar las propiedades mecánicas del material mediante la variación de la orientación de las fibras y de las condiciones de temperatura y presión en las que se realiza el proceso de curado. Sin embargo, el empleo masivo de estos materiales ha estado limitado por una característica inherente de las resinas poliméricas: los largos tiempos de curado, uno de los principales problemas que limitan el crecimiento de las compañías ya que constituye un auténtico cuello de botella en un sistema productivo. Aumentar la cadencia de producción y el abaratamiento de costos pasa, necesariamente, por la implementación de nuevas técnicas de procesado fuera de autoclave como sistemas de curado. En una industria en donde la velocidad de fabricación es vital para mantener los niveles de productividad altos, se requiere que los tiempos de fabricación de una pieza sean del orden de unos pocos minutos, cuando una resina epoxi

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

necesita generalmente más de 30 minutos para curar. Es por eso que, en los últimos años, empresas como BMW, Toyota o productores de resinas han desarrollado métodos de fabricación que emplean polímeros especiales de alta reactividad, junto con alta temperatura y altas presiones para conformar piezas de fibra de carbono y resina epoxi, para vehículos eléctricos como el modelo I3. Estos métodos son costosos, requieren una gran inversión y solo pueden emplearse por algunas terminales y en vehículos de alta gama, cuya comercialización permita amortizar la inversión en infraestructura específica tales como sistemas de vacío, hornos, autoclaves, congeladores para el almacenamiento de los *prepregs*, y mayores gastos de gestión para control y seguimiento del material almacenado. Sin embargo, existen otros métodos de procesamiento que han sido poco explorados hasta el momento y han recibido menos atención en la literatura. En este sentido, la técnica de fotopolimerización es una técnica que resulta muy atractiva dado que se lleva a cabo a temperatura ambiente y ocurre de forma extremadamente rápida, lo que resulta en una reducción importante en los tiempos de producción dentro de la industria. Estas características motivan la investigación en el área tendiente a la búsqueda de nuevos sistemas poliméricos que resuelvan los problemas descritos.

Entre las distintas técnicas de fabricación y procesamiento automatizados de compuestos de polímeros reforzados con fibra como el *filament winding*, el *automated fiber placement* o el *Automated tape layup* existe como un competidor relativamente nuevo, la fotopolimerización en cubeta de resina (*vat polymerization*), la cual tiene ciertas limitaciones como que los materiales de refuerzo deben ser fibras segmentadas cuyo límite es de 20 por ciento en peso, pero ésta técnica permite generar piezas finales a partir de un diseño sin necesidad de moldes o modelos lo que reduce tiempos de fabricación[1].

El presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo de laminados fotocurables basados en materiales compuestos de alto desempeño, para aplicaciones de interés tecnológico. Más específicamente, se busca encontrar sistemas fotopolimerizables novedosos que resulten en reacciones de polimerización rápidas, que no requieran el acondicionamiento de atmósferas inertes, y que no demanden el uso de altas temperaturas y presiones para realizar la polimerización. Empleando parte de la tecnología desarrollada se propone una aplicación particular, férulas autoajustables

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

fotopolimerizables en el rango visible, para ejemplificar la versatilidad y las posibilidades que tiene la tecnología de fotopolimerización.

### *1.1 Materiales compuestos*

Los materiales compuestos han evolucionado adecuándose a la necesidad de la industria variando su composición, proporción o elementos que lo conforman. Hoy día se denomina material compuesto a toda combinación física de dos o más materiales, los cuales conforman un sistema multifase con propiedades globales diferentes a las de los materiales de partida y en el cual los mismos conservan su identidad. Un sistema común es en el cual el material de mayor resistencia mecánica tiene morfología de fibras que dificulta su aplicación y requiere de una matriz que lo contenga actuando de refuerzo, lo que le da al conjunto propiedades particulares de esa combinación. El material compuesto permite variar la combinación de elementos que lo constituyen para adecuarse a un proceso o propiedad final. En términos generales la matriz es la de peores propiedades mecánicas comparado con los refuerzos, los cuales tienen resistencia y módulo elástico muy altos. En general, las fibras son las que soportan la carga, mientras que la matriz sirve para distribuir las fibras y mantenerlas orientadas, así como también para transmitirles los esfuerzos y protegerlas del daño del medio ambiente.

Los materiales compuestos ofrecen un módulo y una resistencia que son similares e incluso superiores a las de muchos materiales metálicos. Al mismo tiempo, su baja densidad les otorga excelentes propiedades específicas. También poseen alta resistencia a la fatiga. La forma más común en la que se utilizan los materiales compuestos reforzados con fibras en componentes estructurales son los laminados. Los mismos consisten en un apilamiento de finas capas de fibras embebidas en una matriz. La orientación de las fibras en cada capa y la forma de apilamiento de las capas pueden controlarse para obtener una amplia gama de propiedades físicas y mecánicas.

Las fibras consisten en miles de filamentos, cada uno con un diámetro entre 5 y 15 micrones. Ocupan la mayor fracción volumétrica en el material y soportan la mayor parte de la carga aplicada. La selección de un tipo, fracción volumétrica, longitud y orientación de fibra adecuados es muy

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

importante ya que todos estos parámetros determinan las propiedades del material compuesto final.

Las principales aplicaciones de los materiales compuestos son aquellas en las que requieren buenas propiedades mecánicas (elevada rigidez y resistencia) y bajo peso. Esta combinación de propiedades no se puede conseguir con los materiales convencionales: metales, polímeros y cerámicos. Los materiales compuestos de matriz polimérica se utilizan en la industria automotriz, naval, aeronáutica, aeroespacial, electrónica, de material deportivo y de la construcción reemplazando a los metales y otros materiales en muchas aplicaciones.

## *1.2 Fibra de vidrio*

Las fibras de vidrio se encuentran entre los materiales industriales más versátiles que se conocen en la actualidad. Se producen fácilmente a partir de materias primas, que están disponibles en un suministro prácticamente ilimitado. Son las más comunes de todas las fibras de refuerzo para matriz polimérica compuestos (PMC).

Las principales ventajas de las fibras de vidrio son el bajo costo, alta resistencia a la tracción, alta resistencia química y excelentes propiedades aislantes. Las desventajas son un módulo de tracción relativamente bajo y una alta densidad, sensibilidad a la abrasión durante la manipulación, resistencia a la fatiga relativamente baja y alta dureza.

Las fibras de vidrio se dividen en dos categorías, fibras de uso general de bajo costo y fibras de uso especial de primera calidad. Más del 90% de todas las fibras de vidrio son productos de uso general. Estas fibras se conocen con la designación E-glass (tabla 1) y están sujetas a especificaciones de la ASTM. Los dos tipos de fibras de vidrio que se utilizan comúnmente en los plásticos reforzados con fibra (PRF) son el E-glass y el S-glass, dejando este último para aplicaciones particulares. Dentro de las fibras comerciales, las E-glass tiene el costo más bajo de todas las fibras de refuerzo comercialmente disponibles, que es la razón de su uso generalizado en la industria de PRF [2].

Tipo de Fibra	Composición	Densidad	Módulo elástico	Tensión de rotura	Elongación a la rotura	Dilatación térmica	Diámetro de fibra
		(g/cm <sup>3</sup> )	(Gpa)	(MPa)	(%)	μm/(m°C)	(μm)
E-glass	Borosilicato	2,54	76-79	3100-3800	4,8	5,4	5-20

Tabla 1. Propiedades vidrio clase E [2].

### 1.3 Matrices

Las funciones de la matriz de un material compuesto reforzado con fibras son: mantener las fibras en su lugar, transferir tensiones entre las fibras, proporcionar una barrera contra un entorno adverso, como los productos químicos y humedad, y para proteger la superficie de las fibras de la degradación mecánica como la abrasión. En un material compuesto, la matriz juega un rol menor en la capacidad de soportar carga. Sin embargo, la selección de la matriz tiene gran influencia sobre la resistencia a la compresión, ya que la misma proporciona soporte lateral ante la posibilidad de que las fibras sufran pandeo. También tiene influencia sobre la resistencia al corte interlaminar que es importante en piezas que van a estar sometidas a flexión.

El procesamiento y los defectos de un material compuesto dependen fuertemente de las propiedades físicas de la matriz. Por ejemplo, en las resinas epoxi usadas como matriz de materiales compuestos para la industria aeroespacial algunas de estas propiedades son la viscosidad, la temperatura y el tiempo de curado.

Existen distintos tipos de matrices: termoplásticas, termorrígidas, metálicas y cerámicas. Las matrices termorrígidas son las más utilizadas en la actualidad, y consisten en polímeros en los que, luego de ser curados, sus moléculas están unidas químicamente por enlaces covalentes formando una estructura tridimensional rígida. Una vez curadas no pueden ser reformados ni fundidos. A mayor densidad de entrecruzamientos moleculares, mayor rigidez y estabilidad dimensional tendrá la matriz [3].

#### *1.4 Sistemas fotopolimerizables*

Un tipo especial de sistemas químicos que pueden emplearse en el procesamiento de materiales compuestos lo constituyen los sistemas que emplean un componente iniciador, que al interactuar con luz de una cierta longitud de onda dan comienzo a la reacción de polimerización. La velocidad de polimerización es dependiente de la reactividad del grupo funcional del fotoiniciador, de su concentración, de la viscosidad de la resina, la funcionalidad del monómero y las propiedades ópticas del polímero [4]. La velocidad de iniciación está relacionada con la absorbancia del fotoiniciador, el rendimiento cuántico de formación de las especies iniciadoras y de la intensidad de la luz incidente. Esto le da una ventaja única comparada con la polimerización térmica, pues se pueden alcanzar velocidades de iniciación significativas simplemente incrementando la intensidad de la luz, incluso durante la polimerización. También permite controlar el grado de curado mediante la concentración del iniciador, el cual afecta directamente la absorción de la luz [5].

Por medio de la fotopolimerización se pueden obtener polímeros similares a los que se obtienen por vía térmica, pero con la ventaja de no necesitar solventes para realizar la polimerización. Además, el hecho de poder direccionar o focalizar la luz permite un curado en regiones específicas sin propagar el curado (actualmente empleado en las impresiones 3D con definición del orden de 0.011 mm). Por otra parte, la posibilidad de realizarse a temperaturas bajas permite un mayor control sobre los procesos de transferencia de cadena. En estos sistemas también se puede modificar su viscosidad aumentando la temperatura sin riesgo de polimerización, lo cual es beneficioso durante el procesamiento [6].

Basados en el mecanismo de fotoiniciación, las reacciones de fotopolimerización pueden ser en general divididas en sistemas catiónicos y por radicales libres. En los sistemas por radicales libres, las moléculas de fotoiniciador se encuentran presentes dentro de un monómero líquido (típicamente un acrilato o un metacrilato). Cuando reaccionan con los fotones de la luz (figura 1) se generan los precursores reactivos  $R^*$  que inician la reacción dejando el crecimiento de cadena bajo mecanismo y cinética convencional [7 y 8].

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

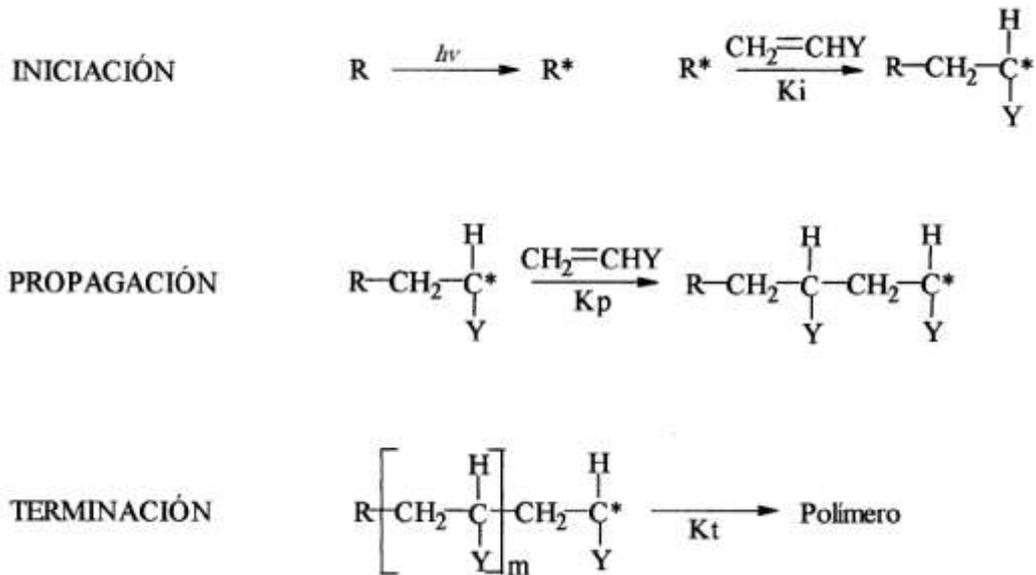


Figura 1. Mecanismo de polimerización en cadena fotoiniciada ( $R^*$  precursor reactivo).

En la polimerización radicalaria, el compuesto fotoiniciador absorbe luz y pasa a un estado excitado a partir del cual se forman radicales que reaccionan con el monómero. A partir de peróxidos, hidroperóxidos y perésteres, donde las estructuras  $R-O-O-R$  al ser irradiadas se fraccionan en dos estructuras  $R-O^*$  con el radical situado en el átomo de oxígeno [9]. También se pueden obtener a partir de compuestos carbonílicos, los cuales son los más eficientes, de síntesis sencilla y económicos haciendo de ellos los más utilizados industrialmente.

Los iniciadores carbonílicos son clasificados como fotoiniciadores tipo I y tipo II [10]. Los fotoiniciadores tipo I son aquellos donde ocurre una ruptura de un enlace intramolecular C-C, esto implica que los radicales son producidos por un proceso unimolecular. En general los radicales libres obtenidos por por esta vía son radicales benzoílo, que se producen a partir de compuestos aromáticos carbonílicos que contienen los sustituyentes adecuados para facilitar la fotofragmentación directa del enlace al carbonilo (figura 2) [11]. La combinación del grupo carbonilo conjugado con el anillo aromático forman el grupo cromóforo responsable de la absorción de luz UV. Una característica de los fotoiniciadores tipo I es la alta velocidad de ruptura lo que da lugar a tiempos de vida extremadamente cortos. Esto es una ventaja pues reduce las posibilidades de sufrir procesos bimoleculares como la

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

desactivación por oxígeno [12] y también se ven menos afectados por cambios en la viscosidad. Los fotoiniciadores de tipo I, como la 2,2-dimetoxi—2-fenilacetofenona (DMPA) son altamente eficiente para el curado de polímeros que contienen estireno, mientras que los sistemas bimoleculares tienden a ser desactivados por tener tiempos de vida más largos.

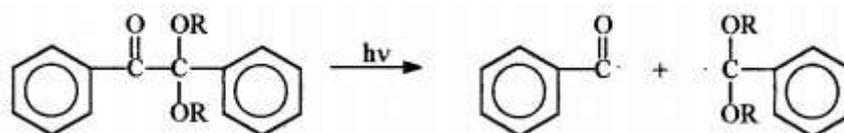


Figura 2. Mecanismo de fragmentación homolítica de los fotoiniciadores del tipo I.

Por otro lado, los fotoiniciadores tipo II son aquellos en los cuales el estado excitado del fotoiniciador interacciona con una segunda molécula (co-iniciador) para generar los radicales libres, lo cual implica una reacción bimolecular. La reacción usual que ocurre en este proceso bimolecular es la fotorreducción. Las dicetonas alifáticas y aromáticas son los compuestos representativos más usados como parte de este sistema de iniciación. En muchos casos, los compuestos de tipo amina pueden actuar como donadores de átomos de hidrógeno [13]. En la figura 3 se observa como la benzofenona (BF) bajo la irradiación con luz se excita ( $BZ^*$ ) y forma un complejo de tipo exciplexo con una amina terciaria, ésta se encuentra en su estado basal. Luego de producirse la transferencia de electrón-protón se inicia la polimerización de compuestos como los acrilatos.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

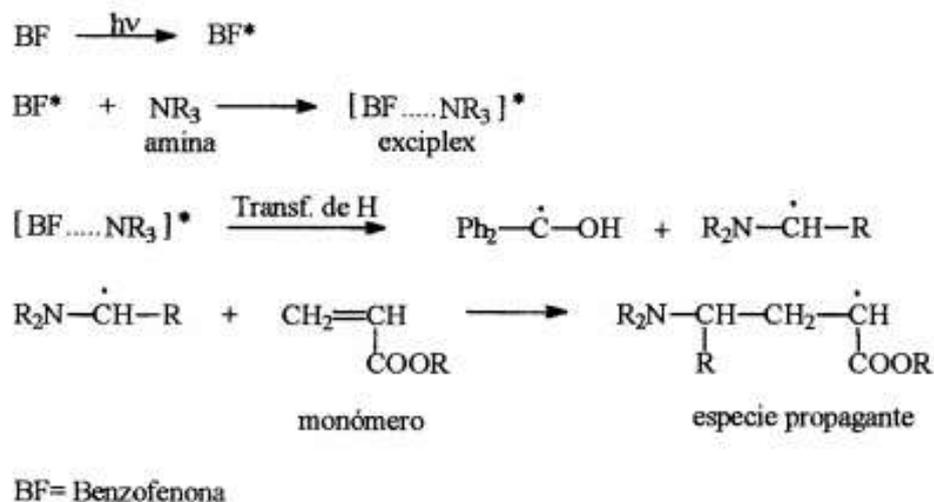


Figura 3. Mecanismo de fotoiniciación de la benzofenona a través de un mecanismo tipo II [14].

Uno de los mayores problemas que presentan los sistemas que polimerizan por radicales libres iniciados con luz es la inhibición por oxígeno. El aire ambiente puede generar una inhibición por oxígeno, generando bajas velocidades de polimerización y bajas conversiones, produciendo un curado parcial en la superficie [15]. Esta inhibición ocurre porque el oxígeno desactiva el estado excitado tipo triplete del fotoiniciador, o bien al reaccionar con los radicales primarios o con los radicales de cadenas en crecimiento. Este fenómeno no es relevante en los sistemas con fotoiniciadores tipo I por tener tiempos de vida muy cortos ( $>10^{-9}$  s), pero sí lo son en los sistemas tipo II, donde los tiempos de vida son mucho mayores en comparación ( $10^{-2}$  a  $10^2$  s). Para solucionarlo se puede trabajar en atmósferas inertes, emplear una película delgada como barrera o bien incrementar la concentración de iniciador.

Sin embargo, existen otro tipo de monómeros que no sufren inhibición por oxígeno y presentan propiedades muy atractivas. Los monómeros con anillos epoxis son muy utilizados en la industria debido a sus excelentes propiedades en lo que refiere a su resistencia química, buena adhesión y propiedades mecánicas. La vía de fotopolimerización es a través de una polimerización iónica, donde la especie propagante es un carbocatión. En la vía catiónica donde el catión propaga, la reacción se diferencia de la vía radicalaria en que su terminación no puede ocurrir por combinación pues tienen igual carga, solo puede ser por reacción con impurezas nucleófilas o

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

básicas. Es así que se pueden obtener polímeros vivos o también puede terminar por desproporción y regeneración de la molécula de iniciador. En general estas reacciones son dominadas por los procesos de terminación y transferencia y para evitarlo es que se utilizan iniciadores catiónicos con aniones no nucleofílicos como el  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  y  $\text{SbF}_6^-$  [16]. Estos reducen los procesos de terminación y permiten que avance la polimerización, así como también dan lugar a la formación de un ácido de Lewis. Estos sistemas permiten un curado en etapas, cosa que no ocurre por vía radicalaria, no se inhiben por aire, pero sí por humedad [17]. Normalmente como fotoiniciadores para vía catiónica se emplean sales de onio que por irradiación generan una molécula de ácido de Lewis o de Brønsted, que es quien inicia la polimerización.

Las sales de onio del tipo diariliodonio ( $\text{Ar}_2\text{I}^+ \text{MtX}_n^-$ ) y triarilsulfonio ( $\text{Ar}_3\text{S}^+ \text{MtX}_n^-$ ) exhiben características muy atractivas, y su principal banda de absorción está localizada en la región de longitudes de onda del espectro UV comprendidas entre 220 y 250 nm. En la figura 4 se muestra el mecanismo por el cual se forman los cationes iniciadores de la polimerización a partir de luz UV en dicho rango. Sin embargo, la absorción en el rango del UV medio constituye una limitación para ciertas aplicaciones tecnológicas donde se requiere el uso de fotones en el rango UV cercano o visible. Por lo tanto, para lograr extender la aplicabilidad de la fotopolimerización catiónica a tales tecnologías es necesario desplazar la longitud de onda de descomposición de las sales de onio hacia dichos rangos de espectro [18].

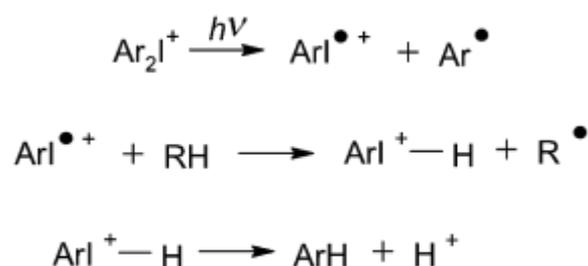


Figura 4. Descomposición de una sal de iodonio mediante luz UV.

Para extender la longitud de onda de iniciación hacia valores de menor energía se utiliza la polimerización catiónica promovida por radicales libres. Los radicales libres pueden ser producidos por diversos métodos, sin embargo, cuando se generan fotoquímicamente mediante el uso de moléculas capaces de absorber energía en la longitud de onda deseada, la reacción se

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

vuelve muy rápida. Existen fotoiniciadores tales como la DMPA que tiene su pico máximo de absorción en la zona del UV cercano (figura 5), o la CQ que absorbe en el rango visible del espectro (figura 6). Ambas son capaces de actuar como coiniciadores de una sal de iodonio para la fotopolimerización catiónica, dando lugar a reacciones mucho más rápidas y eficientes que aquellas iniciadas térmicamente o cuando se usan sales de iodonio solas en el rango UV medio.

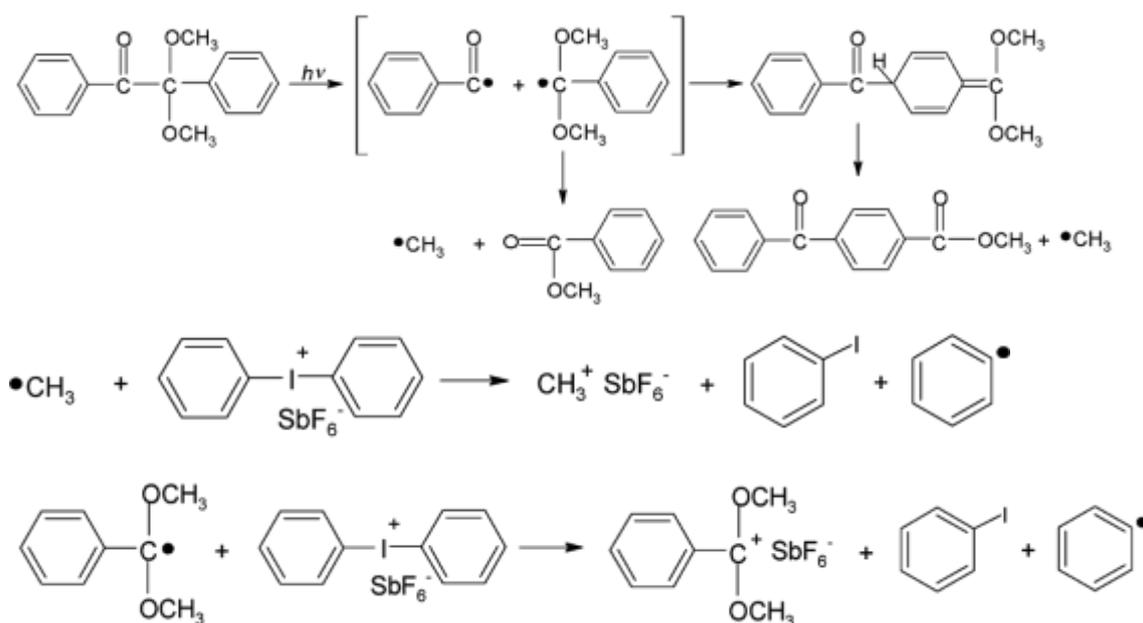


Figura 5. Fotólisis de la DMPA bajo irradiación con luz a 365 nm y posterior formación de los carbocationes capaces de generar la polimerización catiónica, a partir de la sal del iodonio.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

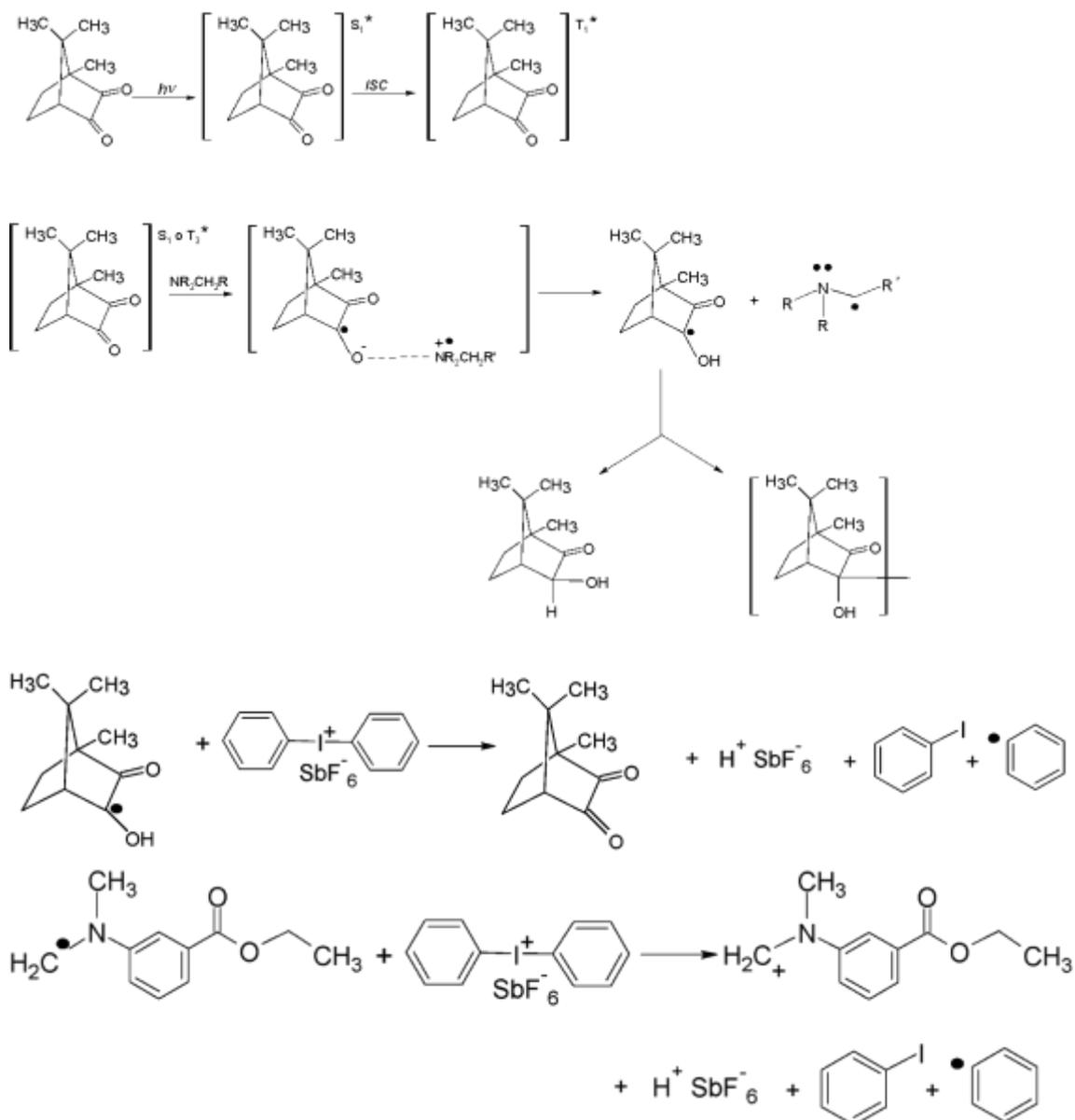


Figura 6. Fotodescomposición de la canforquinona en presencia de aminas bajo irradiación con luz a 470 nm y posterior formación de los carbocationes capaces de generar la polimerización catiónica a partir de la sal del iodonio.

Las especies generadas durante la etapa de iniciación fotoinducida conducen a la iniciación de la polimerización y de las sucesivas etapas que conllevan a la obtención del polímero (figura 7).

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

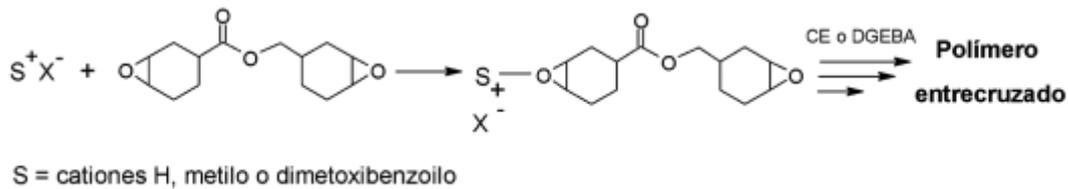


Figura 7. Polimerización catiónica de una resina epoxi cicloalifática iniciada con una sal de iodonio y DMPA o CQ-EDMAB como coiniciador.

### 1.5 Materiales compuestos fotopolimerizables

En la actualidad los materiales compuestos que emplean resinas fotopolimerizables son escasos. Los más comercializados son los empleados en odontología. Las resinas dentales están compuestas de tres materiales químicamente diferentes: la matriz o fase orgánica, el relleno, matriz inorgánica o fase dispersa, y un agente de acoplamiento para unir el relleno a la resina orgánica. Este agente, en general, es una molécula con grupos silanos en un extremo y grupos de metacrilato en el otro. La matriz orgánica de las resinas compuestas consiste en uno o más monómeros di o trifuncionales. Los monómeros se pueden ver como la columna vertebral de la resina compuesta. El Bis-GMA, sigue siendo el monómero más utilizado para la fabricación de compuestos en la actualidad, ya sea solo o en combinación con uretanos dimetacrilatos, que constituye alrededor del 20% (v/v) de la resina compuesta. A su vez tiene un sistema de iniciación de la polimerización por radicales libres, el cual, en general, en los materiales fotocurables es una alfa dicetona (por ejemplo, canforquinona). Esta se utiliza en combinación con un agente reductor, una amina alifática o aromática terciaria. Además, las resinas contienen un sistema estabilizador o inhibidor tal como hidroquinona, para maximizar la vida útil del producto durante el almacenamiento. Por último, algunas formulaciones contienen compuestos que absorben a longitudes de onda ultravioleta por debajo de 350 nm, tales como 2-hidroxi4-metoxibenzofenona, para proporcionar estabilidad del color y eliminar los efectos que la luz UV puede tener sobre las aminas del sistema iniciador, lo que puede causar decoloración a mediano y largo plazo [19].

El relleno, matriz inorgánica o fase dispersa que poseen este tipo de materiales hace que se encuadren dentro de la categoría de materiales compuestos. Estos áridos aportan el color necesario y varían ampliamente en

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

su composición química, morfología y dimensiones. La carga principal es el dióxido de silicio, aunque también se emplean boro silicatos y silicatos de aluminio y litio. En muchos compuestos, el cuarzo es parcialmente reemplazado por partículas de metales pesados como el bario, estroncio, zinc, aluminio, circonio, que son radio-opacos. Actualmente la búsqueda se encuentra centralizada en materiales tales como metafosfato de calcio, que son menos duros que las partículas de vidrio y por lo tanto causan menos desgaste en el diente opuesto [20,21].

En lo que refiere a materiales preimpregnados obtenidos a nivel industrial mediante la técnica de fotopolimerización, actualmente la empresa Australian Composite ofrece preimpregnados fotocurables en el rango UV bajo la denominación de Auspreg UV. Los mismos están diseñados para usarse con bolsa al vacío (VBUVC, técnica desarrollada por la empresa), basado en el sistema de bolsa de vacío, pero simplificado para que no se requieran tela sangrante o purgas. Una vez al vacío, la pieza se expone a luces ultravioleta. No se mezclan resinas, catalizadores o endurecedores; todo lo que se requiere es una pequeña radiación con lámparas UV para un curado completo [22].

En el área de investigación de materiales fotopolimerizables reforzados con fibras, Ming y colaboradores (2020) [23] investigaron un sistema para impresiones 3D de material compuesto. Los autores desarrollaron una matriz termoendurecible formada de un epoxy (DER 671 (EP-671), hexafluoroantimoniato de diariliodonio como fotoiniciador y 2-isopropil-4-metiliazol como fotosensibilizador. Como refuerzo utilizaron fibras de vidrio E (F-165, *roving* directo) con un diámetro de monofilamento de 13  $\mu\text{m}$ , obteniendo compuestos con un contenido de fibra de  $43 \pm 3\%$  en peso con tensiones hasta la rotura de  $272,51 \pm 5,12$  MPa. Por otro lado, el trabajo de Endruweit y colaboradores (2006) [24] describe el curado por radiación UV de resinas tipo acrilato, en función de distintos espesores y concentraciones de iniciador de óxido de bisacilfosfina (BAPO) en combinación con hidroxicetonas (AHK).

### 1.6 Laminados prepregs

El término *prepregs* viene de pre-impregnado y se trata de láminas delgadas de fibras impregnadas con cantidades predeterminadas de una

matriz polimérica distribuida uniformemente. Las fibras pueden estar en forma de mechas continuas, esteras o telas tejidas. La resina epoxi es el material principal de la matriz en las láminas preimpregnadas, aunque también se han utilizado otros polímeros termorrígidos y termoplásticos. El ancho de la lámina preimpregnada puede variar desde menos de 25 mm (1 pulgada) hasta más de 457 mm (18 pulgadas). El contenido de resina en los preimpregnados disponibles comercialmente está entre el 30% y el 45% en peso. Los preimpregnados epoxi reforzados con fibras unidireccionales se fabrican tirando de una fila de fibras espaciadas uniformemente (colimadas) a través de un baño de resina que contiene resina epoxi catalizada disuelta en un disolvente apropiado (Figura 8). El solvente se usa para controlar la viscosidad de la resina líquida. Las fibras preimpregnadas con resina líquida se pasan luego a través de una cámara en la que se aplica calor de manera controlada para hacer avanzar la reacción de curado a la etapa B. Al final de la etapa B, la hoja preimpregnada se respalda con una película de liberación o papel encerado y se enrolla alrededor de un rollo de recogida. El material de respaldo se separa de la hoja preimpregnada justo antes de colocarlo en el molde para fabricar la pieza compuesta. La vida útil normal (tiempo de almacenamiento antes del moldeo) de los preimpregnados epoxi es de 6 a 8 días a 23 °C; sin embargo, puede prolongarse hasta 6 meses o más si se almacena a -18 °C [25].

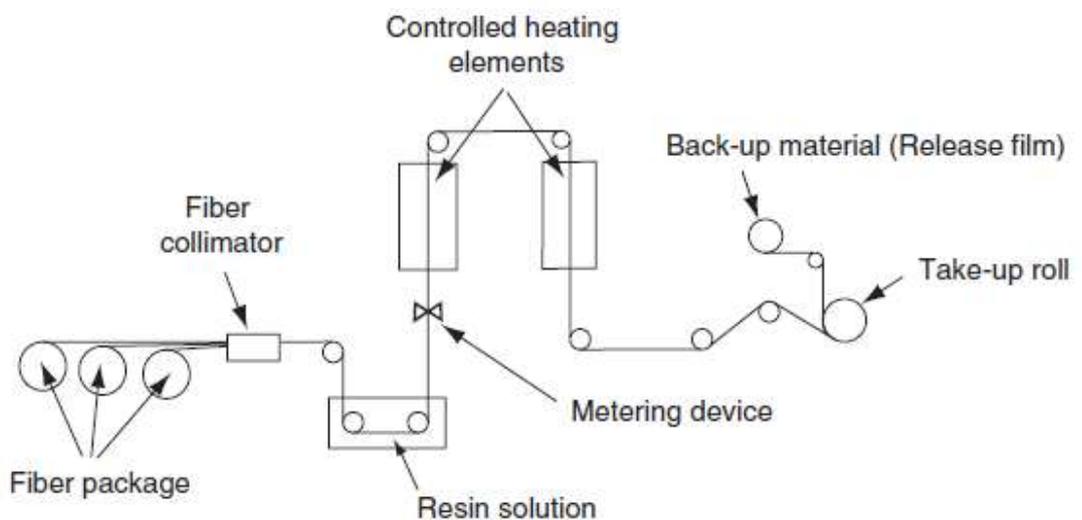


Figura 8. Esquemático de la manufactura de preimpregnados[25].

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

### *1.7 Estado del arte en las aplicaciones seleccionadas*

En este trabajo se seleccionaron dos aplicaciones para el desarrollo de materiales compuestos fotopolimerizables. Una de ellas es de uso intensivo de materiales, con grandes volúmenes de fabricación, como es el caso de preimpregnados para la industria automotriz. La otra es una aplicación denominada “de nicho”, es decir de baja escala, pero mayor valor agregado. Se trata de materiales para férulas de inmovilización ósea.

#### *1.7.1 Férulas: repaso de las tecnologías actuales*

La férula es un dispositivo o estructura de metal (normalmente aluminio), madera, yeso, cartón, tela o termoplástico que se aplica con fines generalmente terapéuticos. Las más usadas son para tratamiento de fracturas o como complemento de cirugías ortopédicas, en rehabilitación como parte de terapia ocupacional.

Las tecnologías disponibles en la actualidad son:

Yeso: se aplican sobre un vendaje y puede incorporar capas de vendas impregnadas con yeso. Ésta técnica tiene como ventaja su simpleza, bajo costo y ser una técnica tradicional. Entre sus principales desventajas se encuentra su peso, que está relacionado a una necesidad de grandes espesores próximos al centímetro debido a la fragilidad del material, lo que a su vez imposibilita el uso normal de prendas de vestir. Por otro lado, la extracción es difícil ya que se requiere de sierras oscilantes (figura 9 b). Además, presentan baja resistencia al mojado, baja circulación de aire, ya que es totalmente cerrado, lo que imposibilita la higiene y da lugar a escoriaciones e infecciones.

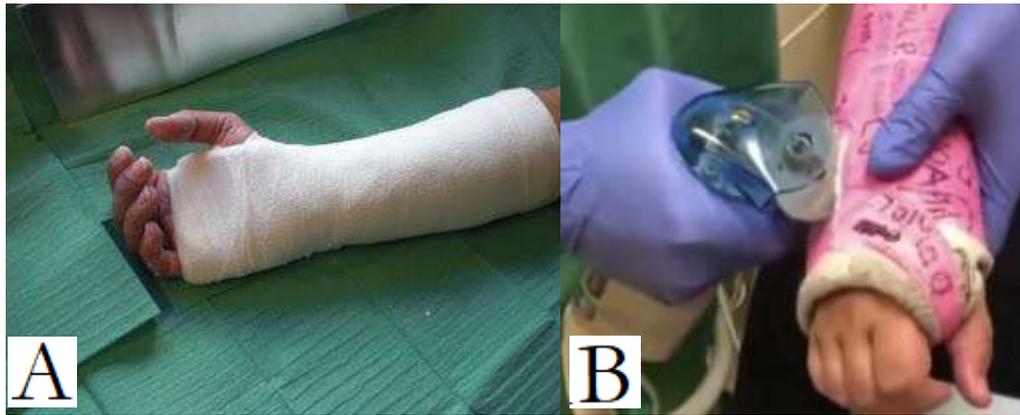


Figura 9. Férulas de yeso y algodón, (A) recién instalada y (B) durante su remoción.

Vendas de fibra de vidrio: este sistema comparte con el anterior la técnica de aplicación en la que las vendas son colocadas en una sucesión de capas (figura 10). La ventaja respecto de la anterior es un menor peso y espesor. Tiene las mismas desventajas que el sistema de yeso y algodón, así como un mayor costo.



Figura 10. Aplicación de venda de fibra de vidrio.

Moldeables termoplásticos: Consisten en premoldes que al ser calentados permiten un ajuste final (figura 11). Para el ajuste se las calefacciona durante 1 a 2 minutos a una temperatura en el rango de los 60 a 70 °C, dando un tiempo de trabajo que ronda los 3 a 4 minutos. Cuenta con ventajas tales como su memoria elástica, lo que permite que recobre su preforma original, a la temperatura de trabajo es maleable. Es de

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

aproximadamente un octavo del peso de férulas hechas de yeso tradicional y se vuelve transparente cuando se alcanza la temperatura de activación.



Figura 11. Férula de material termoplástico moldeable.

Premoldeados: son una variante rígida que no es aplicable a todos los casos clínicos. Tiene la ventaja de que son higiénicos y son reutilizables. Pueden ser poliméricos (figura 12 A) o metálicos (figura 12 B).

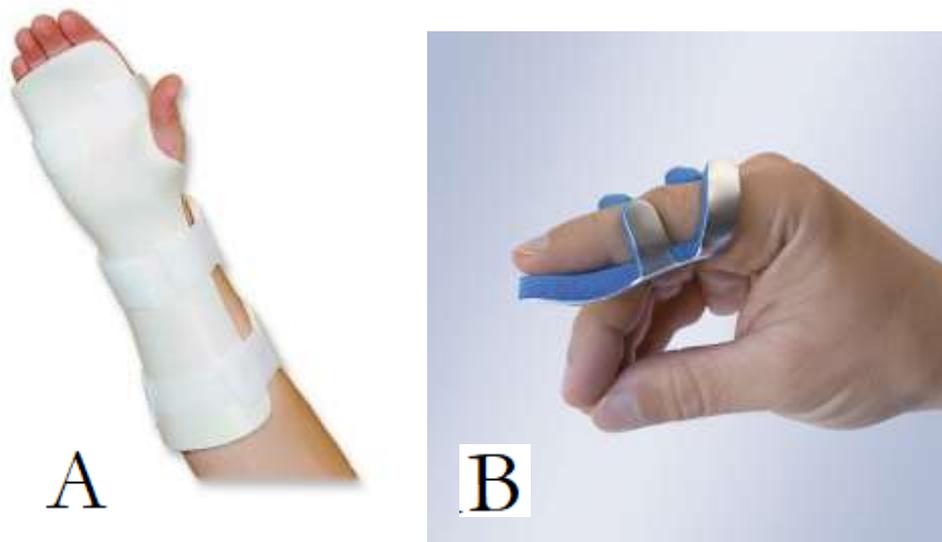


Figura 12. Premoldeados rígidos, A polimérico y B metálico.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Férulas impresas en 3D: Son las más novedosas del mercado y su implementación es limitada. Sus ventajas son una buena adaptación, pues las mismas se hacen en función de la fisonomía del paciente, livianas, hechas de polímeros termoplásticos, respirables y permiten una buena higiene. Entre sus desventajas está el tiempo de impresión el cual suele tomar horas, el costo elevado por la amortización del equipo de impresión y requiere mano de obra muy calificada (figura 13).



Figura 13. Férula impresa en 3D.

Conforme se avanza en el desarrollo de nuevas tecnologías que cumplen con el requerimiento principal de inmovilizar el miembro en recuperación se nota un incremento en el confort para el paciente, pudiendo el mismo mejorar la higiene, la estética y una menor carga. Si tomamos las férulas impresas en 3D como la mejor opción actual, se propone mejorar con una nueva tecnología, la cual emplea sistemas fotopolimerizables para reducir el tiempo necesario para tener la pieza funcional, de material compuesto para mejorar la resistencia, minimizando el peso y el volumen de la férula y con una tecnología de fácil aplicación y remoción para que no requiera de mano de obra muy calificada para dichas tareas.

### *1.7.2 Materiales compuestos en la industria automotriz: repaso de tecnologías actuales*

Los polímeros reforzados con fibra se utilizan desde hace muchos años en la industria automotriz por su alta resistencia y rigidez específica, alta absorción de energía de impacto por unidad de peso, capacidad de amortiguar vibraciones y excelente resistencia a la fatiga [2]. Las

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

aplicaciones de compuestos reforzados con fibra en la industria automotriz pueden ser clasificados en tres grupos: componentes de la carrocería, del chasis y del motor. Los componentes externos o de la carrocería, como el capó o los paneles de las puertas, requieren alta rigidez y tolerancia al daño (resistencia a las abolladuras), así como un acabado superficial de “Clase A”. La materia prima para fabricar estos componentes son laminados reforzados con fibra de vidrio E-glass (*Sheet Molding Compound* o SMC), en los que las fibras de vidrio discontinuas (típicamente de 25 mm de longitud) son dispersos al azar en una resina de poliéster o viniléster. Se utiliza fibra E-glass en lugar de fibra de carbono debido a su costo significativamente más bajo. La técnica de manufactura para hacer las piezas de SMC es el moldeo por compresión. Las principales ventajas de usar SMC en lugar de acero en componentes como capots, guardabarros, puertas, incluyen no sólo la reducción de peso, sino también menor costo de herramientas e integración de piezas. Los costos de herramientas para las piezas de SMC de moldeo por compresión pueden ser entre un 40% y un 60% más bajas que las de estampado para partes de metal.

Otras técnicas que pueden emplearse en la fabricación de autopartes son el moldeo por transferencia de resina (RTM) y el moldeo por inyección de reacción estructural (SRIM), que pertenecen a la familia de moldeo de compuesto líquido. La característica común es la inyección de un polímero líquido a través de un lecho de fibra estacionario. La impregnación se basa en un gradiente de presión, y la forma en que se crea, junto con la naturaleza de las herramientas, define el proceso. Muchos de estos se basan en la aplicación de vacío simultáneamente a la presión positiva para impulsar el flujo de resina (figura 14) [25].

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

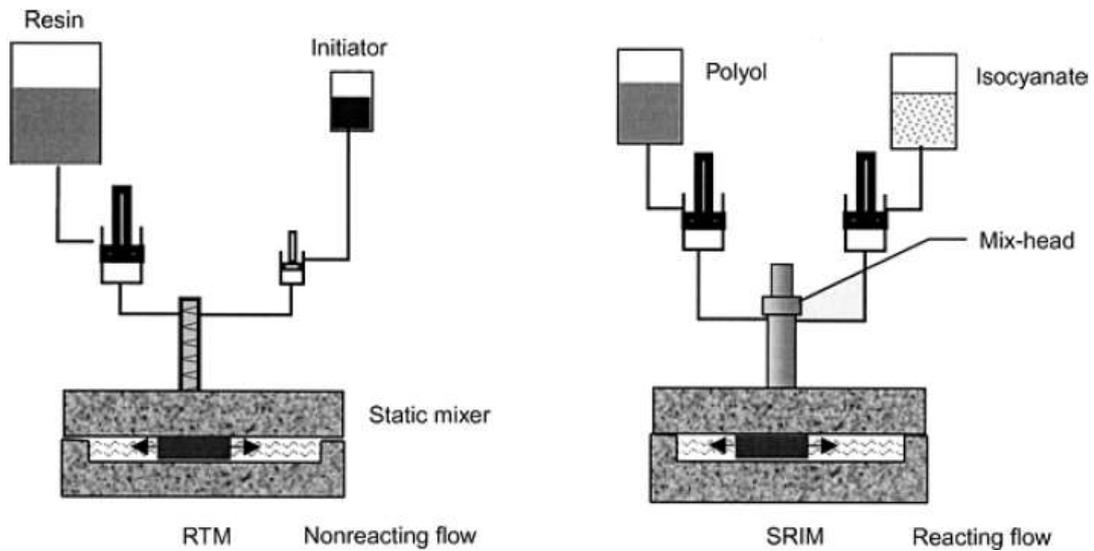


Figura 14. Esquemático de los procesamientos RTM y SRIM.

Para estas técnicas, la fabricación de piezas de alto contenido en fibra (mayores que 40% para aplicaciones estructurales) es difícil de lograr, ya que aumentando el contenido de fibra se reduce la permeabilidad de la preforma, aumentando así el tiempo de llenado y creando zonas sin impregnar con altos contenidos en huecos. Para hacer frente a este problema se proponen diferentes estrategias dirigidas a modificar el proceso de RTM convencional. Una de las alternativas más prometedoras para obtener una inyección rápida es utilizar procesos como High-Pressure RTM (HP-RTM), proceso que posibilita la inyección de resina a altas presiones (100 bar) [26]. Un ejemplo de piezas de alto contenido de fibra es el chasis o módulo de vida en los autos eléctricos de alto rendimiento, donde su principal requerimiento además de la estructural es la absorción de impacto (figura 15).

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.



Figura 15. Módulo de vida en un auto BMW i 8.

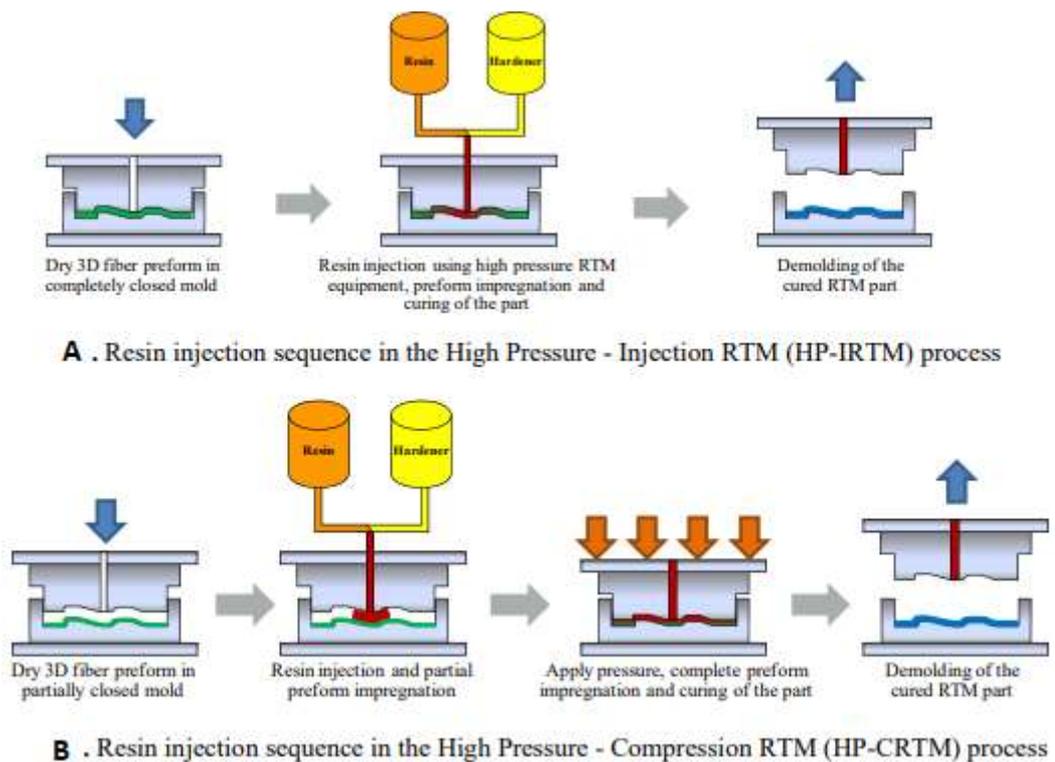


Figura 16. Comparativa esquemática entre los procesos de RTM de alta presión, A HP-IRTM y B HP-CRTM [26].

Dentro de las tecnologías de punta aplicadas a la producción de materiales compuestos en la industria automotriz se encuentra el sistema de

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

resinas DoraFORCE producido por la empresa DOW. Éste sistema tiene la ventaja de contar con tiempos de curado que van de los 30 a los 180 segundos, a lo que se le deben sumar de 15 a 60 segundos de tiempo de inyección en los moldes para RTM o bien sólo 30 segundos en el caso de compresión de refuerzos impregnados [27].

Estos sistemas tienen desventajas comunes como la dificultad al emplear resinas de alta viscosidad, donde elevar la temperatura para bajar la viscosidad no es una opción pues estos sistemas tienden a acelerar su curado, o el desplazamiento de las fibras durante la infusión por la alta presión de inyección.

En la industria se busca reducir los tiempos de producción para aumentar el rédito, para ello se propone generar un sistema fotopolimerizable con tiempos de curado en torno al minuto con temperaturas de molde del orden de los 80 °C o menores.

## 2 *Objetivos*

### 2.1 *Objetivos generales*

Desarrollar soluciones tecnológicas basadas en materiales compuestos fotopolimerizables, partiendo de la formulación de los sistemas químicos y llegando a la obtención de prototipos funcionales.

### 2.2 *Objetivos Específicos*

- Obtener formulaciones de resinas fotopolimerizables que permitan obtener un material compuesto reforzados con fibras de vidrio, con un grado de conversión y resistencia adecuado para su empleo en aplicaciones estructurales.
- Optimizar las formulaciones para obtener ciclos de curado menores a los dos minutos, empleando luz ultravioleta o visible, según la aplicación.
- Obtener laminados preimpregnados para emplearse en técnicas de moldeo por compresión. Desarrollar técnicas de moldeo por compresión que permitan fotopolimerizar los materiales compuestos.
- Diseñar y obtener tejidos tubulares de fibra de vidrio para su empleo en la fabricación de sistemas estables de inmovilización ósea.
- Diseñar y construir un sistema de iluminación para el curado *in situ* de las férulas.
- Realizar el estudio del plan de inversión para la fabricación de los productos desarrollados.

### 3 *Materiales y métodos*

#### 3.1 *Componentes*

En este trabajo se generaron dos sistemas fotopolimerizables, uno que absorbe luz azul de longitud de onda de 465 nm y el otro, luz UV. Para ello se utilizó una mezcla de resinas compuesta por la resina epoxi cicloalifática CE en combinación con una resina epoxi del tipo diglicidiléter de bisfenol A DGEBA. El sistema fotoiniciador que absorbe luz azul centrada en 470 nm estuvo comprendido por canforquinona y EDMAB como co-iniciador, junto con una sal de iodonio a partir de la cual se generan los cationes necesarios para la polimerización catiónica. Los sistemas polimerizables con luz UV contienen DMPA como agente iniciador y sal de iodonio como catión asociado a la reacción. Todas las especificaciones se muestran en la tabla 2 y las estructuras moleculares en la figura 17.

Para generar las férulas a partir de materiales compuestos se emplearon fibras de vidrio tipo E en formato de mecha continua (figura 18 A) como material de refuerzo en los sistemas polimerizables en el rango visible. Para los sistemas laminados preimpregnados fotopolimerizables con luz ultravioleta (UV), se empleó como refuerzo fibra de vidrio tipo E en formato tela bidireccional tipo tafeta (figura 18 B) de 0.028 gr/cm<sup>2</sup> (se empleó la ecuación 1 para caracterizar la fibra disponible peso por unidad de área).

Abreviatura	Nombre	Producido por
CE	3,4-epoxicicloexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato	Dow Chemical
DER 383	diglicidiléter de bisfenol A, DGEBA	Dow Chemical
Sal de iodonio	p- (octiloxifenil) feniliodoniohexafluoroantimonato	Gelest Inc.
DMPA	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona	Aldrich
CQ	canforquinona	Aldrich
EDMAB	ethyl-4-dimethylaminobenzoate	Aldrich

Tabla 2. Materiales empleados.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

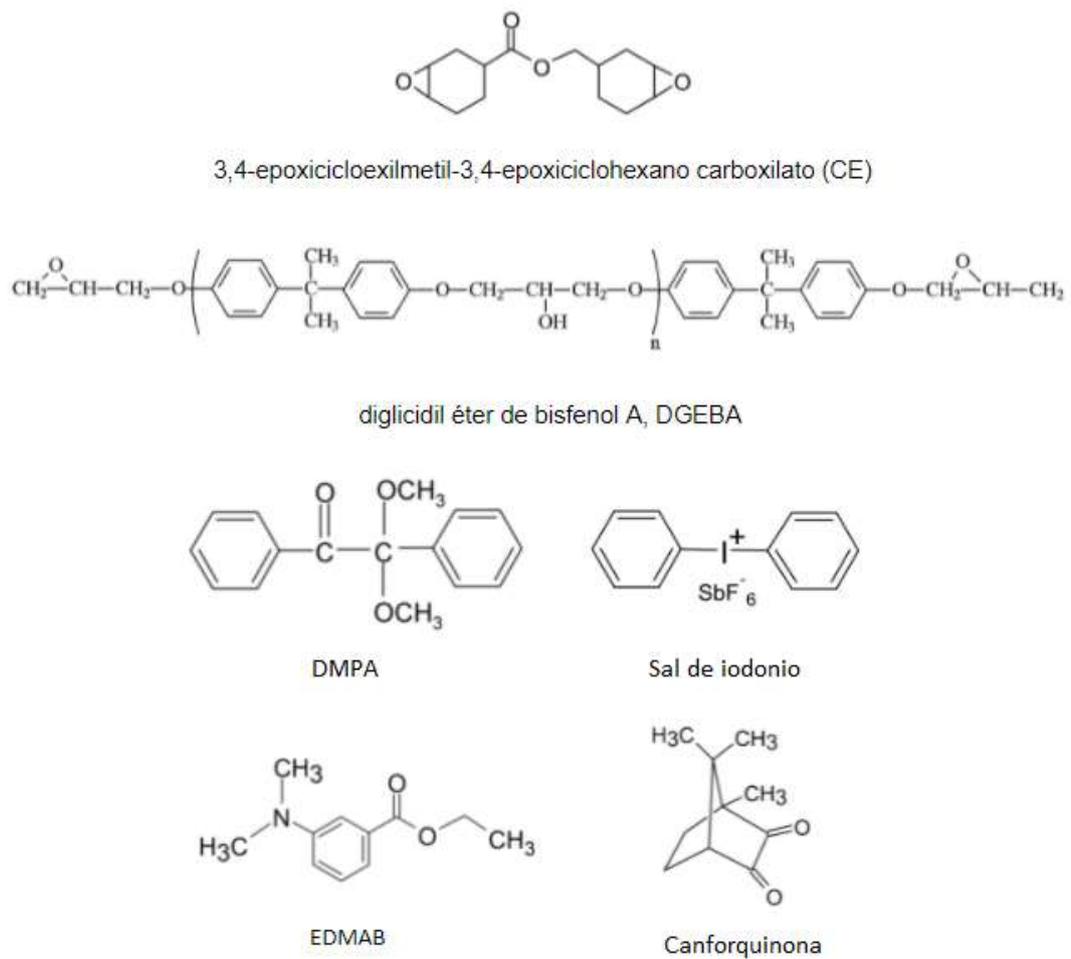


Figura 17. Estructuras moleculares de los monómeros y de los fotoiniciadores utilizados.

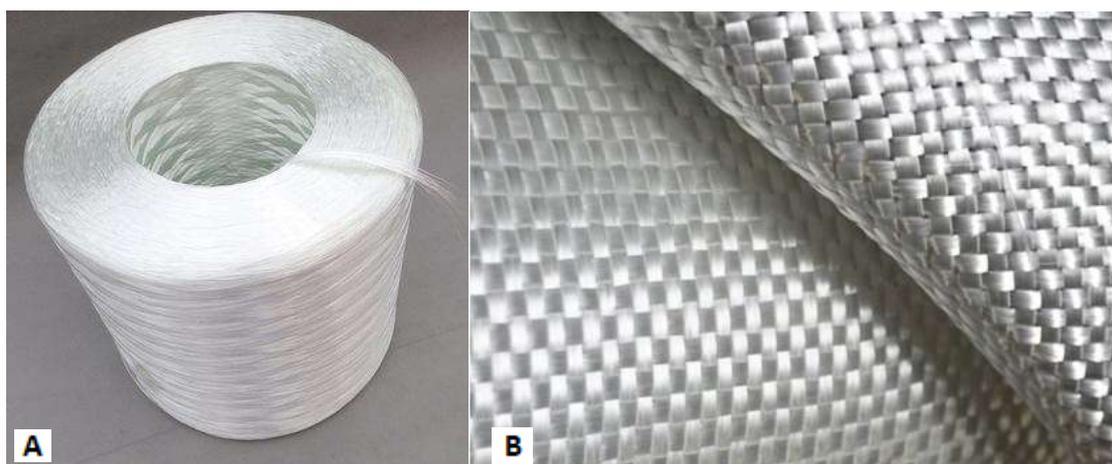


Figura 18. A bobina de mecha de fibra de vidrio y B tela de fibra de vidrio bidireccional tipo tafeta.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

$$\Phi = \frac{n * \xi}{\rho * t}$$

Ecuación 1. Determinación de la densidad por unidad de área de un trenzado de fibra.

Dónde:  $\Phi$  es la fracción de fibra,  $\xi$  es la densidad/cm<sup>2</sup>,  $\rho$  es la densidad del vidrio, n el número de capas y t el espesor.

Como fuente de radiación ultravioleta se utilizó una lámpara arco de vapor de mercurio de presión media de 400-watts.

Como fuente de radiación en el rango visible para longitud de onda azul centrada en 465 nm se emplearon LED de 5W y 3.3-3.6V.

### *3.2 Técnicas experimentales*

#### Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier:

Se obtuvieron espectros en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 adquiridos en el modo ATR (Attenuated Total Reflectance). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, con 32 barridos y 4 cm<sup>-1</sup> de resolución.

#### Espectroscopía UV-visible:

Los espectros de absorción de las resinas con DMPA y de los diferentes vidrios utilizados como moldes se midieron en un espectrofotómetro Agilent 8453 en el rango de longitud de onda de 200-1100 nm. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (20 °C) bajo atmósfera de aire.

#### Medición de la viscosidad de las resinas:

Los experimentos reológicos se realizaron con un reómetro Anton Paar (modelo Physica MCR 301) provisto de una cámara de control de temperatura CTD 600. Todos los experimentos se realizaron en el rango de

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

20 a 100 °C a una velocidad de calentamiento de 0,05 °C /s. La configuración que se utilizó en los ensayos es una geometría de platos paralelos (diámetro  $D = 25$  mm, gap  $H \approx 1$  mm. Los ensayos se realizaron a una frecuencia de  $1,31 \text{ s}^{-1}$ .

Ensayo de colapso:  
Ensayo de compresión hasta la rotura bajo norma ASTM D 2412-02 *Determination of external loading characteristics of plastic pipe by parallel plates loading*, empleando el D 695 *test method for compressive properties of rigid plastics*, el cual determina la velocidad en  $12.5 \pm 0.5$  mm/min.

Análisis Mecánico Diferencial:  
El análisis mecánico diferencial también conocido como DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) se realizó con un DMA Q800 V21.2 Build 88 producido por TA *company* con un barrido desde los 20 °C hasta los 200 °C a una velocidad de 10 °C/min.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

## *4. Desarrollo de férulas fotopolimerizables por radiación en el rango visible*

### *4.1 Desarrollo de la resina fotocurable en el rango visible*

El sistema de resinas para la matriz del material compuesto tenía como requerimientos ser fotopolimerizable con un tiempo de curado menor al minuto y contar con una viscosidad alta a temperatura ambiente, para evitar el escurrimiento de la resina previo a la etapa de curado. Contando con las resinas epoxi CE y DGBA, ambas de distinta viscosidad, se optó por realizar muestras de diversas proporciones, junto con el sistema fotoiniciador en dos sistemas. El sistema fotoiniciador utilizado en el rango visible estuvo formado por la canforquinona junto la sal de yododio y la amina terciaria EDMAB como agente reductor.

Para el estudio de los sistemas se variaron tanto las proporciones de CE y DGBA buscando optimizar las propiedades reológicas con una aceptable reactividad. También se variaron las concentraciones de los componentes responsables de la iniciación para optimizar la reactividad de los sistemas.

El objetivo es comprender el comportamiento de los sistemas fotopolimerizables a fin de poder formular las resinas para cumplir las especificaciones y limitaciones de las distintas aplicaciones. Los ensayos realizados fueron exploratorios, con el objetivo de encontrar los límites de aplicabilidad de los materiales estudiados. Los sistemas de base están compuestos por dos resinas de tipo epoxi, una de base aromática (DGEBA) y otra cicloalifática (CE). La ventaja de los sistemas epoxi frente a otros empleados en fotopolimerización como los metacrilatos, es que estos no se inhiben en presencia de oxígeno, por lo pueden emplearse en procesos en los que el curado se realiza fuera de un molde cerrado. Las distintas formulaciones se observan en la tabla 3.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Muestra	Resina/s	CQ %p/p	EDMAB %p/p	IODONIO %p/p
CE100-1	CE	1	1	2
CE100-2	CE	0,5	0,5	1
CE100-3	CE	0,25	0,5	1
CE0-1	DGBA	1	1	2
CE30-1	30 CE-70 DGBA	1	1	2
CE30-2	30 CE-70 DGBA	0,5	0,5	1
CE50-1	50 CE-50 DGBA	1	1	2
CE50-2	50 CE-50 DGBA	0,5	0,5	1
CE50-3	50 CE-50 DGBA	0,25	0,5	1
CE70-1	70 CE-30 DGBA	1	1	2
CE70-2	70 CE-30 DGBA	0,5	0,5	1

Tabla 3. Muestras del sistema polimerizable en el rango visible.

Un primer ensayo consistió en fabricar pastillas de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor, e irradiarlas (figura 19) para luego evaluar de manera cualitativa si durante la polimerización se alcanza o no la gelación, o si se produce la degradación de la matriz. Las muestras se armaron empleando una base de vidrio con un molde de caucho troquelado de 2 mm de espesor, fijada con un adhesivo y como agente desmoldante se le aplicó grasa de litio.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Se utilizaron dos lámparas LED de diferente espectro de emisión en la región de luz visible. La fuente de luz LED azul centrada en 465 nm fue de 5 W de potencia.

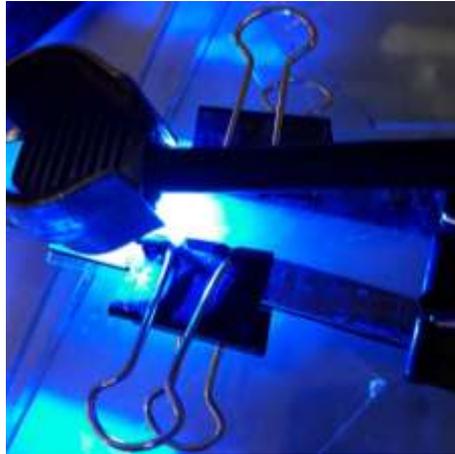


Figura 19. Ensayo de reactividad de una muestra de resina polimerizable en el rango visible, luz azul.

Se variaron los tiempos y las concentraciones de los fotoiniciadores. El análisis del comportamiento de las muestras arrojó ciertos resultados preliminares. La resina pura DGBA con la incorporación de CQ-EDMAB-sal de iodonio como sistema iniciador no polimeriza fotoquímicamente. Por otro lado, la resina CE pura con la incorporación del sistema fotoiniciador CQ-EDMAB-sal de iodonio, mostraron características de degradación cuando se polimeriza bajo aire (figura 20). En algunas aplicaciones la viscosidad es una variable de gran importancia para el control del procesamiento. Las aplicaciones que emplean tejidos preimpregnados requieren valores altos de viscosidad, mientras que aquellas en que la impregnación de las fibras se realiza por infusión o flujo de la resina, es necesario contar sistemas poco viscosos. Por lo tanto, la estrategia fue la de realizar mezclas de los dos sistemas (CE y DGEBA), y regular la viscosidad modificando la proporción entre ambos. Emplear menos cantidad de CE implica también una gran reducción de costos, ya que su costo es hasta 30 veces mayor que la DGEBA.



Figura 20. Muestra CE100-1, en la misma se observa un color caramelo oscuro.

De las muestras obtenidas en forma de pastillas se analizó el grado de conversión de forma visual (tabla 4), pues las muestras con un grado bajo o nulo de polimerización no retienen la forma luego del desmolde, las de un grado bajo de conversión tienen una consistencia gomosa y adhesiva (figura 21 A), las muestras curadas retienen la forma luego del desmolde y no presentan adhesión alguna (figura 21 B). Algunas muestras mostraron características de degradación como liberación de humo, coloración caramelo oscuro y fisuras esto se debe a que al ser una reacción en masa es exotérmica, el aire no disipa el calor de reacción lo que hace que la muestra comience a degradarse [28]. Cuando comienza el proceso de degradación se genera un color marrón que hace que la luz no penetre en las capas más profundas como se aprecia en la figura 21 C, también puede generar fisuras (figura 21 D). En base al color se eligieron aquellas que no se quemaron. Sin embargo, para hacer que la luz penetre en las capas más profundas lo que se hizo fue bajar la concentración del sistema fotoiniciador.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

CE (%)	observación
CE100-1	marrón oscuro y liberación de humo
CE100-2	fisuras, polimeriza totalmente
CE100-3	libera humo, polimeriza totalmente
CE0-1	no polimeriza
CE50-1	se quema un poco
CE50-2	libera humo, polimeriza totalmente
CE50-3	no polimeriza
CE70-1	polimeriza totalmente
CE70-2	polimeriza totalmente
CE30-1	polimeriza parcialmente
CE30-2	gela pero no termina de polimerizar

Tabla 4. Observaciones de las pastillas obtenidas de las distintas composiciones, todas irradiadas durante 60 segundos con luz azul.

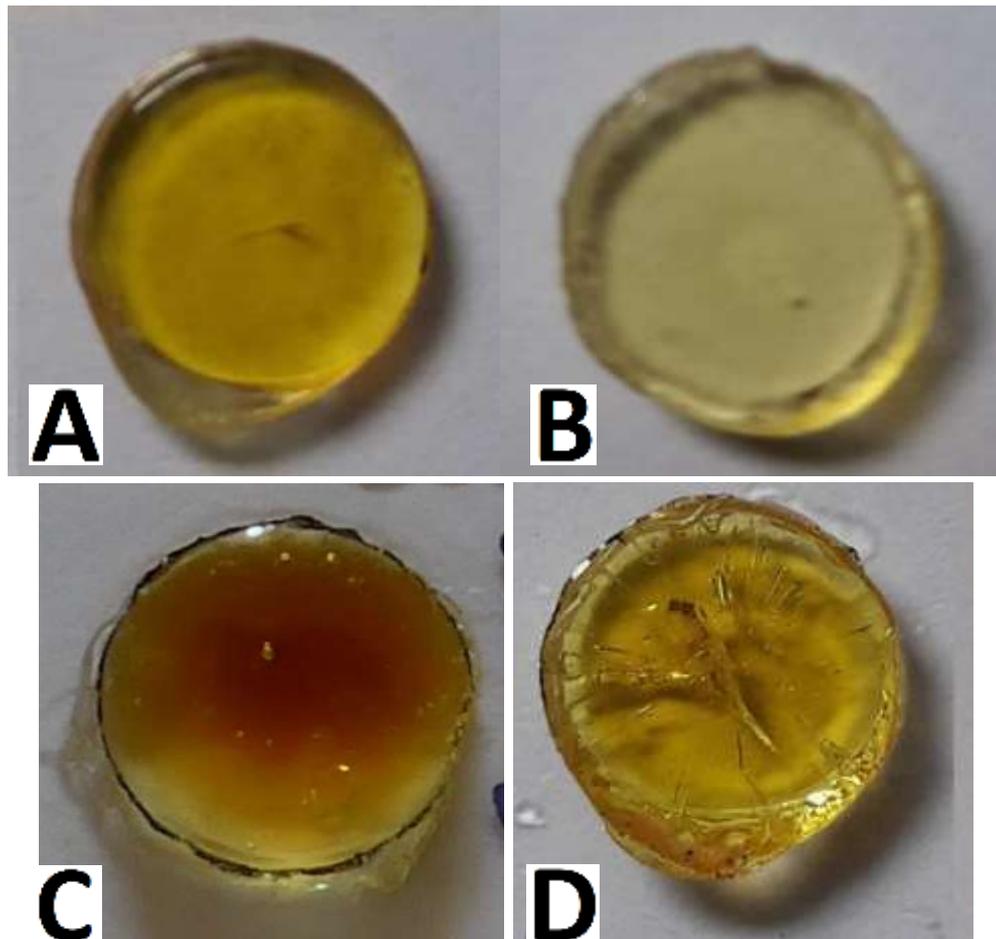


Figura 21. Pastillas de resina polimerizada en distintos grados de polimerización, coloración y fisuras. A) Grado bajo de polimerización, consistencia gomosa y adhesiva. B) Curado óptimo, baja coloración. C) Coloración caramelo, D) fisuras ambas consecuencias de la autoaceleración.

Se dejaron como candidatas las mezclas que pueden ser adecuadas por diferentes razones:

CE-70/DGBA-30: si bien es una mezcla de viscosidad baja, es atractiva por su reactividad.

CE-50/DGBA-50: tiene una buena viscosidad y un grado de polimerización aceptable. A partir de ellas se variaron las concentraciones de fotoiniciadores y se llegó a la conclusión de que si bien el sistema CE50-2 cumple con los requerimientos de reactividad para una irradiación de un minuto, es el sistema CE50-1 aquel que tiene una mayor reactividad y lo convierte en el mejor candidato pues posteriormente tendrá que incorporar fibras de refuerzo.

#### 4.2 Ensayos sobre mechas de fibra de vidrio.

La incorporación de fibra de vidrio al sistema de resina seleccionado como candidato, implica variaciones respecto al sistema de resina pura. Las razones son que la fibra de vidrio actúa como sumidero del calor de reacción y además puede afectar el grado de penetración de la luz.

Las muestras para los sistemas polimerizables en el rango visible, se hicieron sobre tramos de mecha de fibra de vidrio tipo E curados con luz led azul de 5W a una distancia de 0.5cm. El objetivo fue corroborar el curado de las mismas (figura 22), es decir, que retengan la forma y que no se quemaran. Se observó un grado aceptable de curado para el sistema CE50-1 y ningún indicio de autoaceleración, las muestras tenían un color claro y uniforme y no mostraba fisuras de ningún tipo, comportamiento que sí se observó en sistemas que empleaban la resina CE puro, donde se observó coloración no uniforme (figura 23).



Figura 22. Muestra de mecha de fibra de vidrio impregnada con resina polimerizable en el rango visible.



Figura 23. Muestra de mecha de fibra de vidrio impregnada con resina polimerizable en el rango visible con coloración no uniforme.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

### 4.3 Ejemplo de aplicación

#### 4.3.1 Desarrollo de técnica de procesamiento de férulas fotopolimerizables

Las mechas de fibra de vidrio, sin impregnar, fueron trenzadas a mano (figura 24). El trenzado abierto en forma tubular permite que al ceñirlo se adapte al elemento que se desee (figuras 25 A y B). Este trenzado tiene la posibilidad de adaptar maquinaria ya existente para una producción de nivel industrial. En la figura 26 se presenta un esquema del uso del stent, el cual es un trenzado similar al desarrollado.

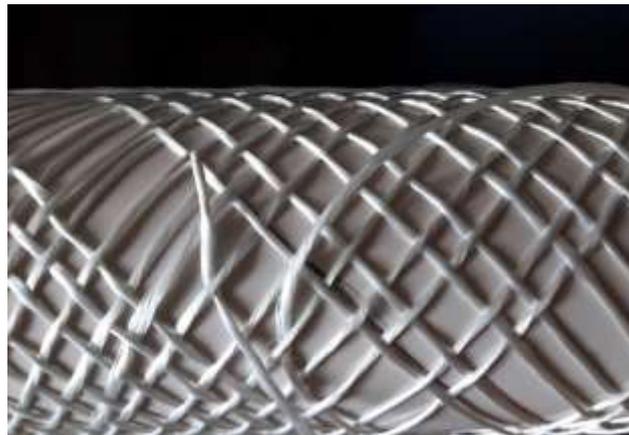


Figura 24. Trenzado artesanal tubular de las muestras.

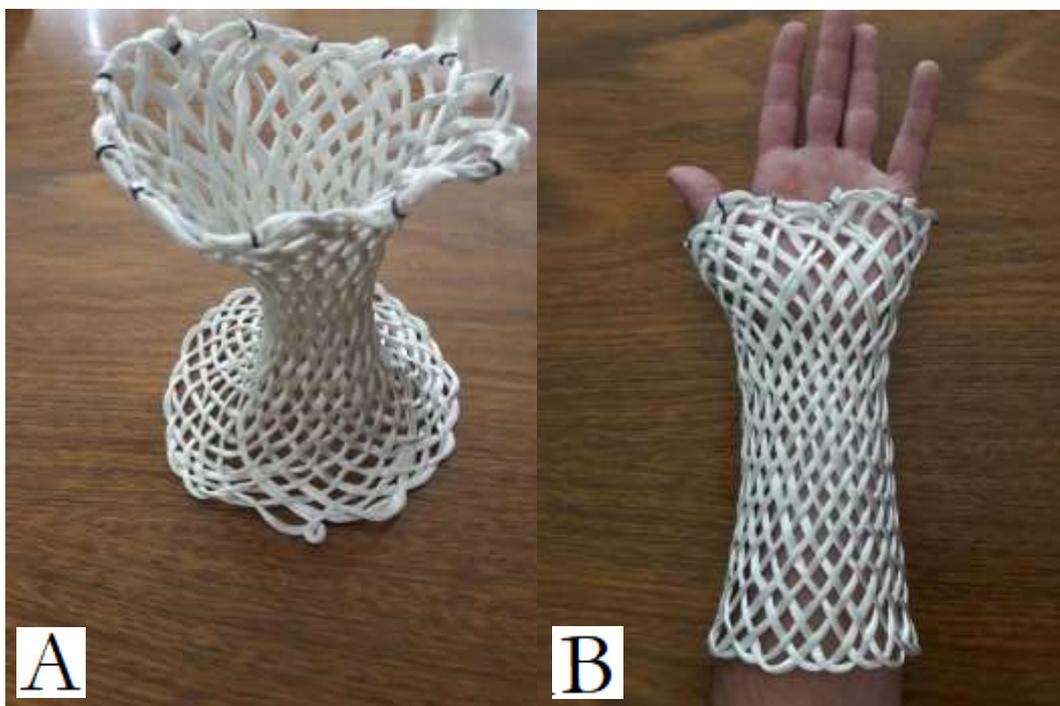


Figura 25. A) Ejemplificación de la capacidad de ajuste del trenzado tubular B) Aplicación de la trenza tubular en un brazo.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

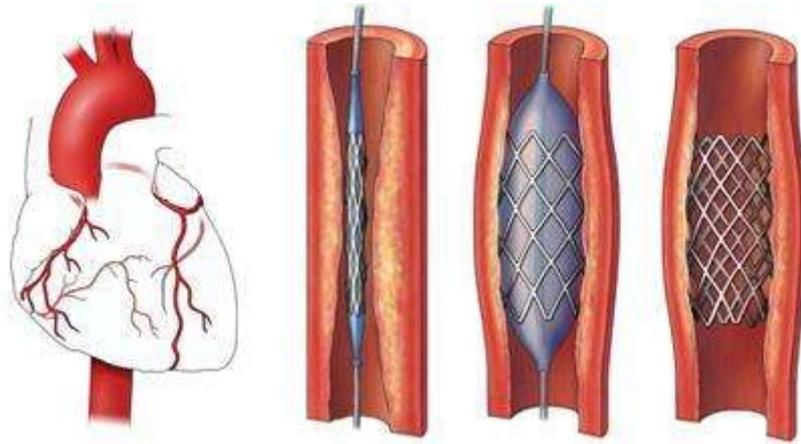


Figura 26. Funcionamiento de un stent.

Las resinas fotopolimerizables sólo curan ante la aplicación de luz de una cierta longitud de onda, lo que permite calentarlas para así bajar su viscosidad y facilitar el proceso de impregnación de las fibras. Posteriormente fueron impregnadas con resina mediante inmersión y a algunas muestras se les quitó el excedente de resina, figura 27.

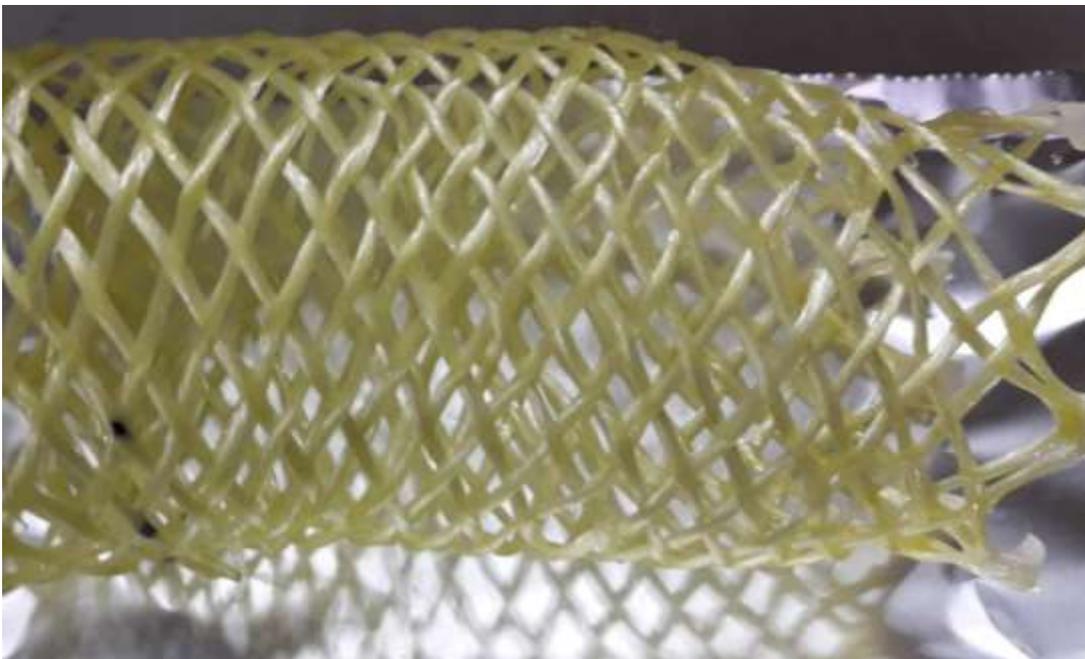


Figura 27. Trenzado tubular impregnado con resina precalentada para bajar su viscosidad.

Método de curado:

Para obtener un material con un curado homogéneo, se optó por emplear una lámpara que cubra toda la superficie a polimerizar, de esta forma se garantiza un curado uniforme. La lámpara consiste en un armazón de acero inoxidable con brazos independientes ajustables. Tanto el circuito como la fuente de poder fueron diseñados empleando la ley de ohm, para el uso de 25 LED de 5W y 3.3-3.6V, en una disposición de 9 ramas en paralelo de las cuales, 7 son con tres leds en serie con su resistencia de carga de 1 ohm de 2W, y las restantes, dos con dos leds en serie y su correspondiente resistencia de carga de 3.5 ohm y 10W (figura 28 circuito). Se empleó una fuente de alimentación de 12 Volts y 29 Ampere de la marca Mileniumled. La particularidad de esta fuente es su elevado amperaje, el cual es necesario para proveer los watts consumidos por los leds.

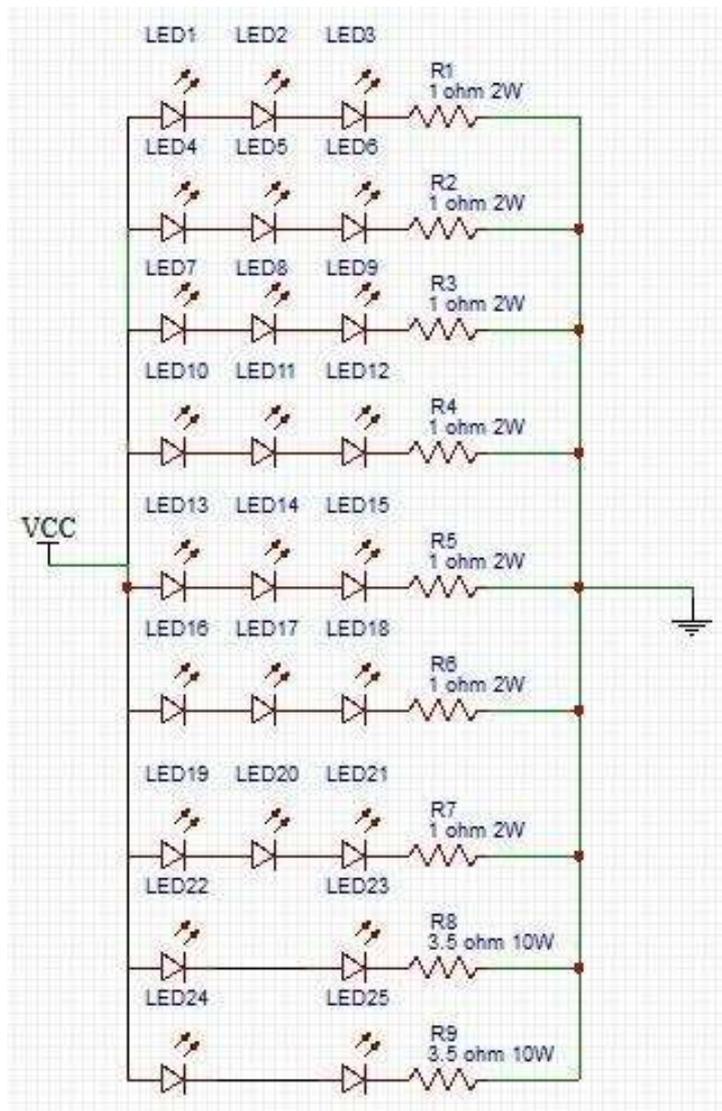


Figura 28. Circuito esquemático de la lámpara de 25 leds.



Figura 29. Lámpara en funcionamiento.

#### *4.3.2 Obtención y caracterización de componentes*

Para poder realizar la inmovilización mediante una férula se desarrolló un brazo modelo en caucho de silicona por su flexibilidad. Para ello, se moldeó un brazo humano en flexión similar a la posición de ferulización. Se le aplicó yeso tipo taller y se le incorporó sal para que la misma funcione de centros de cristalización y que acelere el fraguado, sobre un encajonado en dos etapas. En la primera etapa se realizó la parte inferior del molde hasta el plano de crujía (figura 30), manteniendo en posición hasta el fraguado del yeso. Posteriormente se retiró el brazo y se aplicó desmoldante en las zonas de contacto entre las capas superior e inferior, (figura 31). En la parte superior se colocaron unos elementos cilíndricos que luego obrarían de canales de colada (figura 32). Una vez obtenido el molde se introdujeron tubos de polietileno expandido como material de relleno (figura 33), se llenó con la mezcla del caucho de silicona y catalizador. Para acelerar el proceso de curado se introdujo en horno a una temperatura próxima a los 100°C para finalmente desmoldarlo (figuras 34 y 35).

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.



Figura 30. Elaboración de la cara inferior del molde empleando un brazo como modelo directo.



Figura 31. Aplicación de desmoldante.



Figura 32. Canales de ventilación.



Figura 33. Incorporación de polietileno expandido como material de relleno.



Figura 34. Desmolde luego del curado del caucho de silicona.



Figura 35. Producto final.



Figura 36. Ajuste del trenzado tubular sobre el brazo de silicona.

Para demostrar la funcionalidad del sistema se montó el trenzado impregnado sobre el brazo de caucho de silicona. En él se puede apreciar cómo ajusta fielmente a la fisonomía del miembro (figura 36), la facilidad para ser iluminado de forma homogénea y en última instancia su rigidez luego del curado (video).



Figura 37. Iluminación con luz azul para lograr el curado homogéneo de la pieza.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

video ilustrativo del proceso de colocación y curado de la férula:

<https://www.youtube.com/watch?v=Q0NSXdFOCN8&feature=youtu.be>

#### 4.3.3 *Análisis de muestras*

Para poder definir y comparar las propiedades del sistema propuesto se optó por realizar ensayos de compresión bajo la norma ASTM D 2412-02, dentro de la cual en el apartado 6 indica seguir el método D 695, el cual establece la velocidad del disco de compresión. Para ello, se realizaron diferentes muestras de tejido que se diferencian en la cantidad y disposición de fibras (figura 38, tabla 5). Las mismas fueron impregnadas manualmente con la resina de composición CE50-1. Tanto los sistemas que tenían exceso de resina como aquellos que fueron escurridos, se curaron sobre un molde cilíndrico y se les aplicó un minuto de luz azul con la lámpara antes descrita (figura 39).



Figura 38. (A) Trenzado simple una mecha, (B) trenzado simple doble mecha, (C) trenzado simple triple mecha, (D) trenzado doble mecha simple.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

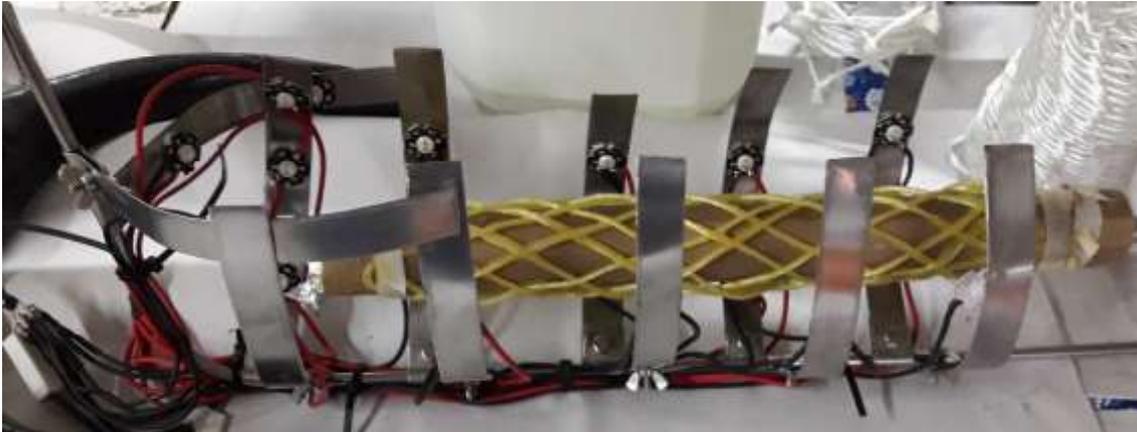


Figura 39. Curado de muestras.

Referencia figura 28	Muestra	Trenzado	Cantidad de mechas por hilos	Escurrecido	Peso en gr
A	1	doble	1	si	19,43
	2			si	19,13
	3			no	23,54
	4			no	24,11
B	5	simple	1	no	11,98
	6			no	12,88
C	7	simple	2	no	21,65
	8			no	21,85
D	9	simple	3	no	30,36
	10			no	31,04

Tabla 5. Muestras de trenzados para ensayo de compresión.

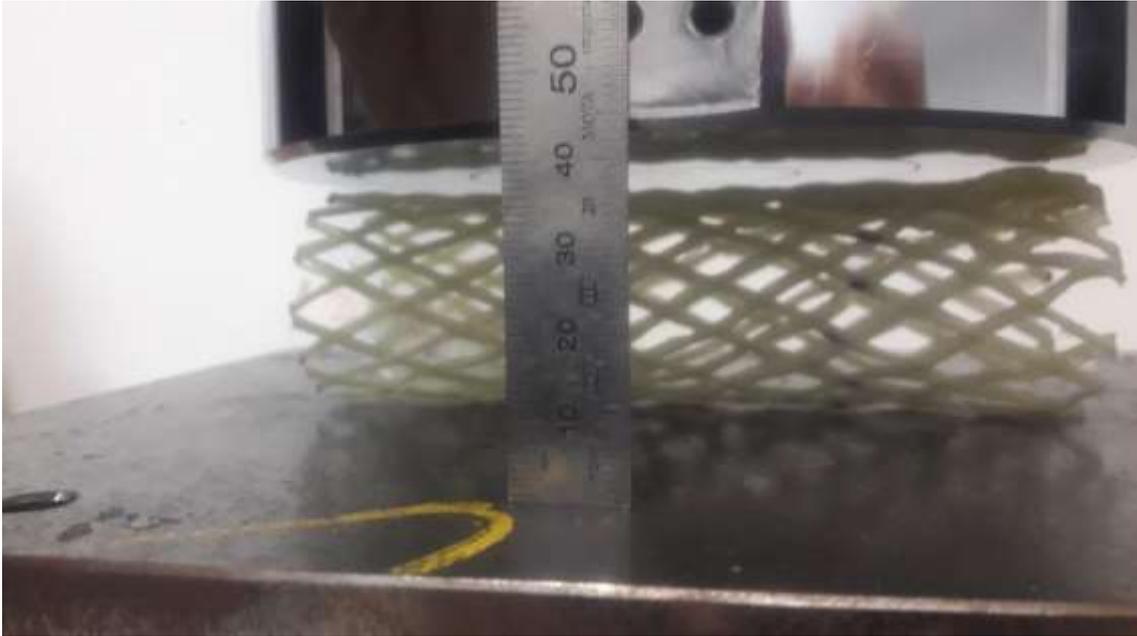


Figura 40. Análisis muestras de la figura 38 mediante compresión a velocidad de ensayo 12.5mm/min.

Los resultados de los ensayos de compresión se pueden observar en la figura 41. En los mismos se notan caídas abruptas las cuales se deben a la rotura de los puntos de contacto entre las fibras en las distintas direcciones. Estos cruces son de 8 para las muestras A, 4 para las B, y 3 para las restantes C y D, es por ello que las muestras de trenzado doble muestran un comportamiento más lineal que las simples. En la tabla 6 se presentan los valores máximos de carga de compresión extraídos de los correspondientes gráficos.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Referencia figura 28	Muestra	Máximo Carga de compresión	Extensión por compresión al Máximo Carga de compresión	Rango de deformación elástica
		(N)	(mm)	(mm)
A	1	83.81	19.60	20
	2	146.50	22.02	23
	3	268.96	16.54	19
	4	332.32	14.83	8
B	5	470.18	12.92	11
	6	376.77	13.17	12
C	7	484.92	24.92	24
	8	413.49	26.15	26
D	9	309.21	27.67	26
	10	355.59	27.23	27

Tabla 6. Valores extraídos de los ensayos de compresión de los tubos trenzados de material compuesto.

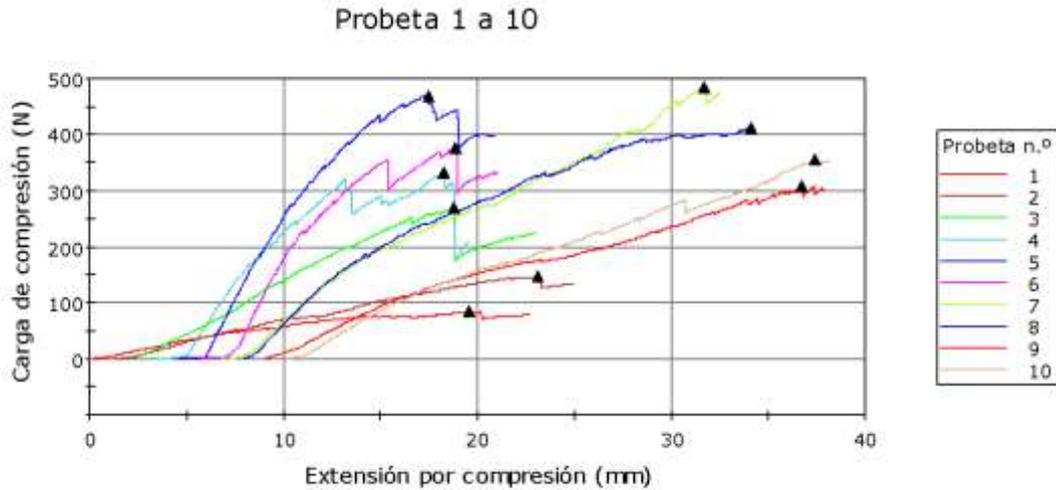


Figura 41. Resultados de los ensayos de compresión de los tubos trenzados de material compuesto.

#### Ensayo sobre probetas de yeso compuesto:

Para tener una referencia comparativa se optó por ensayar unas muestras equivalentes a las férulas de yeso, las cuales son un material compuesto, con una matriz de yeso y refuerzo de gasa de algodón. Con ello se busca generar información sobre la técnica más usada y sobre la cual no se tienen datos, pues se trata de una técnica histórica donde los manuales empleados por los profesionales no establecen un número fijo de capas ni una dureza mínima aceptable, sino que queda a cargo del profesional, de su experiencia y del tipo de paciente [29,30,31,32 y 33]. Se generaron tres tipos de muestras cilíndricas con el sistema de vendas y yeso comercial. Las mismas consisten en paquetes de vendas con yeso las cuales se introducen en agua para iniciar el fraguado para su posterior aplicación. En el portal de enfermería práctica [34] se recomiendan de 12 a 18 capas para los adultos y de 6 a 8 para niños, por lo cual se decidió generar muestras de 1 capa como referencia, 8 y 13. En la figura 42 se puede apreciar la muestra durante el ensayo de compresión.



Figura 42. Ensayo de compresión de las muestras de yeso y venda de algodón.

Número de probeta	Cde capas	Máximo Carga de compresión	Extensión por compresión al Máximo Carga de compresión	rango de deformación elástica
		(N)	(mm)	(mm)
1	1	15.37	16.17	-
2	8	207.06	16.50	0,5
3	8	332.21	13.19	0,75
4	8	466.18	14.59	1,25
5	13	478.89	12.59	0,75
6	13	907.98	10.96	1
7	13	947.19	10.73	0,5

Tabla 7. Valores extraídos de los ensayos de compresión de los tubos de yeso y venda de algodón.

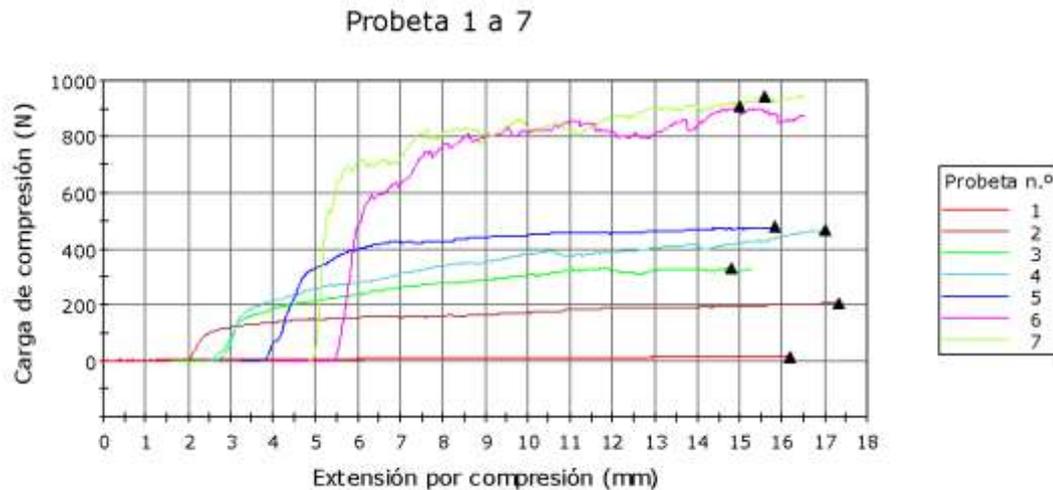


Figura 43. Resultados de los ensayos de compresión de las muestras de yeso y venda de algodón.

Un primer análisis arroja que los sistemas pediátricos (8 capas) deberían cumplir con una carga de compresión entre los 200 y los 450 N con deformaciones en el orden del milímetro. Los sistemas de material compuesto fotopolimerizable si bien están en el rango de las cargas de compresión, no cumplirían el requerimiento de deformación pues es diez veces mayor. Para el caso de los adultos deberían cumplir con cargas de compresión entre los 500 y 1000 N y deformaciones en el orden del milímetro. Los sistemas propuestos deben mejorar el sistema de trenzado para lograr mayores resistencias a la compresión e incorporar más material para así alcanzar al menos los requerimientos a la compresión.

#### 4.3.4 Análisis de viabilidad económica

Para definir los costos es preciso definir el mercado objetivo, el cual se estimó como el 0.6% de los pacientes pediátricos de fractura. El número se eligió tras aplicar un criterio conservativo y entender que para los primeros años el porcentaje de mercado que puede estar interesado es muy bajo y se optó por tomar solo los pediátricos, por tener menores requerimientos de rigidez. Aquellos en edad de 0-14 años representan el 24,44% (hombres 5.629.188 /mujeres 5.294.723) de la población argentina, válido al 27 de septiembre de 2020. De dicha población su probabilidad de sufrir una fractura de hueso a lo largo del periodo de crecimiento es de un 42 por ciento

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

para los niños y de un 27 por ciento para las niñas. Se estima al 2020 que en argentina se tiene una población pediátrica de 0 a 14 años de 16.731.946 [35], lo que a su vez nos da un total estimado de 6.174.775 fracturas pediátricas anuales en el país. Esto implica una demanda aproximada de 3100 férulas pediátricas fotopolimerizables al mes.

Por otro lado, el peso de una férula de un adulto es de aproximadamente 100 gramos y se estima la de una pediátrica en aproximados 50 gramos.

Para la producción de la red tubular es necesaria una maquinaria específica tejedora, actualmente empleada para la producción de sogas con alma (figura 44). Estas son trenzas que recubren un centro de fibras lineales. Dicha máquina requiere de modificaciones, pues operará con un trenzado abierto. Esto es para permitir que los puntos de cruce funcionen de bisagra ajustando así a la fisionomía de la extremidad. El funcionamiento es inverso al del stent donde el mismo se expande para empujar las paredes de la vena o arteria en este caso se contra amoldándose.



Figura 44. Máquina trenzadora.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

### Costo maquinaria:

Trenzadora: *USD* 60000 valor de venta en china con sus respectivas modificaciones, más 70% en concepto de costos de transporte y aduana, un total de *USD* 10200.

Alquiler galpón 6000 *USD/año*.

El precio de la resina es de 195.3 \$/kg y el de la mecha de fibra de vidrio 5 \$/kg, el costo de la materia prima asumiendo 50 % en peso es de 100.15 \$/kg.

Para estimar la inversión directa se definieron los siguientes factores:

Proceso de sólidos  $f_1=0.07$ ; instrumentación, control parcialmente automatizado  $f_2=0.05$ ; edificio de fabricación, construcción cerrada  $f_3=0.8$ ; plantas de servicio, escasa adición a las existentes  $f_4= 0.025$ ; conexión entre unidades, entre las unidades de servicio  $f_5= 0.025$ .

Inversión directa:  $IE(1+\sum f_i)= 10200 \times 1.97= 20094$

Para estimar la inversión indirecta se definieron los siguientes factores:

Ingeniería y construcción, ingeniería compleja  $f_{I1}=0.425$ ; factores de tamaño, unidad experimental  $f_{I2}=0.35$ ; contingencias, procesos exploratorios  $f_{I3}= 0.5$ .

Factor de inversión indirecta:  $f_I=\sum f_{Ii} + 1= 2.275$

Inversión fija =  $IE (1+\sum f_i)f_I = 45713.85$

Estimación de los costos de producción:

Costos de materia prima por férula:

Costo de envases: El envasado puede ser en dos opciones, paquetes individuales con mallados estirables hasta medio metro, para un diámetro de brazo pediátrico medio, o bien en rollos de 1kg que rinden mínimamente 20 ferulas, los cuales se cortan en función de la longitud requerida. El segundo método es más eficiente y económico por tener menos desperdicio y sobre éste es que se plantean los costos siendo los mismos de *USD* 0.4 por bolsa, las mismas deben ser metalizadas o bien deben impedir todo paso de luz para evitar que la resina polimerize. Tendrán una vida útil de un año y es recomendable almacenar en un lugar refrigerado.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Costos de mano de obra: dos obreros 8 horas diarias 5 días semanales con sueldos de *USD* 800 mensuales cada uno, incluidas cargas sociales. 19200 *USD/año*.

Costo supervisión: 11700 *USD/año*

Costo servicios bajos próximos a los 1800 *USD/año*

Costos de mantenimiento: 10% IF = 4571.38 *USD/año*

Costos de suministros: 0.5% IF = 288.5 *USD/año*

Costos de laboratorio: 20% de MO = 4160 *USD/año*

Costo de regalías y patentes: no aplica, patente libre.

$Cvu = 100.15 + 0.4 + 10.32 + 6.29 + 0.97 + 2.46 + 0.155 + 2.24 = 122.99$

Costos fijos:

Costos de inversión, costo de depreciación, depreciando por línea recta asumiendo un valor residual igual al 10% de la inversión fija y una vida de proyecto de 5 años:  $D = 82288.5$ .

Costos de impuestos 2%IF = 914.3

Costos de seguros 1%IF= 457.1

Costos de financiación, no corresponde pues se asume que el proyecto se realiza con capital propio.

Costos de ventas y distribución 5% de ventas totales = 23250\$

Costo de administración y dirección 40% MO = 7680\$

Costo de investigación y desarrollo 5% ing por ventas totales = 23250\$

CF sin dep 61551.4

La tasa impositiva es 35%, la tasa de rentabilidad mínima aceptable es 25% y el estándar financiero es 12%.

precio de venta 175 \$/kg

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

TIR=	33%
vp=	12.128,96 \$
tiempo de repago FC ctes	1,59 < (vida/2)

Luego el proyecto a 5 años, con un precio de venta de 175 \$/kg es rentable pues su TIR es mayor a la TRMA (25%), su valor presente es positivo y el tiempo de repago es menor a la mitad de la vida del proyecto.

## *5. Desarrollo de preimpregnados fotopolimerizados por radiación UV*

### *5.1 Desarrollo de la resina fotocurable en el rango ultravioleta*

Para los sistemas de fabricación basados en laminados preimpregnados, se decidieron emplear fotoiniciadores que absorben en el rango UV. La elección de este sistema de iluminación se basa en que la producción de los *prepregs* es un proceso que lleva cierto tiempo de trabajo, en el cual por la propia iluminación del lugar de trabajo las resinas fotopolimerizables pueden empezar a reaccionar. Como los *prepregs* no se emplean inmediatamente es importante que se mantengan inalterados durante el almacenamiento ya que deben ser irradiados y reaccionar en el momento de posterior al moldeo. El sistema fotoiniciador CQ-EDMAB-Iodonio es sensible a la luz azul de longitud de onda 465 nm. Por otro lado, el espectro de emisión de las luminarias utilizadas más frecuentemente en ambientes de laboratorio es muy parecida a este último y contienen también un importante componente de emisión en el azul. Por esta razón se eligió un sistema fotoiniciador que absorbe el ultravioleta, asegurando así la no reactividad del sistema durante la manipulación al preparar los *prepregs*.

El sistema fotoiniciador utilizado para la fotopolimerización en el rango UV consistió en una combinación de la sal  $\text{Ph}_2\text{ISbF}_6$  y DMPA. En principio se estudió una relación óptima entre la sal y el DMPA sobre la resina pura (tabla 8, 1-CE100 y 2-CE100) para posteriormente buscar un sistema óptimo modificando su viscosidad con la incorporación DGBA al sistema. En todos los sistemas de viscosidad modificada, se observaron buenos resultados cuando se polimeriza la resina en presencia de aire.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Muestra	Resina/s	DMPA %p/p	IODONIO %p/p
1-CE100	CE	1	2
2-CE100	CE	0.5	2
1-CE50	50 CE-50 DGBA	1	2
2-CE50	50 CE-50 DGBA	0.5	2
1-CE30	30 CE-70 DGBA	1	2
2-CE30	30 CE-70 DGBA	0.5	2

Tabla 8. Muestras del sistema polimerizable en el rango ultravioleta.

### 5.2 Obtención de placas

Para la elaboración de los preimpregnados se cortaron rectángulos de 10 cm de lado de tela de fibra de vidrio tipo E en formato tela bidireccional tipo tafeta y se los impregnó manualmente con los distintos sistemas de resinas mediante el uso de rodillos. Las láminas se apilaron hasta completar 12 capas, sobre una placa de aluminio recubierto de teflón como elemento antiadherente.

Como el sistema requiere de la radiación directa de la luz ultravioleta al preimpregnado en la condición de amoldado, es decir bajo una compresión que garantice tanto la reproducción del molde como la eliminación de la resina excedente. Para lograr esto es necesario que al menos una de las caras del molde sea transparente, o bien que permita el paso de la radiación ultravioleta.

Se emplearon vidrios con diferentes espesores. La fotopolimerización a temperatura ambiente se pudo realizar satisfactoriamente cuando se utilizaron vidrios de 3 y 10 mm de espesor. Con el objetivo de evaluar la posibilidad de emplear mayores presiones de compactación (que maximizan el contenido de fibra en el compuesto) se elevó el espesor del vidrio a 2 cm, utilizando un vidrio templado. Bajo las mismas condiciones de fotopolimerización que las utilizadas anteriormente a temperatura ambiente, el sistema no polimerizó. Los vidrios utilizados se caracterizaron mediante espectroscopía UV-visible para evaluar si la absorbancia de los mismos

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

interfiere en el proceso de polimerización. La Figura 45, muestra que los vidrios empiezan a absorber radiación en el rango ultravioleta a partir de 325-350 nm dependiendo del espesor. También se analizó si los vidrios absorben en el rango de la DMPA, pues si esto ocurriera el sistema no polimerizaría. De las figuras 46 y 47 se puede concluir que los vidrios no absorben en el rango en el cual lo hace DMPA el cual inicia en los 300 nm.

Esta diferencia de comportamiento puede atribuirse a las diferentes temperaturas que se alcanzan al emplear vidrios de distintos espesores. Un vidrio más grueso actúa como sumidero del calor liberado durante la reacción, haciendo que el laminado no incremente su temperatura mientras es iluminado. Por otro lado, los vidrios más finos permiten que el calor de la reacción permanezca en el laminado, elevando su temperatura.

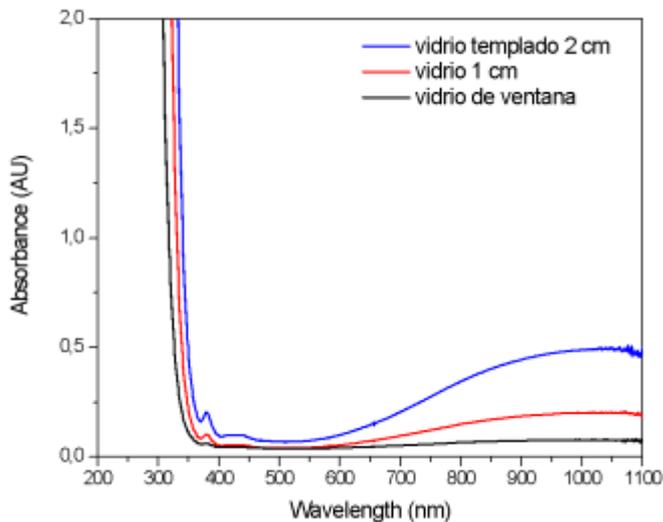


Figura 45. Vidrios: 3 mm, 10 mm y 20 mm templado.

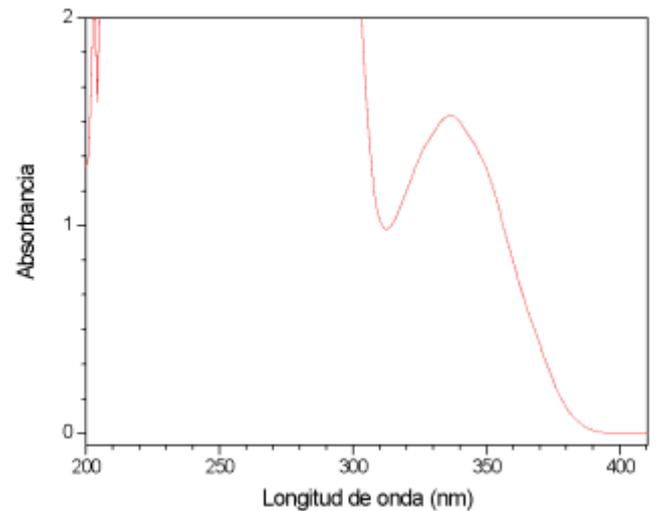


Figura 46. DMPA en etanol.

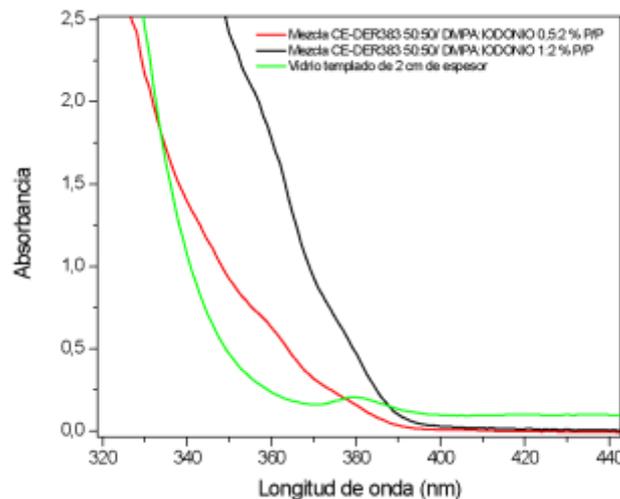


Figura 47. Espectro Vidrio templado + resinas con DMPA.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Los sistemas comprendidos por las mezclas de resinas CE y DGEBA utilizados son viscosos a temperatura ambiente, ya que el objetivo fue evitar el chorreado de la resina y facilitar la manipulación. Este factor hace que la difusión de la resina CE que se encuentra diluida en el sistema sea más difícil a temperatura ambiente. Como la reacción de iniciación es fotoquímica, una vez generados los cationes en la etapa de iniciación son los responsables de atacar a la epoxi cicloalifática que darán lugar a la propagación. Por lo tanto, la etapa inicial de este proceso de propagación consiste en la homopolimerización de la CE. Debido a la alta reactividad que posee el grupo epoxi cicloalifático que se encuentra tensionado y a que la reacción de polimerización se produce en masa, la reacción es exotérmica. La segunda etapa de la propagación se produce cuando el aumento de temperatura generado en el medio de reacción es utilizado por la resina DGEBA para polimerizar, debido a que necesita mayor energía. Por lo tanto, como al aumentar el espesor del vidrio este absorbe el calor producido en las primeras etapas de reacción de la CE, se dificulta la difusión de los monómeros, y la polimerización de la DGEBA. Así, la reacción queda limitada a la primera etapa de iniciación donde se generan los cationes iniciales.

En conclusión, se decidió trabajar con un vidrio grueso para asegurar una buena compactación del laminado, pero con el empleo de una fuente externa de calor, para permitir el curado completo de la resina. Para lograrlo se optó por calefaccionar todo el sistema, preimpregnados y moldes (figura 48 B).

Además, se debe incorporar un agente desmoldante por la gran adhesión de la resina al vidrio, que de lo contrario dañaría el molde, por lo que se cubrió el vidrio con una capa de grasa de litio como agente desmoldante. Para garantizar que el material compuesto sea del espesor deseado se utilizaron espaciadores de 2,5 mm. Una vez posicionado el sistema se colocó por encima del vidrio (figura 49), apoyado sobre el mismo una lámpara ultravioleta y se iluminó durante 60 segundos (figura 50).

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

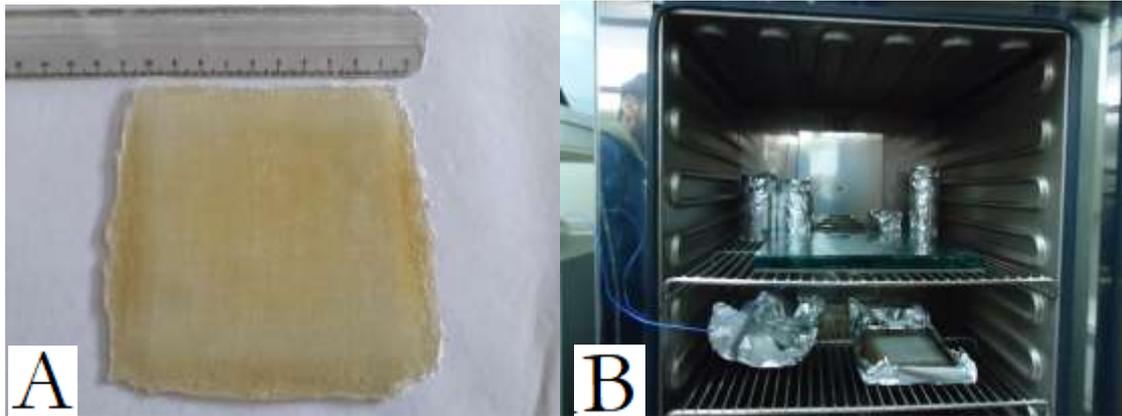


Figura 48. A) Muestras curadas por luz ultravioleta B) Calefaccionado de las resinas, fibras impregnadas, molde y vidrio.

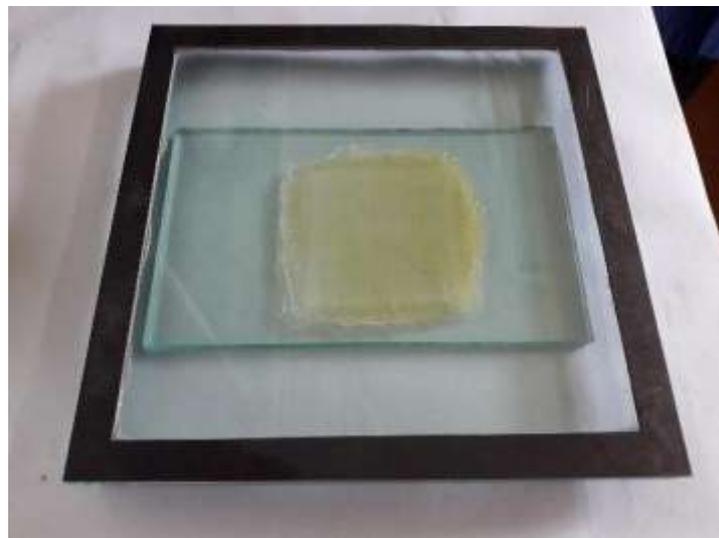


Figura 49. Sistema vidrio base, *preg* de 12 capas y vidrio superior.



Figura 50. Sistema de la figura 49 siendo irradiado con luz ultravioleta.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Video ilustrativo del proceso de polimerización para la obtención de placas muestra:

<https://www.youtube.com/watch?v=lsg8Z6y8cVk>

### *5.3 Variación de distintos parámetros de procesamiento para elegir el sistema final*

Se prepararon placas del sistema de resina fotopolimerizable en el rango UV, todas ellas con doce capas de tela de fibra de vidrio, tipo tafeta, de aproximadamente 2,5 mm de espesor impregnadas manualmente y escurridas por compresión durante el moldeo. Se trabajó con los sistemas 1-CE50, 2-CE50, 1-CE30 y 2-CE30 (tabla 8). Se los iluminó de una sola de sus caras, correspondiente al vidrio templado de 2cm, a las muestras se las iluminó durante un minuto. Los sistemas fueron calentados en conjunto con el molde a 50 °C y 80 °C. En la tabla 9 se presentan las variables y la numeración para el set de muestras.

Temperatura	80 °C	50 °C
Muestra	Id placa	Id placa
1-CE50	A	B
2-CE50	C	D
1-CE30	E	F
2-CE30	G	H

Tabla 9. Esquema de muestreo de sistemas polimerizables con luz UV durante 60 segundos.

### *Determinación de la conversión por FTIR:*

El grado de conversión que presenta un sistema obtenido bajo ciertas condiciones de reacción es de suma importancia dado que es un indicador del monómero que queda sin reaccionar. La presencia de monómero no reaccionado puede actuar como plastificante alterando las propiedades físicas y mecánicas del material. Por este motivo, se midió la conversión de los grupos epoxi en los materiales obtenidos a partir de las formulaciones desarrolladas anteriormente. En el caso de las mezclas de CE/DGEBA, se

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

midió en forma independiente el consumo de grupos epoxi aportado por la resina CE, mediante la técnica FTIR. Para evaluar la conversión de grupos epoxi correspondientes al monómero cicloalifático (CE) se utilizó la técnica en el modo ATR (*“Attenuated Total Reflectance”*). La resina CE posee dos señales de absorción a 745 y 788  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los anillos epoxi alifáticos, y el monómero DGEBA prácticamente no absorbe a estas frecuencias. Sin embargo, para realizar el cálculo de la conversión se tomó la banda a 788  $\text{cm}^{-1}$  ya que se encuentra más separada de las otras bandas y presenta mayor intensidad. Se hicieron tres repeticiones para cada muestra. Algunos autores toman de referencia la banda del carbonilo a 1730  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, esta se ensancha luego de la polimerización debido a distintas interacciones. Por otro lado, la DGEBA tiene tres bandas situadas a 1508, 1581 y 1606  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento (C=C)  $\varphi$ , los cuales no están involucrados durante la polimerización. De estas bandas se utilizó la señal localizada a 1606  $\text{cm}^{-1}$  (correspondiente al anillo aromático del monómero DGEBA) como referencia interna. Dado que la reacción fotoquímica tiene incidencia en la reacción global, a partir de los espectros obtenidos por espectroscopía FTIR en el rango MIR se calculó la conversión de grupos epoxi provenientes de la CE en función de las diferentes variables analizadas. Las figuras 51 y 52 muestran los espectros de absorción de los monómeros puros y sus bandas de absorción características en el modo ATR.

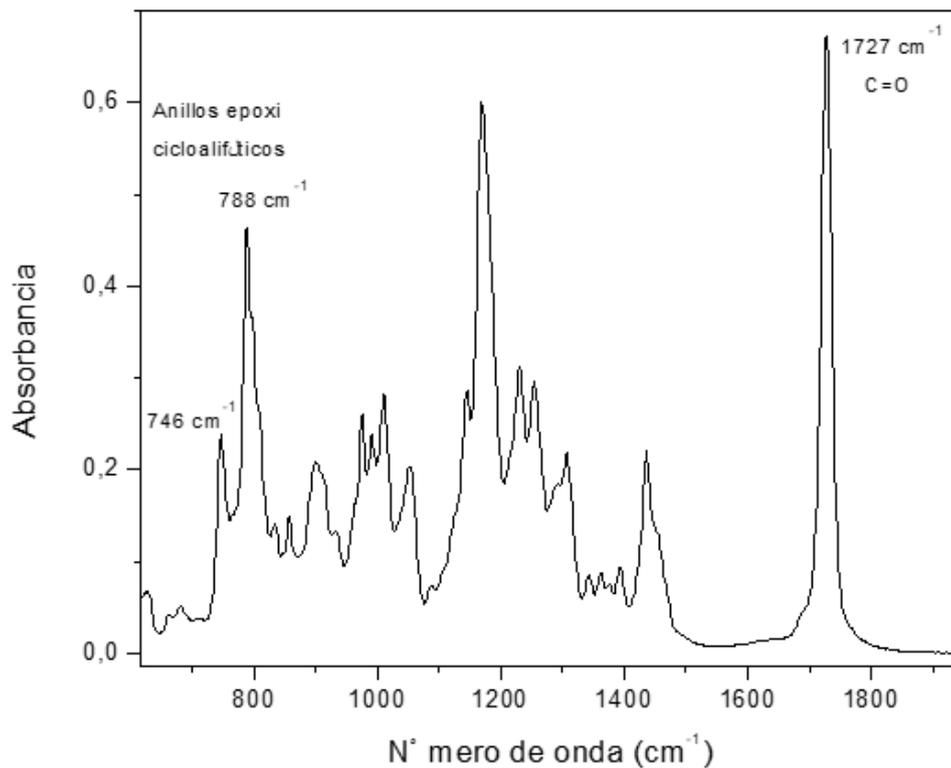


Figura 51. Espectro FTIR de la resina CE en el modo AR.

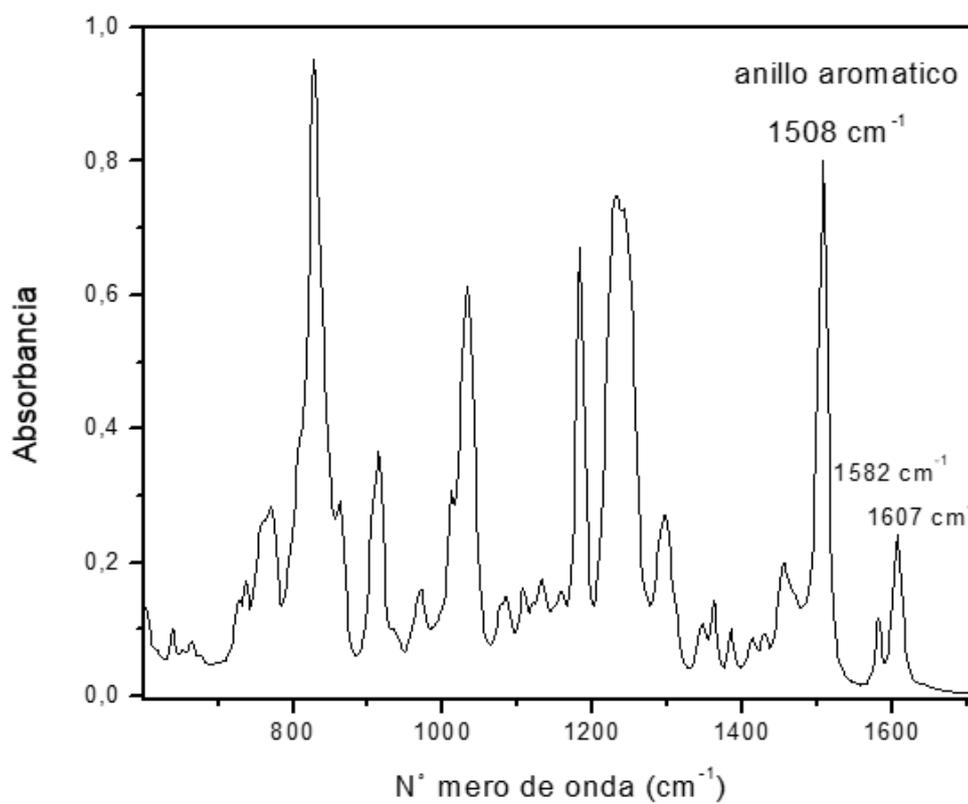


Figura 52. Espectro FTIR de la resina DGEBA pura en el modo ATR.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

La tabla 10 muestra los grados de conversión de sistemas polimerizados con luz ultravioleta durante 60 segundos. Las mismas muestras los valores tanto para las caras irradiadas y las no irradiadas que corresponde a la cara en contacto con el molde de aluminio.

Temperatura	80 °C	50°C
<b>Muestra</b>	N°/Cara I/ Cara NOI	N°/Cara I/Cara NOI
1-CE50	<b>A</b>	<b>B</b>
	$0.88 \pm 0.07$	$0.73 \pm 0.09$
	$0.74 \pm 0.05$	$0.61 \pm 0.08$
2-CE50	<b>C</b>	<b>D</b>
	$0.97 \pm 0.05$	$0.97 \pm 0.04$
	$0.68 \pm 0.06$	$0.67 \pm 0.04$
1-CE30	<b>E</b>	<b>F</b>
	$1 \pm 0.1$	$0.90 \pm 0.06$
	$0.67 \pm 0.08$	$0.63 \pm 0.07$
2-CE30	<b>G</b>	<b>H</b>
	$0.91 \pm 0.06$	$1 \pm 0.09$
	$0.80 \pm 0.05$	$0.97 \pm 0.07$

Tabla 10. Grados de conversión de sistemas polimerizados con luz UV durante 60 segundos para las caras I (irradiadas) y NOI (no irradiadas).

En primer lugar, se comparó el efecto que tiene la luz incidente sobre ambas caras de los preimpregnados. Los resultados de la tabla 10 indican que, para una misma muestra, bajo la misma proporción del sistema fotoiniciador y relación de monómeros epoxi, la conversión de grupos epoxi

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

provenientes de la resina CE es mayor en la cara iluminada que en la cara no iluminada. Esto se debe a que la luz no penetra en las capas más profundas del material como consecuencia de la presencia de la fibra de vidrio y por la absorción del fotoiniciador. Por otra parte, conforme avanza el tiempo de iluminación, aparecen fotoproductos que tienen una banda de absorción en la zona donde absorbe la DMPA. Estos fotoproductos son compuestos coloreados que se originan a partir de la descomposición del iniciador y aumentan con el aumento del tiempo de irradiación. A partir de estas observaciones podemos decir que se obtendrán mejores resultados si se ilumina el sistema de ambas caras. Por lo tanto, el análisis que sigue se realizó en base a la conversión de grupos CE obtenidos de la cara iluminada.

En segundo lugar, se estudió el efecto de la temperatura de sistema sobre la conversión de los grupos epoxi de la CE. La conversión de la CE está fuertemente influenciada por la temperatura cuando se trabaja en espesores finos. En este caso no se observaron variaciones significativas en la conversión de grupos CE obtenidas para ambas temperaturas, manteniendo constantes la relación de monómeros y concentración de fotoiniciador. Los *prepregs* se obtuvieron en espesores gruesos y se trabajó con un sistema precalentado. El trabajar con una muestra precalentada, ya sea a 50 o a 80 °C hace que esta variable tenga menor influencia sobre la conversión de esta resina en comparación con la reacción llevada a cabo a temperatura ambiente. Sin embargo, aunque no se observaron diferencias en la conversión de grupos epoxi cicloalifáticos con respecto a esta variable, en términos prácticos se observó que trabajar con las muestras a 80 °C permite un mejor desmolde de las piezas.

En tercer lugar, se estudió el efecto de la concentración del sistema fotoiniciador sobre la conversión de grupos epoxi de la CE. Al analizar las muestras iluminadas por 60 segundos no se observan diferencias estadísticamente significativas en la conversión de grupos epoxi con el aumento de la DMPA. Por lo tanto, reducir la concentración del sistema fotoiniciador a la mitad tendrá un efecto beneficioso con respecto al costo del producto. En base a estos resultados podemos decir que el mejor sistema resulta cuando la muestra está compuesta por 0.5 % DMPA, se irradia por 60 segundos cada cara y se trabaja a una temperatura de 80 °C.

Análisis de la tg por DMA:

Para determinar las temperaturas de transición vítrea (Tg) de las muestras de material compuesto se empleó el DMA y las mismas fueron obtenidas mediante el punto máximo de la curva tangente delta (figuras de 53 a 56). La presencia de dos picos de Tan Delta es indicativo de que la resina forma un sistema entrecruzado heterogéneo, con dominios donde predomina la red de la resina CE y otras zonas formadas por la red de la DGEBA. Esto no es necesariamente contraproducente, pero impone una temperatura de uso que se corresponde con la mínima Tg (al superar esa temperatura ya comenzarían a empeorar las propiedades mecánicas).

Esta segunda Tg se debe a que los polímeros no se llegan a entrecruzar y lo que se observa es la tg de cada resina, pero con cierto grado de conexión o incorporación de la otra. En el único caso que se ve una sola tg que es la muestra E, siendo ésta la mayor de las tg primarias, se puede concluir que al aumentar tanto el contenido de iniciador como la temperatura se logra un mayor nivel de reacción y la red se entrecruza reduciendo la inhomogeneidad y como conclusión general, los sistemas que fueron polimerizados a temperaturas más altas obtuvieron valores de tg más altos. No se pudieron realizar todos los ensayos de DMA por una avería en el equipo, las conclusiones presentadas están hechas sobre los valores de la tabla 11.

Id placa	Muestra	T (°C)	t (s)	tg primaria	tg secundaria
G	2-CE30	80	60	96,07	176,00
E	1-CE30	80	60	124,38	-
B	1-CE50	50	60	82,35	>190,81
F	1-CE30	50	60	77,13	182,31

Tabla 11. Tg extraídas de los distintos DMA.

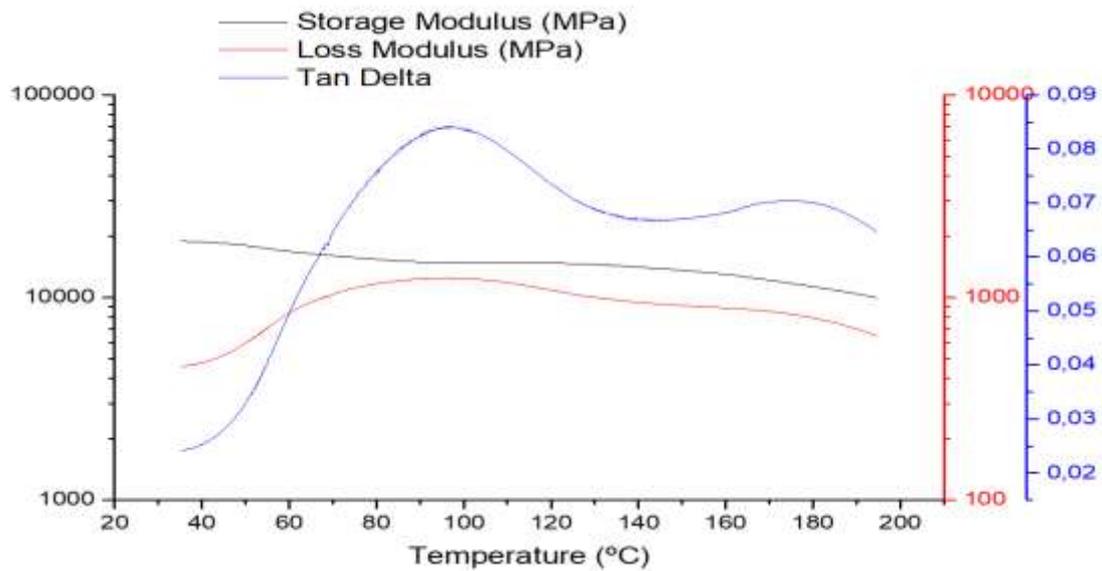


Figura 53. DMA placa G.

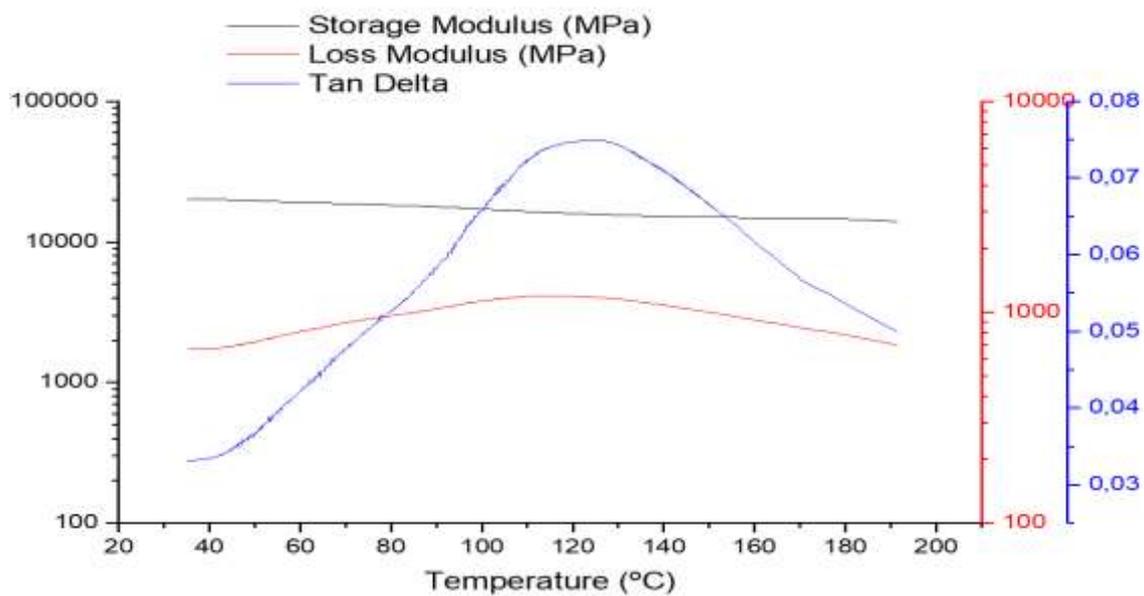


Figura 54. DMA placa E.

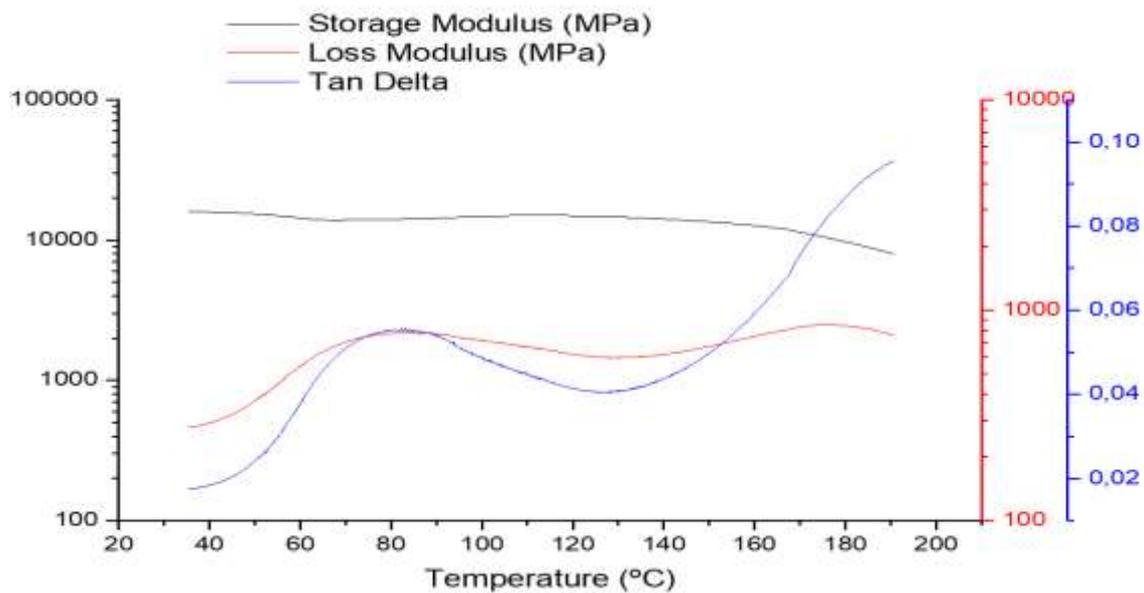


Figura 55. DMA placa B.

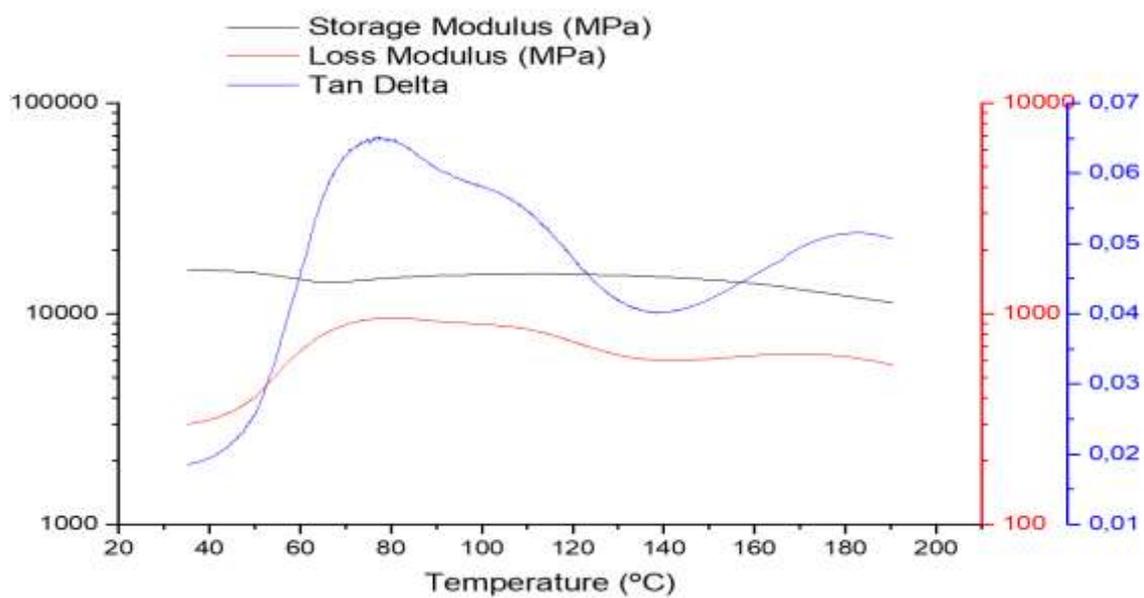


Figura 56. DMA placa F.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Sistemas resultantes:

Para la aplicación orientada a la producción de preimpregnados se eligió el sistema CE:DGBA 30:70 %P/P con el sistema fotoiniciador 0,5%DMPA/2%iodonio (%P/P) (2-CE30) que absorbe en el rango UV del espectro, para ser polimerizado a 80 °C y con un tiempo de irradiación de 60 segundos. Es debido a que sus propiedades mecánicas son aceptables, tiene un grado de conversión más bajo que otras muestras pero puede ser corregido, lo que lo hace el mejor candidato para la industria a la que se apunta, es su bajo costo, debido a que emplea solo un 30 por ciento de la reactiva reactiva y de mayor costo, también tiene una menor concentración de iniciador lo que baja incluso más los costos, el sistema para tiempos cortos obtiene buenos resultados incluso a temperaturas de procesamiento bajas por lo que industrialmente es más atractivo.

*5.5 Estimación de costos por metro cuadrado*

El proyecto se limita solo a la composición de la materia prima y método, dejando el desarrollo de la maquinaria requerida para el procesamiento para trabajos posteriores. Para definir una aproximación a los costos se estimó únicamente el precio por metro cuadrado para preimpregnados con una fracción volumétrica de 50%p/p con 12 capas de tela de fibra de vidrio tipo tafeta. El costo no incluye ningún tipo de embalaje. En la tabla 13 se presentan los precios por metro cuadrado para todos los sistemas, estimados a partir de los datos de la tabla 12. Este es un parámetro importante en aplicaciones industriales y como se dijo en secciones anteriores el mejor sistema corresponde al 2-CE30 el cual es de hecho el sistema de menor precio siendo éste de 336.60 USD/m<sup>2</sup>.

Componente	Precio (USD/gr)
DGBA	0,006897
CE	0,18
DMPA	1,87
Sal de iodonio	1,26
Tela de fibra de vidrio	0,0068

Tabla 12. Precios por gramo de los componentes del sistema fotopolimerizable en el rango UV.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

Muestra	Precio (USD/m <sup>2</sup> )
1-CE50	484,34
2-CE50	452,92
1-CE30	368,01
2-CE30	336,60

Tabla 13. Precios por metro cuadrado de los distintos *prepregs* fotopolimerizables en el rango UV de 12 capas de fibra de vidrio.

## 6. Conclusiones

### 6.1 Conclusiones generales

- Se pudieron obtener formulaciones adecuadas tanto para polimerizar en longitudes de onda visible como en el rango UV.
- Se logró obtener compuestos reforzados con fibra de vidrio impregnados con resinas polimerizables mediante el uso de luz en el rango tanto visible como UV.
- A partir de estos materiales se procesaron partes o componentes, obteniendo velocidades de procesamiento superiores a las actuales en uso industrial.

### 6.2 Conclusiones sobre desarrollo de férula

- Con las resinas fotopolimerizables en el espectro visible se logró desarrollar férulas instantáneas polimerizables sobre miembro superior, con velocidades de reacción en el orden del minuto y con notables ventajas respecto a las tecnologías en uso actual.
- El mecanismo que simula el stent logra ajustar a la fisonomía del miembro a inmovilizar.
- Se requiere de un aumento en la rigidez del sistema final para poder competir con los sistemas de ferulización actuales.
- El proyecto es rentable, pero requiere de investigación y aprobaciones para su aplicación.

### 6.3 Conclusiones sobre desarrollo placas planas

- La polimerización de este sistema está condicionada tanto por la luz como por la temperatura debido a los diferentes requerimientos energéticos de ambas reacciones.

## Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

- La conversión es mayor en la cara iluminada que en la cara no irradiada, se puede mejorar el sistema haciendo moldes de vidrio en ambas caras del sistema e iluminando en ambos lados, lo que garantiza un tiempo de curado aún menor.
- Por temas de desmolde es mejor el sistema calentado a 80 °C.

## 7. *Trabajos futuros*

Si bien se obtuvieron formulaciones que cumplen las funciones requeridas a futuro se podrían optimizar en cuanto a velocidades de reacción, prestaciones mecánicas y caracterizar su vida útil.

Respecto a la técnica de placas planas queda pendiente el desarrollo de un prototipo de maquinaria que simule la operatoria para luego proyectarlo a una escala industrial.

Las férulas deberán pasar por pruebas, ensayos que garanticen la seguridad de los pacientes que requieran de su uso. Determinar si el polímero es tóxico o no, la comodidad en tiempos largos de uso y su rendimiento general y si es necesario incorporar una tela o gasa entre el compuesto y el cuerpo para mejorar el confort al mismo tiempo que disipe el calor de reacción de ser necesario. Es necesario mejorar la rigidez, una vía para lograrlo es aumentar el grosor de las mallas.

## 8. *Bibliografía*

[1] Jolie Frketic, Tarik Dickens. Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing. *Additive Manufacturing*, Vol 14, March 2017, Pág. 69-86.

[2] ASM handbook, vol 21, ASM international 2001.

[3] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced composites materials, manufacturing and design*, third edition, editorial CRC press 2007.

[4] Daniel Gay, Soung V. Hoa and Stephen W. Tsai, *Composite materials desing and applications*, editorial CRC press 2003.

[5] Debdatta Ratna, *Handbook of thermoset resins*, first edition, editorial Smithers Rapra 2009.

[6] Raju S. Davé and Alfred C. Loos, *Processing of composites*, editorial Carl Hanser Verlag, Munich 2000.

[7] P. Feraboli, A. Masini, A. Bonfatti. Advanced composites for the body and chassis of a production high performance car. *International Journal of Vehicle Design*, 2007. Pág. 44(3-4).

[8] Claudia I. Vallo, Silvana V. Asmussen. *Methacrylate and Epoxy Resins Photocured by Means of Visible Light-Emitting Diodes (LEDs)*, Argentina, 2014.

[9] J. F. Rabek, "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", John Wiley and Sons, 1987.

[10] Dietliker, K.; *Chemistry and Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints (Vol. III)*, SITA Technology, ed. P.K.T. Oldring, London, 1991.

[11] Lipscomb, N.T.; Tarshiani, Y. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol.26,1988. Pág. 529-540.

[12] Tuno, N.J.; "Modern Molecular Photochemislry"; Benjamin Cummins Pub. Co. 1998.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

- [13] Pappas, S.P. Radiat. Curing, 1981.
- [14] Pappas, S.P.; Chattopadhyay, A.; Carlblom, L.H.; Ultraviolet light induced reactions in Polymers, ed. Labana, 5. Washington, 1976.
- [15] Decker, C.; Jenkins, A.D.; Macromolecules, Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations, 1985.
- [16] Pappas, S.P.; Radiation Curing, Science and Technology, ed. S.P. Pappas, Plenum press, New York and London, 1992.
- [17] Watts, W.R.; UV Curing, Science and technology, vol. II, Technology marketing Corp., Norwalk, Conn. 1985.
- [18] Crivello, J.V.; Acosta, R.; *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 2001. Pág. 2385-2395.
- [19] C.J.E. Floyd, S. H. Dickens; Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems; *Dental Materials*; Vol 22, 2006.
- [20]. Y. Tanimoto, T. Kitagawa, M Aida, N Nishiyama; Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes; *Acta Biomaterial*; Vol 2, 2006.
- [21] A. Visvanathan, N. Ilie, R. Hickel, K. Kunzelmann; The influence of curing times and light curing methods on the polymerization shrinkage stress of a shrinkage-optimized composite with hybrid-type prepolymer fillers; *Dental Materials*; Vol 23, 2007.
- [22] Australian composite [online]:  
<https://www.auscomposites.com.au/index.htm>
- [23] Yueke Ming, Zhibo Xin, Jingjing Zhang, Yugang Duan y Ben Wang Fabrication of continuous glass fiber-reinforced dual-cure epoxy composites via UV-assisted fused deposition modeling. 2020.
- [24] A. Endruweit, M.S. Johnson, A.C. Long; Curing of Composite Components by Ultraviolet Radiation: A Review. United Kingdom, 2006.
- [25] P. K. Mallick, Fiber-Reinforced composites materials, manufacturing and design, third edition, editorial CRC press, 2007. Pág. 114.

Desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos fotopolimerizables.

[26] R. Chaudhari, M. Karcher, P. Elsner, F. Henning. Characterization of high pressure RTM processes for manufacturing of high performance composites, Italy, 2012. Pág. 24-28.

[27]Voraforce Ultra-fast Cure Composite Epoxy Systems [online]:  
<https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/mark-prod-info/299/299-52386-01-voraforce-ultrafast-cure-composite-epoxy-systems-overview.pdf?iframe=true>

[28] Kiparissides C. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. Chemical Engineering Science, 1996. Pág. 1637-1659.

[29] Martínez Rodríguez M P. Principios generales de los vendajes. Metas de Enfermería, 2001. Pág. 10-14.

[30] Putz R, Pabst R. Atlas de Anatomía humana. Sobotta. Vol II. 22º ed. Madrid: Médica Panamericana; 2006.

[31] Rodríguez Soler A J. Vendaje funcional del tobillo. Metas de Enfermería, 2005. Pág.8-12.

[32] Bové T. El vendaje funcional. 3ª Ed. Madrid: Ediciones Harcourt; 2000.

[33] Fernández de Sousa-Dias P. Manual de vendaje funcional tobillo y pie. Barcelona: Smith & Nephew; 1999.

[34] Enfermería práctica. Colocación de férula de yeso [online]:  
<https://enfermeriapractica.com/procedimientos/colocacion-de-ferula-de-yeso>

[35] Indec. Proyecciones poblacionales nacionales [online]:  
<https://www.indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-24-84>