



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA

.....



Facultad de
Ingeniería

.....

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Desarrollo de compuestos autorreparables epoxi-fibra de carbono

Fátima Mariel Arano

aranofatimamariel@gmail.com

Director: **Dr. Facundo Ignacio Altuna**

Co-Director: **Dr. Exequiel Santos Rodriguez**

Co-Directora: **Dra. María José Churruca**

Departamento de Ingeniería en Materiales

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Mar del Plata

Mar del Plata, junio de 2024



RINFI es desarrollado por 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/).



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA

.....



Facultad de
Ingeniería

.....

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Desarrollo de compuestos autorreparables epoxi-fibra de carbono

Fátima Mariel Arano

aranofatimamariel@gmail.com

Director: **Dr. Facundo Ignacio Altuna**

Co-Director: **Dr. Exequiel Santos Rodriguez**

Co-Directora: **Dra. María José Churruca**

Departamento de Ingeniería en Materiales
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata
Mar del Plata, junio de 2024

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS	6
1 MARCO TEÓRICO	7
1.1. Materiales compuestos	7
1.1.1. El refuerzo	7
1.1.2. La matriz	9
1.2. Técnicas de procesamiento de materiales compuestos	13
1.3. <i>Filament winding</i>	14
1.4. Recipientes a presión de material compuesto	17
1.5. Microfisuración de la matriz	20
1.6. Vitrímeros	22
1.6.1. Redes vitriméricas epoxi-ácido	23
1.6.2. Redes vitriméricas epoxi-anhídrido	24
1.7. Monitoreo de emisión acústica	24
2 MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO	27
2.1. Materiales	27
2.2. Metodología para la fabricación de placas de matriz	30
2.3. Metodología para la fabricación de placas de material compuesto	30
2.4. Selección y caracterización de las matrices	32
2.4.1. Ensayo cualitativo de relajación de tensiones	33
2.4.2. Determinación del módulo de relajación de tensiones	33
2.4.3. Determinación de la temperatura de transición vítrea	33
2.4.4. Análisis térmico mecánico dinámico	33
2.4.5. Ensayo de tracción uniaxial	34
2.5. Ensayo de microfisuración de compuestos con monitoreo por EA	35
3 FORMULACIONES	39
3.1. Preselección de formulaciones	43
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1. Caracterización de las matrices vitrímeras	45
4.1.1. Determinación del módulo de relajación de tensiones	45
4.1.2. Determinación de la temperatura de transición vítrea	48
4.1.3. Análisis térmico mecánico dinámico	49
4.1.4. Ensayo de tracción uniaxial	52
4.2. Estudio de la microfisuración y autoreparación de los CRFC	53
5 CONCLUSIONES	61

6 TRABAJO FUTURO

63

REFERENCIAS

65

RESUMEN

En el presente proyecto se desarrollaron matrices epoxi de enlaces dinámicos aplicables a la fabricación de piezas de CFRP. Todos los sistemas de estudio fueron obtenidos mediante modificaciones en la formulación de un sistema convencional de epoxi-anhídrido.

Durante el desarrollo del Capítulo 1, se describen en detalle los conceptos teóricos que es necesario conocer para comprender la importancia del trabajo, el contexto tecnológico en el que se desarrolla y los antecedentes de investigación sobre el tema. Los materiales, métodos y equipos empleados en la fabricación y caracterización de las muestras se detallan en el Capítulo 2.

En el Capítulo 3, se describen todos los sistemas de estudio y el método a partir del cual se seleccionaron las dos de mayor potencial para la fabricación de piezas de CFRP autorreparables.

La caracterización de los sistemas seleccionados y el estudio de su comportamiento como matriz de un compuesto reforzado con fibras continuas de carbono se presentan en el Capítulo 4 junto con la discusión de los resultados obtenidos.

Por último, en el Capítulo 5 y Capítulo 6 se detallan las conclusiones generales del trabajo y se describen los futuros trabajos necesarios para poder emplear estas matrices como reemplazo de formulaciones epoxi-anhídrido comerciales.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos se destacan por su alta resistencia específica, elevada tenacidad, bajo coeficiente de fricción, buena resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y estabilidad química. Su uso es especialmente apropiado para aplicaciones donde se requiere reducir peso sin comprometer propiedades mecánicas, tal como ocurre en la fabricación de tanques de almacenamiento de fluidos a presión en diversas ramas industriales, incluyendo el sector del transporte, la industria automotriz, aeronáutica y aeroespacial [1]. En estas industrias, la reducción de peso resulta en un ahorro de combustible, un aumento de la carga útil o un aumento de la autonomía, lo que mejora el rendimiento operativo.

Los tanques a presión de material compuesto se fabrican principalmente mediante la técnica de enrollamiento de filamentos, más conocida por su denominación en inglés *filament winding*. Este método industrial permite obtener piezas de material compuesto de calidad, con un elevado contenido de fibras. En la actualidad, se comercializan recipientes a presión de material compuesto revestidos internamente con una capa metálica o polimérica que actúa como barrera, controlando la permeación del líquido o gas almacenado [2].

La búsqueda de recipientes aún más livianos está impulsando el desarrollo de los llamados recipientes tipo V: tanques fabricados casi completamente con materiales compuestos [3]. En esta nueva generación de recipientes, que no cuenta con recubrimientos internos, el compuesto debe actuar como barrera para prevenir la permeación del gas o líquido almacenado en su interior, además de soportar altas presiones. Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono (CFRP por sus siglas en inglés *carbon fiber reinforced polymer*) de matriz epoxi alcanzan los valores requeridos [4]; sin embargo, se debe considerar la influencia que la microfisuración de la matriz puede tener en la permeación efectiva del gas o líquido contenido.

En el espesor de los tanques tipo V, los refuerzos se disponen alineados en más de una dirección para proporcionar al componente una alta resistencia a distintos esfuerzos [5]. En consecuencia, es esperable que la primera forma de daño que se manifieste sea la microfisuración de la matriz en las regiones donde las fibras se encuentren perpendiculares al eje de tensión principal [6].

Reemplazar la matriz epoxi por una matriz vitrímica en un CFRP resulta una buena estrategia para alargar la vida útil de estos componentes. Los vitrímeros son redes

poliméricas que tienen la capacidad de cambiar su topología mediante reacciones de intercambio, gracias a la presencia de enlaces covalentes dinámicos en su estructura [7][8]. Se comportan como polímeros termorrígidos hasta una temperatura denominada temperatura de fijación de topología (T_v), la cual es característica de cada vitrímero y depende de su estructura química. Una vez superada se vuelven maleables y pueden presentar propiedades únicas como la autorreparación [9].

Utilizar una red de enlaces dinámicos con capacidad de autorreparación en la construcción de una pieza de material compuesto permite que el daño en la matriz se pueda reparar a partir de un tratamiento térmico sencillo. Esta estrategia parece particularmente ventajosa para mitigar la microfisuración en los recipientes a presión de CFRP.

OBJETIVO

El objetivo de este proyecto es desarrollar formulaciones autorreparables aplicables a la fabricación de piezas de CFRP a partir de modificaciones en un sistema convencional de epoxi-anhídrido.

1 MARCO TEÓRICO

1.1. MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es un sistema en el cual se combinan dos o más materiales que difieren en su función, forma y composición, con el objetivo de obtener un material con propiedades diferentes y superiores a las de sus constituyentes [10]. Las propiedades del material compuesto no solo están determinadas por las características individuales de sus componentes, sino que también dependen de su geometría, distribución y fracción volumétrica.

En general, el componente de mayor resistencia y rigidez es denominado “refuerzo”. El otro componente, conocido como “matriz”, es la fase continua que, entre otras funciones, se encarga de mantener el refuerzo en su posición, protegerlo de la reacción con el medio ambiente y transferir la carga que reciba la estructura.

1.1.1. EL REFUERZO

La fase denominada “refuerzo” es discontinua y puede encontrarse en forma de partículas, fibras o láminas distribuidas de manera aleatoria o uniforme, en una o varias direcciones [11].

Por lo general, el uso de partículas o fibras cortas origina materiales compuestos de bajo rendimiento, en los cuales la matriz gobierna las propiedades mecánicas globales del material [11].

En aplicaciones de alto rendimiento, es común emplear fibras largas con relaciones longitud-diámetro superiores a 100. Cada una de estas fibras está compuesta por miles de filamentos con un diámetro que varía entre 5 y 15 micrones, y suelen ser utilizadas en tejidos donde se encuentran orientadas en una o varias direcciones [12]. Entre las fibras más comúnmente disponibles comercialmente se encuentran las fibras de vidrio, las fibras de carbono, las fibras de poliamidas y las fibras de aramidas (poliamidas aromáticas).

FIBRAS DE CARBONO

Las fibras de carbono presentan propiedades excepcionales en términos de rigidez y resistencia mecánica por unidad de masa. La Tabla 1.1. detalla las propiedades de algunas fibras de carbono comercialmente disponibles y muestra la amplia variedad de resistencias y módulos que pueden presentar.

La resistencia a la tracción de las fibras de carbono es superior a la del acero y su módulo elástico mayor que el de muchos metales, cerámicos y polímeros. Su diámetro típico varía entre 5 y 8 micrones y comercialmente pueden obtenerse en mechas de 3000, 6000 y 12000 filamentos.

Las propiedades mecánicas de los metales estructurales generalmente varían en proporción directa a la densidad (ρ), por lo que sus propiedades específicas, como se observa en la Tabla 1.1, tienden a permanecer relativamente constantes. Así, una estructura metálica diseñada para resistir un conjunto determinado de cargas pesará aproximadamente lo mismo, independientemente de si está hecha de aluminio, titanio o acero [13]. Las fibras de carbono no siguen estas relaciones propiedad/densidad. Al dividir los valores de resistencia (σ) y de módulo elástico (E) por su baja densidad, que varía entre 1800 y 2200 kg/m³, se evidencia que sus propiedades específicas son considerablemente superiores [13].

Tabla 1.1. Propiedades de fibras de carbono comercialmente disponibles

Proveedor / Nombre comercial		σ	E	ρ	σ/ρ	E/ ρ
		[GPa]	[GPa]	[kg/m ³]	[10 ³ GPa. m ³ / kg]	[10 ³ GPa. m ³ / kg]
Toray/Torayca	M46J	4,20	436	1840	2,28	237
	T700S	4,90	230	1800	2,72	127
	T300	3,53	230	1760	2,00	130
	T800S	5,88	294	1800	3,26	163
Teijin /Tenax	HTA40	4,10	240	1770	2,32	136
	IMS40	4,50	290	1730	2,60	168
	UMS40	4,70	390	1790	2,62	218
Metales						
	SAE 1020 ^a	0,38	190	7900	0,048	24
	ASTM A36 ^a	0,40	200	7850	0,051	26
	Ti (99,1%) ^a	0,517	120	4510	0,115	27
	Al 6061 ^a	0,310	70	2700	0,115	26

^a Eshbach, O. W. (2009). *Eshbach's Handbook of Engineering Fundamentals*

Las fibras de carbono que se venden comercialmente se fabrican a partir de una fibra a la que se denomina precursor. La composición química de los precursores más comunes está basada en poliacrilonitrilo (PAN), cadenas poliméricas lineales formadas por nitrógeno, hidrógeno y carbono como la que se muestra en la Figura 1.1 [13].

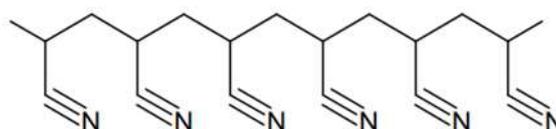


Figura 1.1. Estructura química de una molécula de PAN

En primer lugar, las fibras de PAN se obtienen mediante un proceso costoso y complejo que implica la extrusión de una solución del polímero, seguida por la eliminación de solventes de los filamentos resultantes, varias etapas de estirado, lavado, secado y, finalmente, bobinado [13].

En una segunda etapa, el polímero termoplástico recién hilado se convierte en un polímero termorrígido capaz de mantener su forma durante la carbonización. Este tratamiento de estabilización se lleva a cabo calentando la fibra a una temperatura relativamente baja (entre 200°C y 260°C) durante un período de tiempo prolongado (de 30 minutos a varias horas) en una atmósfera que contiene oxígeno (generalmente aire). Durante la estabilización, se libera la mayor parte del hidrógeno y parte del nitrógeno del PAN. El nitrógeno retenido en la estructura es crucial para el proceso de reticulación y el desarrollo de propiedades óptimas durante la carbonización [13].

La fibra de PAN, una vez estabilizada, puede transformarse en fibra de carbono mediante un calentamiento controlado a una temperatura de aproximadamente 1500°C. Durante este calentamiento continuo, se elimina la mayor parte del nitrógeno residual y se completa la conversión de las moléculas de PAN en láminas de carbono anisotrópicas [13].

Por último, si se quiere inducir cierto grado de grafitización, la fibra carbonizada se calienta a aproximadamente 2500°C. La grafitización no produce un aumento significativo en los valores de resistencia relativa de la fibra de carbono, pero conduce a una fibra más rígida (incrementa el módulo E), con mayores conductividades eléctricas y térmicas, y, en general, con un mayor costo [13].

1.1.2. LA MATRIZ

La matriz es la fase continua que funciona como aglutinante, manteniendo las fibras en la orientación y posición adecuadas para soportar las cargas previstas. Además, se encarga de transferir la carga hacia y entre las fibras, y protegerlas del ambiente. En general, será la fase que determine las limitaciones del compuesto en cuanto a su temperatura de servicio y su resistencia ambiental [14].

En los compuestos poliméricos, la matriz puede ser un polímero termoplástico o termorrígido. Entre las matrices termorrígidas más utilizadas se encuentran las resinas poliéster, viniléster y epoxi [15].

El desarrollo de resinas epoxi ha dado lugar a una amplia gama de materiales compuestos de alto rendimiento que han encontrado numerosas aplicaciones

comerciales y aeroespaciales [15]. Por lo general, estas resinas ofrecen mejores propiedades mecánicas y una mayor resistencia a diversos factores ambientales en comparación con las resinas poliéster y viniléster [15].

MATRIZ EPOXI

Las resinas epoxi son precursores químicos usados para obtener polímeros termorrígidos, que contienen grupos epóxido en su estructura molecular. El grupo epóxido se representa en la Figura 1.2.

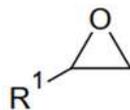


Figura 1.2. Grupo epóxido.

Existen numerosas resinas epoxi, en la actualidad la más utilizada es la resina basada en el diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), primera resina epoxi disponible comercialmente sintetizada en 1930 a partir de la reacción de bisfenol-A con epiclorhidrina que se detalla en la Figura 1.3 [16]. Al igual que todos los tipos comúnmente empleados, contiene anillos aromáticos que dan rigidez mecánica y estabilidad térmica a su estructura. Además, posee dos grupos funcionales epóxido, lo que le permite reaccionar con varias moléculas y formar una red en lugar de una cadena lineal.

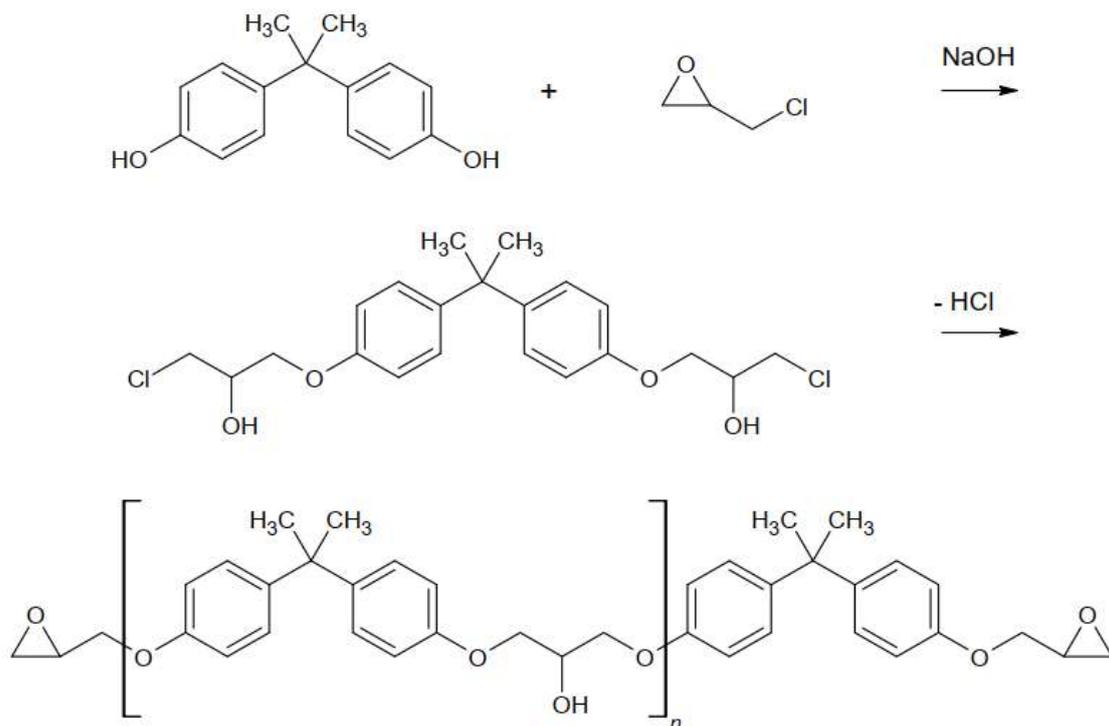


Figura 1.3. Síntesis de DGEBA

Durante la reacción de curado, la resina epoxi forma una estructura tridimensional sólida y resistente. Esta reacción de polimerización puede ser de dos tipos: homopolimerización, que consiste en la reacción entre los monómeros epoxi, o copolimerización, en la que los monómeros epoxi reaccionan con un agente de curado. Es importante señalar que los grupos epoxi no reaccionan entre sí sin un iniciador y/o un estímulo externo (calor o luz, por ejemplo) por lo que la polimerización no ocurre en la resina epoxi pura a temperatura ambiente [16]. Para que la polimerización tenga lugar y se forme la red se deben agregar a la formulación iniciadores y/o agentes de curado.

Los iniciadores se agregan en cantidades bajas (típicamente una masa entre uno y dos órdenes de magnitud debajo de la masa de resina) para iniciar la polimerización [17]. Entre los más comúnmente empleados en formulaciones epoxi se encuentran las aminas terciarias, los imidazoles, las sales de amonio y los complejos de trifluoruro de boro [18].

Por el contrario, los agentes de curado se añaden en cantidades significativas y reaccionan con el epóxido para formar parte de la estructura reticulada, por lo que pueden influir significativamente en las propiedades de la pieza final [16]. Entre los agentes de curado de epoxi más utilizados, el grupo más amplio está conformado por aminas alifáticas primarias, aminas alifáticas secundarias y anhídridos, pero también se emplean algunas bases de Lewis, amidas, ácidos de Lewis, fenoles, ácidos orgánicos y tioles [16][18].

SISTEMA EPOXI-ANHÍDRIDO

Los anhídridos constituyen uno de los reactivos más utilizados para curar resinas epoxi. La reacción epoxi-anhídrido iniciada por una amina terciaria (el iniciador más comúnmente utilizado) es un ejemplo de polimerización en cadena [18]. La etapa inicial de esta polimerización implica la reacción de la amina terciaria con los grupos anhídrido y da lugar a la formación de un zwitterion con un nitrógeno cuaternario y un carboxilato. Luego, la reacción entre el epóxido y el carboxilato provoca la apertura del anillo epóxido y forma un alcóxido que puede reaccionar con otro grupo anhídrido para generar un carboxilato, propagando la reacción. Esta copolimerización en cadena alternada de grupos epóxido y anhídrido produce principalmente enlaces éster, que tienen una buena estabilidad a temperaturas elevadas y a la mayoría de los ambientes hostiles. La Figura 1.4. muestra un esquema de la reacción [17]. Las aminas terciarias más comúnmente empleadas en estas formulaciones son bencildimetilamina (BDMA) y tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30).

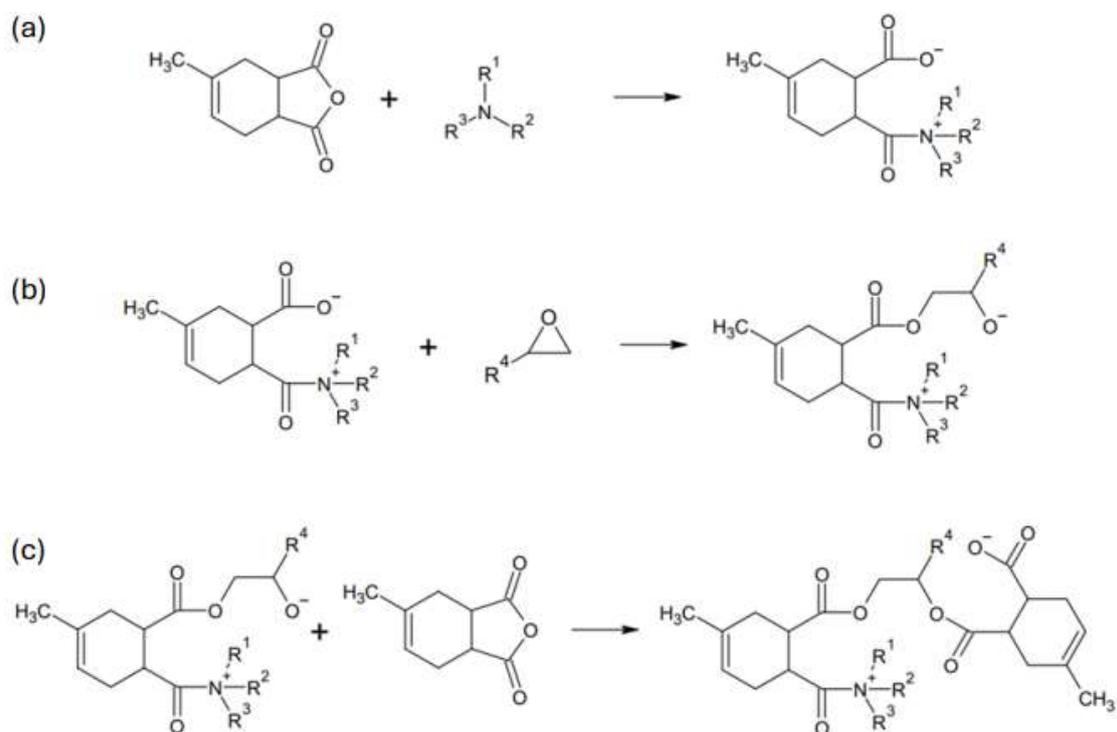


Figura 1.4. Esquema de reacción simplificado para la reacción entre el epóxido y el anhídrido. (a) Etapa de iniciación. (b)(c) Etapas de propagación en las que reaccionan alternativamente un epoxi con un carboxilato para generar un éster y un alcóxido, y el alcóxido con otro anhídrido para generar un éster y otro carboxilato.

PROPIEDADES DE LA RESINAS EPOXI

Entre las ventajas que presentan las resinas epoxi respecto a otros polímeros, se encuentran su naturaleza inherentemente polar, que les confiere una excelente adhesión a una amplia variedad de fibras, y su baja contracción durante el curado, que facilita la obtención de estructuras de dimensiones precisas. Además, durante su reacción de curado, no se generan subproductos volátiles que causen la formación de burbujas o huecos no deseados. Pueden formularse para cumplir con una amplia gama de requisitos específicos de procesamiento y rendimiento, lo que les confiere una enorme versatilidad [17]. Con el objetivo de proporcionar una visión general, la Tabla 1.2 presenta un resumen de los valores que pueden tomar algunas de las propiedades más importantes en resinas epoxi curadas.

Tabla 1.2. Propiedades generales de resina epoxi [16].

Propiedad	Método de ensayo ASTM	Valor típico
Resistencia a la tracción [MPa]	D638	20 - 90
Deformación a la rotura [%]	D638	3 - 6
Resistencia a la compresión [MPa]	D695	100 - 180
Resistencia a la flexión [MPa]	D790	90 - 140
Módulo elástico en tracción [MPa]	D638	2400

1.2. TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS

En la actualidad, existen numerosas técnicas desarrolladas para el procesamiento de materiales compuestos de matriz polimérica. En general no requieren altas temperaturas y presiones, lo que simplifica la fabricación de componentes de formas complejas [19]. El método adecuado dependerá de las propiedades de la pieza, la calidad, la cantidad y su valor en el mercado.

Todos los procesamientos incluyen etapas de preparación del refuerzo, impregnación del refuerzo con resina y curado de la misma [20].

A continuación, se ofrece una breve descripción de los métodos de procesamiento de compuestos poliméricos más utilizados entre los actualmente disponibles. El método *filament winding*, utilizado para fabricar recipientes a presión, se describe con mayor detalle en la sección 1.3.

LAMINADO MANUAL

El laminado manual es el proceso más simple para fabricar plásticos reforzados con fibra [19]. También se conoce como moldeo por contacto. Durante el laminado manual, la pieza se construye colocando el refuerzo impregnado previamente con resina sobre un molde abierto, utilizando herramientas manuales. Luego, se realiza la compactación utilizando un rodillo.

Este método se utiliza para producir piezas personalizadas de grandes dimensiones, pero en pequeñas cantidades, y no permite la producción de piezas de alto rendimiento. La fracción de volumen de fibra máxima que se puede obtener mediante este proceso es 0,35 [19]. Se puede utilizar para fabricar productos con cualquier tipo de fibra y cualquier resina termorrígida disponible en forma líquida a temperatura ambiente.

MOLDEO POR COMPRESIÓN

En el moldeo por compresión, los refuerzos impregnados se colocan dentro de la cavidad de un molde. Posteriormente, el molde se cierra y todo el conjunto se coloca en una prensa que aplica presión y, por lo general, temperatura. El molde permanece cerrado hasta que la matriz se cura, luego se libera la presión y se abre para retirar el componente.

Permite obtener un mayor volumen de producción que el laminado manual, con un mejor acabado superficial, una mayor uniformidad en la calidad y una mayor fracción volumétrica de fibra. No es adecuado para productos de gran tamaño.

MOLDEO POR TRANSFERENCIA DE RESINA

En el moldeo por transferencia de resina, o RTM, los refuerzos se colocan en la cavidad del molde y se inyecta una resina líquida de baja viscosidad. La resina moja la fibra por completo y luego se cura dentro del molde.

Este proceso ofrece un mejor control del espesor del producto que el laminado manual y un buen acabado superficial en ambas caras. Requiere un equipo de bombeo de resina, lo que se traduce en una mayor inversión, pero proporciona ciclos de producción más rápidos.

PULTRUSIÓN

Es, junto con el *filament winding*, uno de los métodos de procesamiento que utilizan fibras continuas [19]. Permite la producción de piezas de material compuesto largas y de sección transversal constante, con alto contenido de fibras (mayor al 70 % del volumen) y a altas velocidades.

En la pultrusión, las mechas de fibras se sumergen en un baño de resina y, una vez impregnadas, atraviesan un molde calefaccionado donde el producto se cura. La fibra avanza y genera un producto continuo que se corta al conseguir la longitud deseada.

Mediante este proceso se pueden fabricar compuestos de fibras unidireccionales con un contenido de fibras alto y uniforme, así como un control confiable de su orientación.

1.3. FILAMENT WINDING

El *filament winding* se utiliza generalmente en la producción de piezas compuestas axialmente simétricas, como cilindros y esferas.

Constituye uno de los métodos de procesamiento de compuestos más antiguos. Desde su desarrollo, a finales de la década de 1940, se utiliza en la industria aeroespacial y automotriz entre otras [21].

En este proceso, esquematizado en la Figura 1.5, fibras continuas se impregnan con resina y se enrollan sobre un mandril giratorio siguiendo un patrón preestablecido. Este patrón de enrollamiento se logra mediante la rotación horizontal del mandril y el desplazamiento del ojal que entrega la fibra a lo largo de su eje longitudinal.

Cuando el mandril está completamente cubierto y tiene el espesor deseado, la resina se cura en un horno en el que la pieza gira constantemente para evitar la acumulación de resina.

Una vez completado el curado, se retira el mandril y se obtiene la estructura compuesta hueca, a excepción de algunos casos, como la producción de algunos recipientes a presión donde el mandril actúa como revestimiento interno de la pieza final [2].

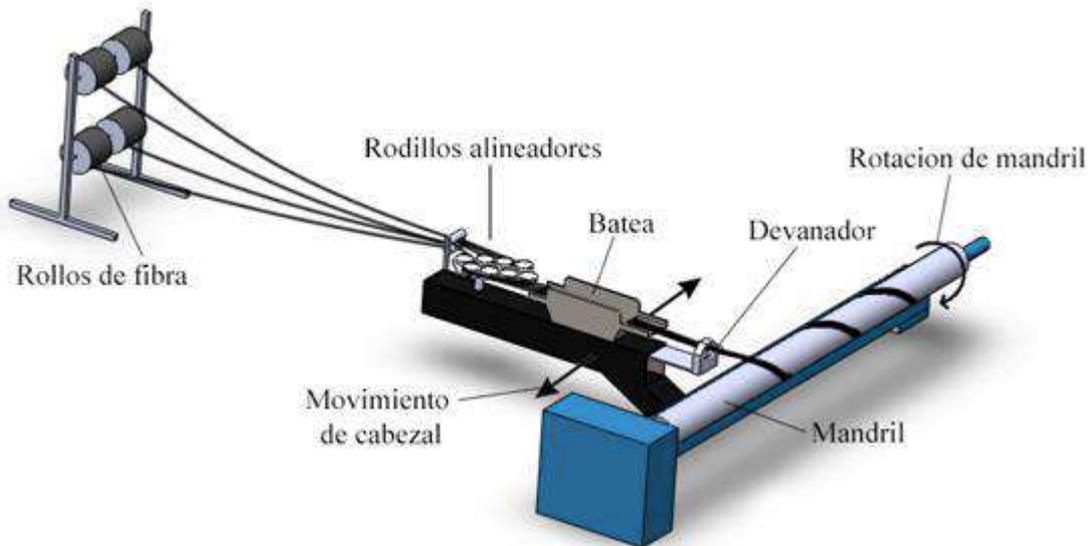


Figura 1.5. Esquema de la fabricación de tubos por *filament winding* [22].

Al igual que en la pultrusión, en el *filament winding* se logran piezas con un alto contenido de fibra, lo que resulta en muy buenas propiedades mecánicas [19].

APLICACIONES

Este método puede crear elementos generalmente en forma de cilindros y tubos, por ejemplo, recipientes a presión, tuberías para transporte de fluidos, cañas de pescar y ejes de palos de golf [2]. El interés y los constantes avances de la técnica fueron especialmente impulsados por el constante desarrollo de los recipientes a presión utilizados en la industria aeroespacial, aeronáutica, marina y comercial [23].

MATERIALES

Entre las fibras más utilizadas en *filament winding* se encuentran las fibras de vidrio y carbono [23][21]. Pueden utilizarse en forma de mechas, cintas y telas.

Las resinas termorrígidas más utilizadas en este método de procesamiento son las poliéster, viniléster y epoxi. Las resinas de poliéster y viniléster se utilizan en aplicaciones en las que se requiere resistencia a diversos productos químicos. Las resinas epoxi se utilizan principalmente en productos de alto rendimiento que requieran propiedades mecánicas superiores [21].

Es importante considerar la viscosidad y el tiempo de vida al evaluar si una resina será apta para *filament winding*. Las viscosidades adecuadas para el proceso suelen estar en el rango de 0,35 a 1,5 Pa·s a 25°C [21]. Estos valores son los óptimos para garantizar una buena impregnación de las fibras y facilitar la eliminación del aire atrapado durante el proceso. Una viscosidad menor puede dificultar el control del contenido de resina y una mayor viscosidad puede favorecer el atrapamiento de aire. Además, será ventajoso que la resina experimente una baja contracción durante el curado para reducir las tensiones internas y facilitar la extracción del producto del mandril. Por otro lado, el tiempo de vida de la resina, conocido por su denominación en inglés *pot-life* debe ser lo bastante extenso para evitar que polimerice prematuramente antes de que todas las capas del compuesto se hayan apilado [2].

MANDRIL

El mandril es la superficie sobre la cual se enrollan las fibras impregnadas y define la geometría del producto. Debe mantener la precisión e integridad dimensional durante toda su vida operativa y soportar las temperaturas de curado y la presión ejercida por el enrollamiento de la fibra durante el proceso [21]. Su acabado superficial define el acabado de la superficie interior del producto.

Cuando no forman parte de la pieza final, su extracción, luego del curado, debe ser fácil. En general los mandriles extraíbles se fabrican en aleaciones de acero con buena resistencia al desgaste y un coeficiente de expansión térmica bajo, pero existen mandriles de aluminio, de arena solubles en agua y de yeso [2][21].

En los recipientes a presión con revestimiento interno, metálico o polimérico, el revestimiento sirve de mandril durante el procesamiento [2]. Los productos con revestimiento tienen buena impermeabilidad a los gases por lo que son ideales para almacenarlos.

VENTAJAS

Algunas de las ventajas del *filament winding* son:

1. Es un proceso fácilmente automatizable, que requiere de pocos operadores y permite obtener piezas de calidad constante a velocidades de procesamiento relativamente altas [21].
2. Permite un alto contenido de fibra, lo que resulta en productos de alta resistencia.
3. La posibilidad de controlar la dirección del refuerzo mediante el ángulo de bobinado permite la producción de piezas de alta resistencia en direcciones específicas.

4. Permite fabricar productos de grandes dimensiones. Se ha utilizado para fabricar tanques de almacenamiento de hasta 15 m de diámetro [21].
5. El desperdicio de materiales es mucho menor que en otros métodos de procesamiento de compuestos poliméricos.

LIMITACIONES

Entre las limitaciones del procesamiento pueden mencionarse las siguientes:

1. No puede utilizarse en productos con perfiles de curvatura inversa o perfiles complejos.
2. Sólo puede emplearse con resinas que tengan una viscosidad adecuada a la temperatura de trabajo (el límite superior práctico son los 1,5 Pa.s).
3. La inversión de capital necesaria supera a la que requieren otras técnicas de procesamiento de materiales compuestos.
4. No resulta sencillo conseguir un buen acabado en la superficie externa de la pieza, requiere de moldes externos o dispositivos de compactación [21].

PARÁMETROS

La calidad del producto obtenido por *filament winding* dependerá de varios parámetros. Entre ellos las propiedades de la matriz y el refuerzo utilizados, los ángulos de bobinado definidos y la secuencia de apilamiento resultante, la tensión aplicada sobre las fibras durante el enrollamiento, la velocidad de enrollamiento y las temperaturas empleadas durante el curado [2].

1.4. RECIPIENTES A PRESIÓN DE MATERIAL COMPUESTO

Un recipiente a presión es un contenedor diseñado para mantener fluidos o gases a una presión interna diferente a la presión atmosférica. Estas estructuras son comunes y pueden encontrarse en una variedad de máquinas, desde las máquinas a vapor y locomotoras del siglo XVIII hasta los motores de cohete y las naves espaciales modernas [21].

TIPOS DE RECIPIENTES Y USOS

La necesidad de recipientes livianos impulsó la evolución de la estructura de los recipientes a presión, llevando a la incorporación de materiales compuestos en su fabricación. En la actualidad, los recipientes a presión utilizados en la industria son fabricados principalmente por la técnica de *filament winding*, y pueden clasificarse según su diseño estructural en los cinco tipos que se detallan en la Figura 1.6.

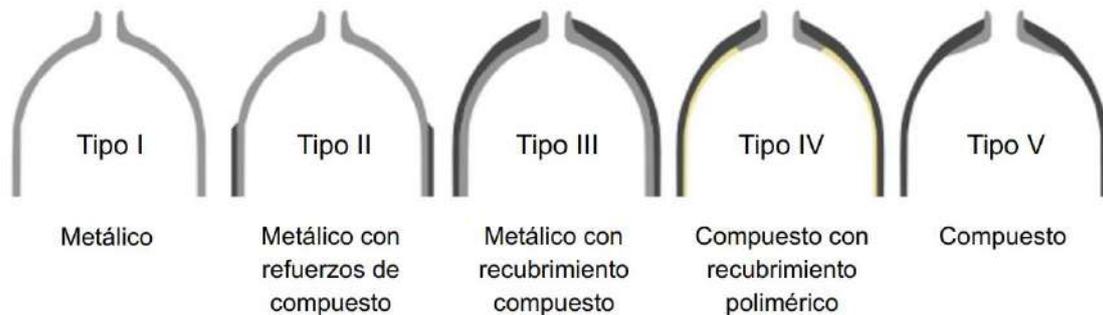


Figura 1.6. Cinco tipos comunes de recipientes a presión.

Desde el recipiente Tipo I hasta el Tipo V, el uso de materiales compuestos aumenta progresivamente, lo que resulta en una disminución en el peso del recipiente para cargas mecánicas similares. Además, aumentan la complejidad de la fabricación y el costo, por lo que varían sus aplicaciones finales.

TIPO I

Los recipientes tipo I son totalmente metálicos, generalmente de acero o aluminio. Constituyen la mayoría de los recipientes utilizados en la actualidad, Son los más simples de diseñar y fabricar, y los de mayor peso (alrededor de 1,4 kg/litro) [2]. Se han utilizado desde fines de la década de 1920 y se utilizan todavía, por ejemplo, para el almacenamiento de gas natural en automóviles [24]. No son recipientes aptos para el almacenamiento de hidrógeno [2].

TIPO II

Son recipientes metálicos parcialmente reforzados con una capa de material compuesto. Su costo puede ser hasta un 50 % mayor que el de los recipientes Tipo I, pero su peso se reduce hasta en un 35 % [2].

TIPO III

Los recipientes Tipo III son recipientes metálicos recubiertos completamente con material compuesto. La estructura metálica suele ser de aluminio [2]. En este tipo de recipientes, gran parte de las cargas estructurales son soportadas por el material compuesto, lo que permite reducir significativamente el espesor metálico en comparación con los tanques de Tipo I y Tipo II y, en consecuencia, su peso total [2].

TIPO IV

Son recipientes de material compuesto con cabezales metálicos y recubiertos internamente de un revestimiento polimérico. El revestimiento interior suele ser de

polietileno de alta densidad o poliamidas y actúa como barrera, controlando la permeación del gas almacenado. Los cabezales suelen ser de aluminio o acero inoxidable [2]. Se utilizan para el almacenamiento de hidrógeno y gas natural comprimido en vehículos y algunas aplicaciones aeroespaciales. En la actualidad son la mejor solución para el almacenamiento de hidrógeno a alta presión.

TIPO V

El recipiente a presión Tipo V está fabricado casi completamente con material compuesto, lo que lo convierte en la opción con mayor potencial para lograr recipientes livianos [3]. Esta generación de recipientes no cuenta con el recubrimiento polimérico interno utilizado como barrera en los recipientes Tipo IV. Por lo tanto, para poder utilizarlos para el almacenamiento de gases, el compuesto laminado, además de soportar altas presiones, debe actuar como barrera para prevenir la permeación del gas desde el interior. Esta nueva exigencia ha limitado su aplicación comercial [4], y hasta ahora solo se han utilizado en el sector aeroespacial [24].

En la actualidad, frente a la urgencia de explorar nuevas alternativas a los combustibles fósiles, el hidrógeno emerge como un vector energético prometedor en la industria automotriz. Sin embargo, para que la economía del hidrógeno pueda ser una realidad no sólo es necesario producirlo a partir de recursos autóctonos, a bajo costo y de manera respetuosa con el medioambiente, también se debe conseguir una forma tecnológica y económicamente viable de transportarlo y almacenarlo [25].

Si bien desde el punto de vista energético entre todos los combustibles el hidrógeno es el que posee la máxima relación energía/peso, la densidad del hidrógeno es de 0,0898 g/l en condiciones normales de presión y temperatura. Esto significa que 1 kg de hidrógeno ocupa 11,135 m³. Resulta entonces que el hidrógeno, almacena una menor cantidad de energía por unidad de volumen comparado con otras fuentes de energía como, por ejemplo, el gas natural o la nafta. Por lo tanto, es necesario desarrollar tanques de almacenamiento livianos que permitan su transporte de manera segura a altas presiones, reduciendo su volumen sin añadir un peso adicional excesivo.

Las propiedades de los compuestos epoxi/fibra de carbono permiten la construcción de recipientes Tipo V muy livianos y capaces de soportar las presiones operativas de la industria automotriz [4], pero si el material compuesto laminado debe actuar como material de barrera, se debe considerar la influencia que la formación de microfisuras en la matriz del laminado puede tener en la permeación efectiva del gas contenido. El mecanismo de formación de microfisuras se detalla en la sección 1.5.

1.5. MICROFISURACIÓN DE LA MATRIZ

En muchas aplicaciones de materiales compuestos, los refuerzos consisten en fibras largas que se disponen alineadas en más de una dirección para proporcionar al componente una alta resistencia a distintos esfuerzos [5].

En este tipo de laminados, la primera forma de daño suele ser la microfisuración de la matriz: grietas intralaminares que se extienden paralelas a las fibras. Pueden formarse debido a esfuerzos de tracción, fatiga o tensiones térmicas [26]. En general, se observan en regiones donde las fibras se encuentran perpendiculares al eje de tensión principal [27][28]. En laminados reforzados con fibras de vidrio o carbono se generan para deformaciones de, como máximo, el 30 % de la deformación de rotura del compuesto [6].

Aunque en muchas aplicaciones las microfisuras no generan una gran degradación de las propiedades mecánicas del compuesto, en tuberías o recipientes a presión pueden causar fugas o exudaciones [6]. Además, especialmente en condiciones de carga cíclica, pueden propiciar la aparición de otras formas de daño, como la delaminación o la rotura de fibras [5], que puedan conducir a una falla catastrófica [6]. Por lo tanto, al utilizar un compuesto laminado es importante conocer cómo se forman las microfisuras, qué efectos tienen sobre las propiedades y cómo contribuyen en la aparición de nuevas formas de daño.

Para estudiar experimentalmente el comportamiento a la microfisuración de un material compuesto, es ventajoso utilizar sistemas laminados de capas cruzadas.

ESTUDIO DE LA MICROFISURACIÓN EN LAMINADOS DE CAPAS CRUZADAS

Los laminados se obtienen a partir de la superposición de varias capas de refuerzo que se pueden orientar según sea conveniente. Al describirlos se debe especificar, además del material, la orientación del refuerzo en cada capa y la secuencia de apilamiento, es decir, cómo están dispuestas. Para ello, se utiliza el siguiente código abreviado:

- Cada capa se indica con un número que representa la dirección de las fibras con respecto a un eje de referencia, en grados. En general, se considera que la dirección del eje es la de la carga axial más grande. Por lo tanto, las capas 0° son las que tienen los refuerzos alineados con la carga.
- Se identifican en orden secuencial, separando con una barra las capas consecutivas si sus ángulos son diferentes.
- Si capas adyacentes tienen la misma orientación, en magnitud y sentido, se indica mediante un subíndice numérico.

- Si distintas capas se orientan en ángulos de igual magnitud, pero sentido opuesto se indica mediante el signo “+” o “-“. Los ángulos positivos y negativos deben ser consistentes con el sistema de coordenadas elegido.

- Los laminados simétricos se describen de forma secuencial, comenzando en una cara y finalizando en el punto medio. Con un subíndice “s” se indica que sólo se muestra la mitad del código. Los laminados simétricos con un número impar de capas se describen de igual forma que los simétricos, a excepción de la capa central que se enumera subrayada en último lugar para identificarla como plano de simetría.

En la Figura 1.7. se muestra, como ejemplo, una secuencia de apilamiento $[0_2/90_2]_s$, laminado de ocho capas. En las dos primeras capas, las fibras están orientadas paralelas al eje principal; en las siguientes cuatro capas, las fibras están orientadas a un ángulo de 90 grados; y finalmente, en las dos últimas capas, las fibras están nuevamente alineadas respecto al eje de carga.

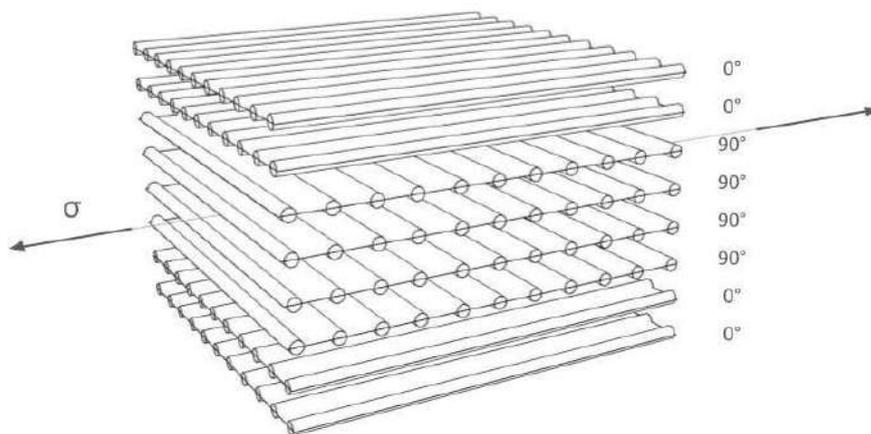


Figura 1.7. Secuencia de apilamiento $[0_2/90_2]_s$.

Si se ensayan laminados de tipo $[0_n/90_m]_s$ cargados uniaxialmente, las microfisuras aparecen sistemáticamente en las capas interiores a 90° y se multiplican conforme aumenta la carga aplicada hasta alcanzar cierto valor de saturación [29]. Como muestra la Figura 1.8, esquema de borde de probeta de un laminado $[0_2/90_2]_s$ dañado, son transversales a la dirección de carga y, por eso, a veces se denominan grietas transversales [26].

En matrices epoxi, la microfisuración ocurre con deformaciones inferiores al 0,5 % [6]. Se ha demostrado que la deformación a la que aparece aumenta al disminuir el espesor de las capas centrales [5]. Además, en las capas a 90° más gruesas las fisuras se forman y propagan instantáneamente mientras que en capas más delgadas pueden propagar lentamente a medida que aumenta la deformación [6]. Cuanto más gruesa es

la capa transversal, mayor es la densidad de microfisuras y, por tanto, menor la separación entre ellas [5][6].

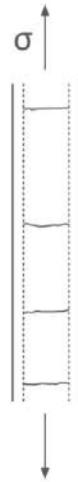


Figura 1.8. Esquema de borde de probeta de un laminado $[0_2/90_2]_s$ dañado [30].

1.6. VITRÍMEROS

Se denominan vitrímeros a las redes poliméricas que poseen enlaces covalentes dinámicos. Estos enlaces tienen la capacidad de cambiar la topología de la red a través de reacciones de intercambio, manteniendo invariable el número de enlaces en la red [7][8]. Son polímeros entrecruzados químicamente con un comportamiento viscoelástico particular. Para poder describirlo deben definirse dos temperaturas características: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fijación topológica (T_v) [8].

En general, la T_g es menor que la T_v y el vitrímero permanece en estado sólido vítreo hasta alcanzar su temperatura de transición vítrea. Una vez superada, pierde rigidez y permanece en un estado gomoso hasta llegar a la temperatura de fijación de la topología. Al alcanzar esta temperatura se activa el intercambio de enlaces y adopta un comportamiento similar al de un fluido viscoelástico: su viscosidad varía en función de la temperatura según una relación tipo Arrhenius. Esta transición es reversible y ocurre sin cambios en la densidad de puntos de entrecruzamiento.

En los casos en que la T_v resulta menor que la T_g , la viscosidad del vitrímero cae abruptamente una vez superada la temperatura de fijación de la topología, variando con la temperatura conforme una relación de tipo Arrhenius.

La T_v se define como la temperatura a la que el material alcanza una viscosidad de 10^{12} Pa.s. Representa la transición de sólido viscoelástico a líquido viscoelástico, estado en el cual el material se vuelve maleable, moldeable y reprocesable lo que posibilita la relajación de tensiones residuales, la autorreparación de la red y su reciclaje [8][31].

Al diseñar un material vitrímérico deben considerarse las dos transiciones y sus correspondientes temperaturas. Estas temperaturas pueden controlarse mediante parámetros como la densidad de entrecruzamiento, la rigidez intrínseca de los monómeros, la cinética de la reacción de intercambio y la densidad de enlaces intercambiables [32].

VITRÍMEROS EPOXI

En las últimas décadas se han desarrollado una gran variedad de vitrímeros. Entre los sistemas más estudiados se encuentran los vitrímeros epoxi [9].

Debido a la amplia utilización de las resinas epoxi en una gran variedad de aplicaciones, el desarrollo de vitrímeros epoxi presenta un potencial significativo. Estos materiales ofrecen la posibilidad de prolongar la vida útil de una pieza mediante un proceso de autorreparación, así como de reducir los residuos generados por la industria mediante nuevas vías de reciclaje o reprocesamiento. Además, son fácilmente escalables y aplicables en la industria por la disponibilidad de monómeros y la simplicidad de su síntesis [32].

La estrategia más estudiada para obtener una red epoxi con la capacidad de modificar su topología es la inducción de reacciones de transesterificación. La transesterificación, esquematizada en la Figura 1.9, es la reacción entre un grupo alcohol y un éster para formar un nuevo éster y otro alcohol. Generalmente requiere temperaturas elevadas, y ocurre en presencia de un catalizador [33].

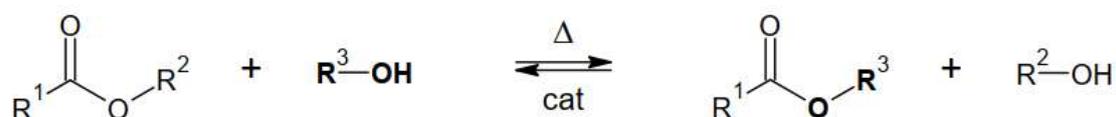


Figura 1.9. Reacción de transesterificación.

A continuación, se describen dos estrategias ya exploradas en investigaciones previas para obtener vitrímeros epoxi.

1.6.1. REDES VITRIMÉRICAS EPOXI – ÁCIDO

Como se muestra en la Figura 1.10, la reacción de adición de anillos epoxi con ácidos policarboxílicos produce grupos hidroxí éster. Para una relación estequiométrica de uno a uno entre ácido y epoxi, se obtienen iguales cantidades de grupos éster que de grupos hidroxilo. Estos enlaces, a una temperatura adecuada, pueden dar lugar a reacciones de intercambio entre enlaces éster y grupos hidroxilo.

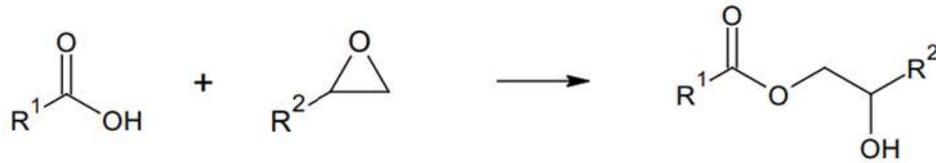


Figura 1.10. Reacción entre un grupo epóxido y un ácido carboxílico que origina una unidad repetitiva con éster y un hidroxilo.

Sin la adición de ningún catalizador, la reacción de transesterificación es demasiado lenta; por lo tanto, en general, se agregan sales metálicas o bases, catalizadores que reducen el tiempo de intercambio.

Las redes epoxi-ácido, en general, son redes epoxi de T_g bajas, que presentan propiedades elastoméricas o bien propiedades mecánicas limitadas a temperatura ambiente.

1.6.2. REDES VITRIMÉRICAS EPOXI – ANHÍDRIDO NO ESTEQUIOMÉTRICAS

Como se detalló en la sección 1.1.2, al utilizar un anhídrido como agente de curado se utilizan aceleradores. Entre los aceleradores más utilizados se encuentran las aminas terciarias. La Figura 1.4 muestra un esquema de la polimerización en cadena que ocurre durante el curado en ese caso.

Al reaccionar un grupo epoxi con un anhídrido, no se generan grupos hidroxilo, algo crucial para observar reacciones de transesterificación. Pero cuando la reacción ocurre con un exceso de anillos epoxi y en presencia de un catalizador metálico se observan grupos hidroxilo en las redes epoxi-anhídrido. Aunque no está del todo claro, algunos trabajos sugieren que estos grupos pueden ser el resultado de reacciones de apertura del anillo epoxi causadas por moléculas de agua presentes naturalmente en el catalizador metálico [34].

La transesterificación en redes de este tipo permite obtener vitrímeros con un mayor módulo de almacenamiento y una temperatura de transición vítrea superior a las redes epoxi-ácido, con propiedades mecánicas comparables a las utilizadas en el desarrollo de materiales compuestos.

1.7. MONITOREO DE EMISIÓN ACÚSTICA

La emisión acústica (EA) se define como el fenómeno por el cual se generan ondas elásticas transitorias mediante la rápida liberación de energía de fuentes localizadas dentro de un material [35].

En líneas generales, la técnica de monitoreo por emisión acústica consiste simplemente en registrar eventos acústicos y correlacionarlos con los daños que los generan.

Por lo general, la emisión se produce como una liberación de una serie de paquetes cortos e impulsivos de energía, que viajan como un frente de onda esférico hacia la superficie del material [35]. Allí un transductor puede transformar estas ondas de tensión en señales eléctricas [36]. El procesamiento y análisis de estas señales puede revelar información sobre el mecanismo de liberación de energía.

En los materiales compuestos, las fuentes de EA más comunes son la fractura de la fibra, la microfisuración de la matriz o una falla en la interfaz fibra-matriz [36], [37][37].

La EA se utiliza para una variedad de aplicaciones en ciencia e ingeniería de materiales y es una buena alternativa para monitorear los procesos de fractura en estructuras de material compuesto solicitadas porque permite la inspección de un área continua relativamente extensa [30][35].

SEÑAL DE EMISIÓN ACÚSTICA

Una señal de emisión acústica se caracteriza mediante los parámetros detallados en la Figura 1.11.

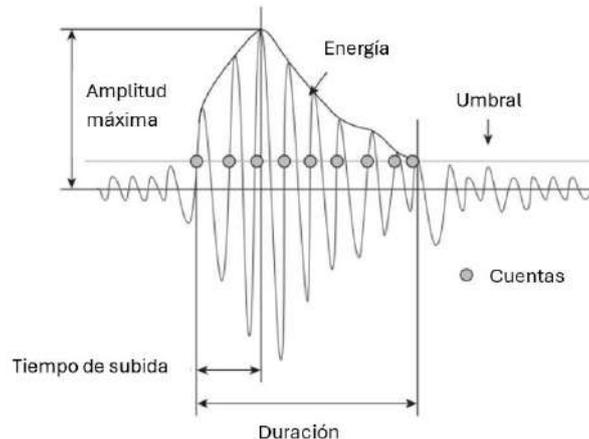


Figura 1.11. Parámetros de una onda de EA [38].

Estos parámetros dependen del nivel de umbral, un valor mínimo de voltaje establecido en el instrumento para eliminar el ruido de baja amplitud de las señales.

Un equipo de EA consta, como mínimo, de tres unidades: una unidad de detección de señales, una unidad de adquisición de datos y una unidad de procesamiento y análisis [35].

El sensor, en general, es un piezoeléctrico que se coloca directamente sobre la muestra. Para garantizar un buen contacto acústico es habitual utilizar acopladores, como la

grasa siliconada o la cera natural. Las señales detectadas se filtran, amplifican y luego se registran en función del tiempo.

MONITOREO DE LA MICROFISURACIÓN DE LA MATRIZ CON EA

El monitoreo de emisión acústica es una técnica eficaz y repetitiva si se emplea para obtener un registro del fenómeno de microfisuración [30][37].

Estudios previos indican que, para un mismo compuesto, cada mecanismo de falla produce una señal en un rango de frecuencias diferente. En todos los casos, la microfisuración se correlaciona con frecuencias más bajas que la delaminación y la rotura de fibras [39]. Sin embargo, no es posible anticipar dentro de qué rango de frecuencias se encontrará la emisión acústica originada por la microfisuración de una matriz determinada. Este rango no solo depende del modo de falla y la naturaleza del compuesto, sino también del equipo de emisión acústica, el método de ensayo, las dimensiones de la probeta y el contenido de refuerzo, entre otros factores. En consecuencia, la interpretación de las señales de EA puede resultar difícil si diferentes mecanismos de falla ocurren simultáneamente.

El estudio se simplifica cuando se realiza durante ensayos de tracción uniaxial sobre laminados compuestos del tipo $[0_m/90_n]_s$, en los que la microfisuración será el mecanismo de falla predominante y fuente de la mayor parte de las señales de emisión. Sin embargo, para validar el método como técnica de monitoreo de la formación de microfisuras, será necesario utilizarlo inicialmente realizando en simultáneo un conteo manual de las microfisuras en la probeta [30]. Luego, será posible determinar en qué rango de frecuencias se encuentran los eventos acústicos generados por microfisuración de la matriz y despreciar los eventos fuera de dicho rango.

El monitoreo visual en tiempo real de la aparición de microfisuras puede realizarse mediante microscopía y resulta un método sencillo para ensayos de tracción uniaxial sobre laminados compuestos del tipo $[0_m/90_n]_s$, donde las fisuras en la capa central serán de tipo túnel y, como consecuencia, la inspección de un borde de la probeta puede considerarse representativa de lo que ocurre en todo su ancho. Durante el ensayo, estas fisuras permanecerán abiertas, lo que permitirá su fácil observación a través de un microscopio [30].

2 MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO

2.1. MATERIALES

Las especificaciones de cada uno de los materiales empleados y sus estructuras químicas se detallan en la Tabla 2.1 y Figura 2.1 respectivamente.

Luego de un estudio preliminar, que se detalla en la sección 2.4, se seleccionaron las dos formulaciones con mayor potencial para obtener compuestos reparables. Con ellas se fabricaron placas de material compuesto reforzado con fibras de carbono. Se utilizaron fibras de carbono TorayCA@T700SC-12000-50C. En la Tabla 2.2 se detallan sus características.

Tabla 2.1. Especificaciones de los materiales empleados.

Epoxi basada en Diglicidil éter de Bisfenol-A	
Proveedor	Dow Chemical
Nombre del producto	DER 383
Densidad	1,16 g/cm ³ (25°C)
Peso molecular	340,41 g/mol
Peso equivalente	181,9 g/eq
n	0,09

Anhídrido metil tetrahidroftálico	
Proveedor	Novarchem S.A.
Nombre del producto	DICURE 319
Densidad	1,21 g/cm ³ (25°C)
Peso molecular	166,2 g/mol.
Peso equivalente	166,2 g/eq

Octoato de estaño	
Proveedor	Sigma - Aldrich
Nombre del producto	Tin(II) 2 -ethylhexanoate
Densidad	1,25 g/cm ³ (25 °C)
Peso molecular	405,12 g/mol
Temperatura de fusión	9 ° C

1-Metilimidazol	
Proveedor	Sigma-Aldrich
Nombre del producto	1-Metilimidazol
Densidad	1,03 g/mL (25 °C)
Peso molecular	82,10 g/mol
Temperatura de fusión	- 6 ° C

Ácido cítrico	
Proveedor	Sigma – Aldrich
Nombre del producto	Ácido cítrico
Densidad	1,54 g/cm ³ (20 °C)
Peso molecular	210,14 g/mol
Peso equivalente	70,05 g/eq
Temperatura de fusión	153 °C – 159 °C

Ácido glutárico	
Proveedor	Sigma - Aldrich
Nombre del producto	Ácido glutárico
Densidad	1,43 g/cm ³ (15 °C)
Peso molecular	132,12 g/mol
Peso equivalente	66,06 g/eq
Temperatura de fusión	98 ° C

Tabla 2.1. Especificaciones de los materiales empleados (continuación).

Ácido sebácico		Glicerol	
Proveedor	Castor Oil	Proveedor	Química DEM
Nombre del producto	Ácido sebácico	Nombre del producto	Glicerina (99%)
Densidad	1,21 g/cm ³	Densidad	1,26 g/mL (25 °C)
Peso molecular	202,25 g/mol	Peso molecular	92,09 g/mol
Peso equivalente	101,13 g/eq		
Temperatura de fusión	135 - 138 ° C		

3DCM	
Proveedor	Distraltec S.R.L.
Nombre del producto	4,4'-diamino-3,3'-dimetil dicitclohexilmetano
Densidad	0,94 g/cm ³
Peso molecular	238,4 g/mol

Tabla 2.2. Especificaciones de los refuerzos empleados

Fibras de carbono	
Proveedor	Toray Composites Materials America
Nombre del producto	Fiber T700S
Densidad de la fibra	1,8 g/cm ³
Diámetro de fibra	7 μm
Tipo de tejido	Unidireccional
Resistencia a la tracción	4900 MPa
Módulo elástico	230 GPa

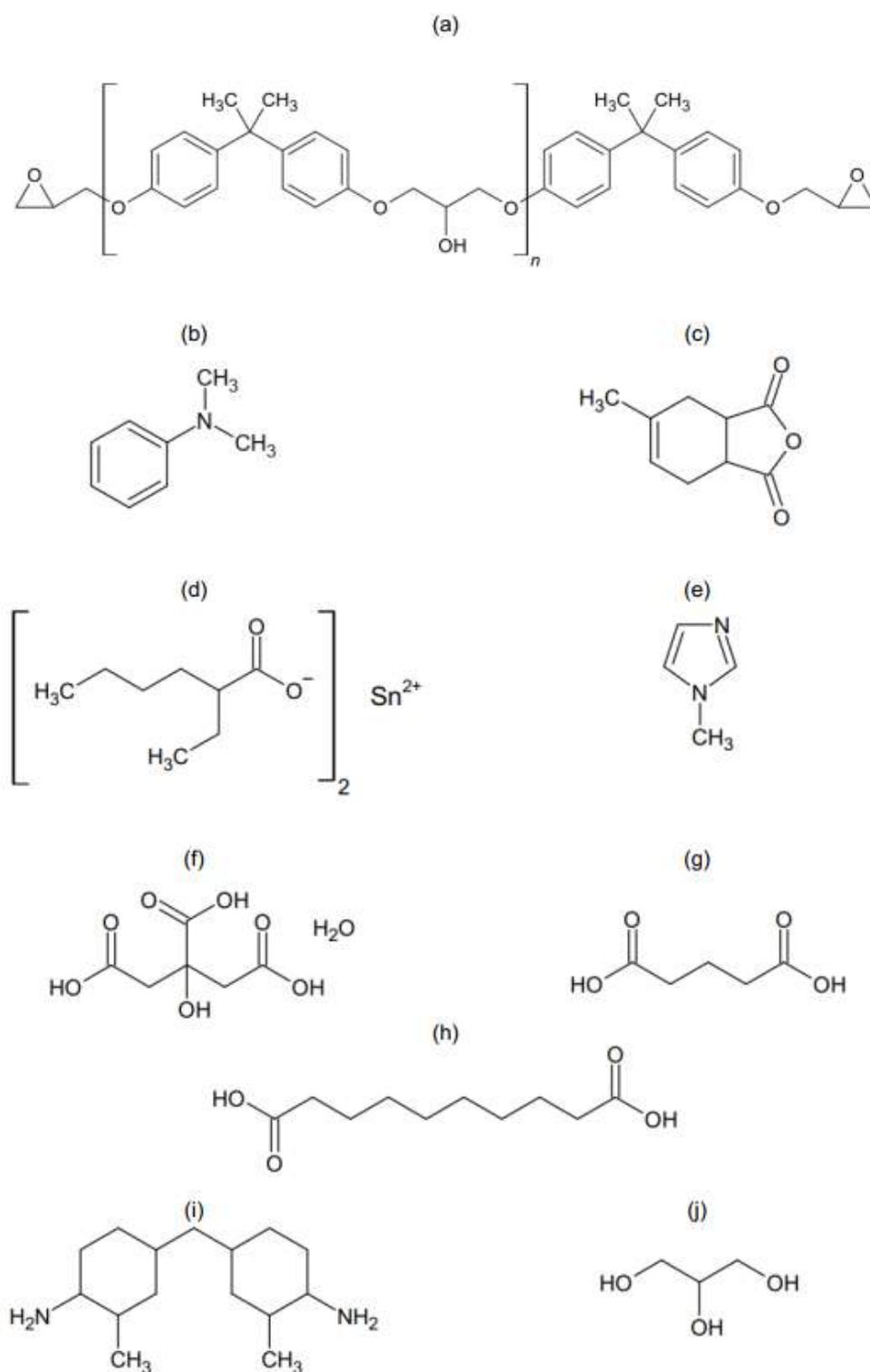


Figura 2.1. Estructura química de (a) oligómero de DGEBA, (b) MTHPA, (c) BDMA, (d) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, (e) 1-Metilimidazol, (f) ácido cítrico monohidratado, (g) ácido glutárico, (h) ácido sebáico, (i) 3DCM y (j) glicerol.

2.2. METODOLOGÍA PARA LA FABRICACIÓN DE PLACAS DE MATRIZ

Para el estudio preliminar de cada una de las formulaciones y la determinación de sus propiedades se fabricaron placas de distintos espesores colando las mezclas entre dos placas metálicas cubiertas de una tela autoadhesiva de politetrafluoroetileno (Teflón) como las que se muestran en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Placas metálicas cubiertas de una tela autoadhesiva de Teflón.

El espesor de cada una de las muestras se estableció utilizando como separador entre las placas metálicas un cordón de caucho del diámetro adecuado. En todos los casos el ciclo de curado incluyó cuatro etapas de 1 hora cada una: a 60 °C, 90 °C, 140 °C y 180 °C. Al finalizar el ciclo de curado las placas se desmoldaron y mecanizaron para obtener probetas con las dimensiones necesarias.

2.3. METODOLOGÍA PARA LA FABRICACIÓN DE PLACAS DE MATERIAL COMPUESTO

Para la fabricación de placas de material compuesto epoxi-fibra de carbono se utilizó un molde metálico cubierto de una tela autoadhesiva de politetrafluoroetileno (Teflón).

El molde utilizado, detallado en el esquema de la Figura 2.3, permite obtener placas de 12 centímetros de ancho y 12 centímetros de largo. Se compone de dos piezas principales de acero y cuatro separadores de cobre que permiten definir la altura de la cavidad y, en consecuencia, el espesor de la placa de material compuesto.

En todos los casos se utilizaron separadores de cobre de 2 mm de espesor. Se emplearon 8 capas de tejido unidireccional de fibra de carbono en cada placa consiguiendo una fracción volumétrica de fibra de 50% según la Ecuación 2.1.

$$\phi_f = \frac{v_f}{v_T} = \frac{\frac{m_f}{\rho_f}}{A t} = \frac{n \xi A}{A t} = \frac{n \xi}{t \rho_f} \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

donde: ϕ_f es la fracción volumétrica de fibra, v_f es el volumen de fibras, v_T es el volumen total, m_f es la masa total de las fibras, ρ_f es la densidad de fibras, A es el área superficial, t es el espesor de la placa, n es la cantidad de capas de tejido de fibras y ξ es la densidad superficial del tejido de fibras.

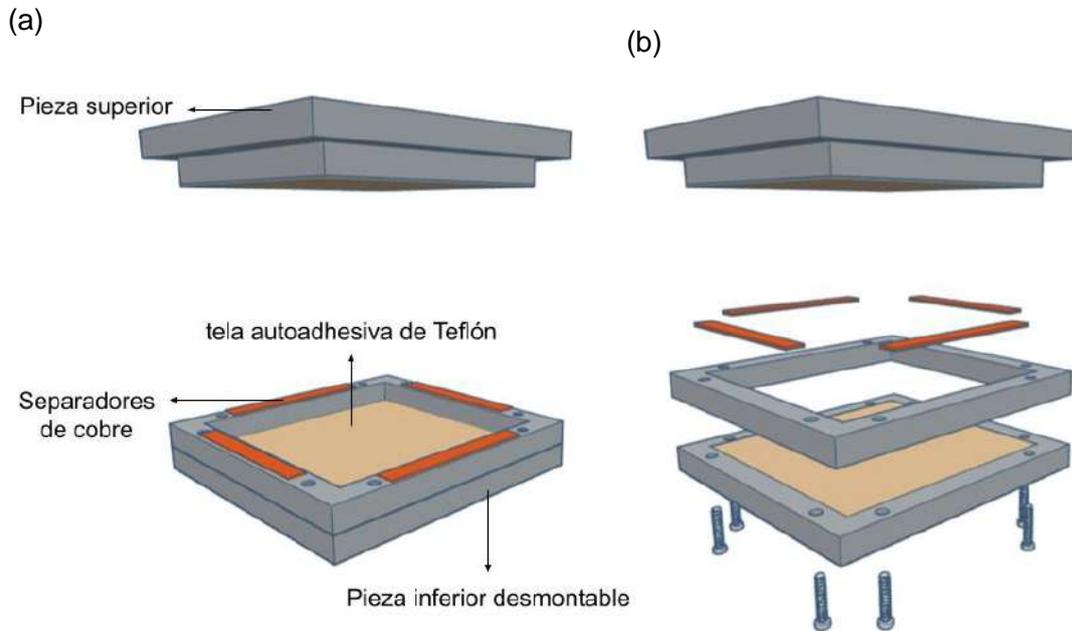


Figura 2.3. (a) Esquema del molde utilizado para obtener placas de material compuesto y (b) despiece.

El laminado se realizó de forma manual. En primer lugar, se pre-impregnaron con resina las capas de tejido de fibra utilizando un rodillo de aluminio con anillos. Los anillos del rodillo y los canales que se forman entre ellos facilitan la distribución de la resina y la eliminación de burbujas. Luego, las capas de tejido impregnadas se apilaron y asentaron dentro del molde, con ayuda del rodillo de aluminio, según la secuencia $[0_2/90_2]_s$ que se muestra en la Figura 1.7.

El molde cerrado fue sometido a una fuerza de 10 toneladas durante dos horas en una prensa hidráulica de placas calefaccionadas, allí el exceso de resina fue expulsado del molde. Durante la primera hora se mantuvo a 60 °C y luego a 90 °C.

El ciclo de curado continuó exponiendo el molde a 140 °C durante una hora en una estufa de convección. Al finalizar, las placas se desmoldaron y se descartaron los bordes en los que se observó que la alineación de las fibras no era correcta. En todos los casos,

se realizó un tratamiento térmico adicional sobre las placas fuera del molde, durante 1 hora a 180 °C dentro de una estufa de convección.

2.4. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATRICES

No todas las formulaciones mencionadas se sometieron a todos los ensayos de caracterización. Sólo se efectuó un ensayo cualitativo de relajación de tensiones en aquellas en que la viscosidad se mantuvo baja durante la fabricación de placas de matriz. Luego, considerando los distintos comportamientos observados durante este ensayo se seleccionaron dos formulaciones.

En las dos formulaciones seleccionadas se realizó la determinación de la temperatura de transición vítrea, ensayos de tracción, el estudio de la relajación del esfuerzo cortante y un análisis térmico dinámico-mecánico.

2.4.1. ENSAYO CUALITATIVO DE RELAJACIÓN DE TENSIONES

Para evaluar cualitativamente la relajación de las distintas formulaciones se realizó el ensayo detallado en la Figura 2.4, que consta de las siguientes 3 etapas:

1. Una probeta rectangular de cada placa de matriz (ancho: 25 mm, largo: 65 mm, espesor: 2,5 mm) se calentó hasta 100 °C (temperatura mayor a la Tg esperada para las formulaciones de estudio) e inmediatamente se deformó en forma de “C” manualmente rodeando un eje central de 75 mm de diámetro. Se expuso, curvada, dos horas a 180 °C con el objetivo de fijar la forma curva como nueva forma permanente y luego se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente.
2. La probeta curvada se expuso nuevamente a una temperatura de 100 °C, se aplastó manualmente y se enfrió hasta temperatura ambiente para fijar la forma plana como forma temporal.
3. La probeta plana se expuso a 100 °C, libre de fuerzas externas y se analizó en qué medida recuperaba la forma curva pasados algunos minutos.

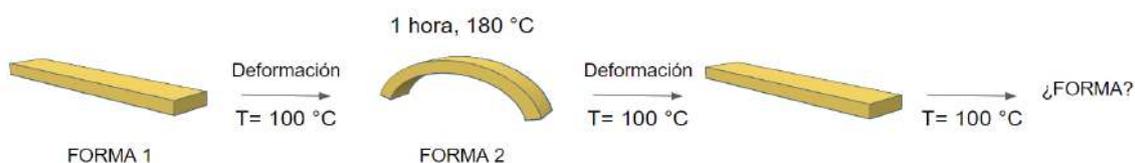


Figura 2.4. Ensayo cualitativo del efecto de relajación de tensiones.

Si el material contiene enlaces dinámicos puede relajar las tensiones internas de la red cuando se inducen en él reacciones de intercambio de enlaces [40]. Existirá cierta temperatura a la que el intercambio de enlaces será lo suficientemente rápido como para permitir la reorganización de la red y reconfigurar su forma permanente.

Este ensayo permite determinar de forma preliminar qué formulaciones pueden mostrar propiedades autorreparables, pero no devuelve información sobre el tiempo de relajación ni sobre otras características importantes del proceso como la energía de activación.

2.4.2. DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE RELAJACIÓN DE TENSIONES

Para el estudio de la relajación de tensiones se utilizó un reómetro Anton Paar Physica MCR 301 equipado con una cámara convectiva CTD 600. Se ensayaron probetas de geometría rectangular con una sección transversal de 5 mm de ancho y 1 mm de espesor y una distancia de 15 mm entre mordazas. Se realizaron ensayos isotérmicos a 140 °C, 160°C y 180 °C, aplicando una deformación por torsión $J=5\%$ una vez que la muestra alcanzó la temperatura deseada. Se registró la relajación de tensiones en función del tiempo, expresada como el módulo de relajación $G(t)$.

2.4.3. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las resinas seleccionadas se determinó mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se empleó un equipo TA Q2000, según norma ASTM D3418-08. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, barriendo desde -50°C hasta 200 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Se utilizó un flujo de baja presión de N_2 (20 ml/min) para prevenir reacciones de termo-oxidación.

2.4.4. ANÁLISIS TÉRMICO MECÁNICO DINÁMICO

Para realizar el análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA) se utilizó un reómetro Anton Paar Physica MCR 301 equipado con una cámara convectiva CTD 600. Se ensayaron probetas de geometría rectangular con una sección transversal de 5 mm de ancho y 1 mm de espesor y una distancia de 15 mm entre mordazas. El ensayo se realizó en torsión, aplicando una deformación $J=0,05\%$, con una frecuencia de 1 Hz, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min desde una temperatura de -10 °C y hasta alcanzar los 180 °C. Se registró la evolución del módulo de pérdida G'' y el módulo de almacenamiento G' . Las temperaturas de relajación T_α se definieron como los picos máximos de la curva $\tan \delta = G''/G'$.

2.4.5. ENSAYO DE TRACCIÓN UNIAXIAL

Con el objetivo de obtener las curvas tensión vs. deformación características de los sistemas seleccionados, se realizaron ensayos de tracción uniaxial. Se utilizó una máquina de ensayos universales Instron 3369 equipada con una celda de carga de 50 kN de carga máxima. La deformación se midió utilizando un extensómetro axial de contacto Instron. Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min a temperatura ambiente (20 °C).

Las probetas empleadas se obtuvieron por corte láser de placas de matriz de 2 mm de espesor y se muestran en la Figura 2.5. Su geometría, definida por la norma ASTM D638, se detalla en el esquema de la Figura 2.6.



Figura 2.5. Probetas de matriz para ensayo de tracción uniaxial.

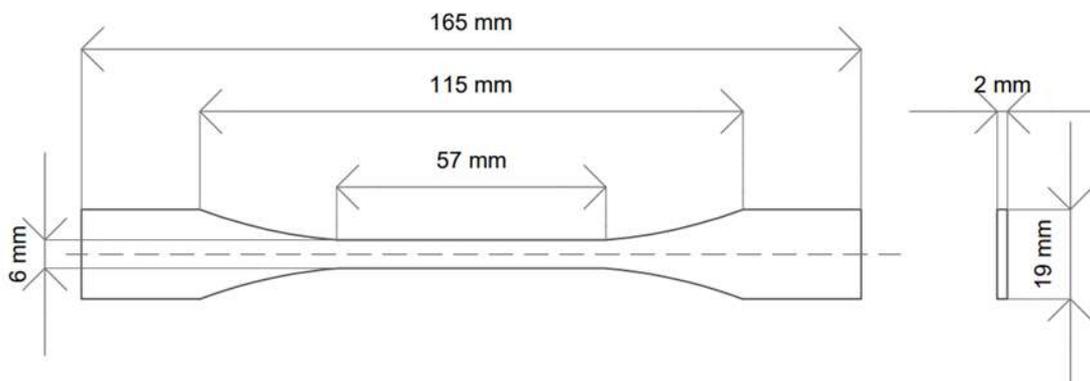


Figura 2.6. Geometría de probetas de matriz para ensayo de tracción uniaxial.

A partir de las curvas se calculó la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la deformación nominal a la rotura según lo indicado en la norma ASTM D638. Se ensayaron al menos cuatro probetas en cada caso.

2.5. ENSAYO DE MICROFISURACIÓN DE COMPUESTOS CON MONITOREO POR EA

Con el propósito de evaluar la capacidad de autorreparación de las formulaciones seleccionadas, se llevaron a cabo tres series de ensayos de tracción uniaxial en cada una de las probetas de material compuesto. La primera prueba realizada sobre cada probeta se denominó "ensayo inicial". Luego se llevó a cabo un segundo ensayo, denominado "probeta dañada", en las probetas que ya habían sido dañadas durante el ensayo inicial. Por último, las probetas fueron expuestas a una temperatura de 180 °C durante 3 horas con el fin de inducir la autorreparación de la matriz, tras lo cual se realizó el último ensayo de tracción uniaxial, denominado "post reparación". Todos los ensayos se realizaron hasta alcanzar cargas menores a las necesarias para inducir delaminación o rotura de fibras en este tipo de compuestos. Estas cargas se conocen gracias a experiencias previas de la División Compuestos Estructurales Termorrígidos.

Al igual que en investigaciones anteriores que abordan el fenómeno de microfisuración en laminados, se utilizó la emisión acústica y la microscopía óptica como método para detectar la aparición de microfisuras [5][6][29]. El monitoreo se realizó en tiempo real con ambas técnicas. Se ensayaron al menos 4 probetas de cada una de las formulaciones estudiadas.

Las probetas de geometría rectangular se muestran en la Figura 2.7. Se obtuvieron mediante el mecanizado de placas laminadas de material compuesto de disposición $[0_2/90_2]_s$ y 2 mm de espesor, fabricadas según la metodología detallada en la sección 2.3. Sus dimensiones se detallan en la Figura 2.8.



Figura 2.7. Probetas de material compuesto epoxi – fibra de carbono para ensayo de tracción uniaxial. (a) Frente. (b) Perfil.

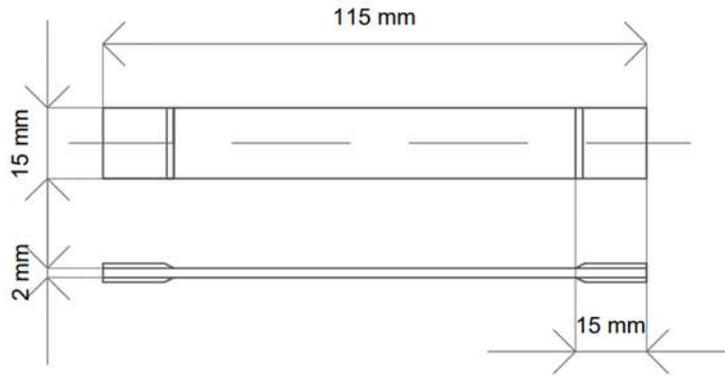


Figura 2.8. Geometría de probetas de material compuesto epoxi – fibra de carbono para ensayo de tracción uniaxial.

Para permitir la detección visual de las microfisuras generadas durante el ensayo, una de las caras longitudinales de cada una de las probetas se pulió manualmente utilizando una pulidora metalográfica y distintos abrasivos de tamaños de grano descendiente. El paso final fue un pulido con paño textil y una suspensión de alúmina (Al_2O_3) de 1 micrón de tamaño de partícula.

Una vez pulidas, las probetas de material compuesto se limpiaron mediante su inmersión en un baño de ultrasonido y, para protegerlas del daño que pueden ocasionarles las mordazas durante el ensayo, se fijaron pestañas en sus extremos. Las pestañas fueron fabricadas en material compuesto epoxi - fibra de vidrio con un espesor de 1 mm, y se fijaron a los extremos de las muestras con adhesivo instantáneo multiuso Loctite.

Para llevar a cabo las pruebas, se empleó una máquina de ensayos universal Instron 3369 equipada con una celda de carga de 50 kN de capacidad máxima.

Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de desplazamiento de 0,2 mm/min en dirección paralela a las capas orientadas a 0° , a temperatura controlada ($20^\circ C$). Durante el desarrollo de las pruebas se realizaron varias inspecciones visuales, recorriendo la longitud de la probeta y registrando la aparición o ausencia de microfisuras. Para ello se utilizó una cámara equipada con un sensor CCD y una lente macro.

El monitoreo de emisión acústica se realizó utilizando un sensor acústico VN Modelo GPW, una unidad de adquisición VN525 con filtros y amplificadores incorporados y el software de control VPNCapture.

Durante el ensayo el sensor se acopló a la superficie de una de las caras de la probeta utilizando bandas elásticas. Se seleccionó un nivel de umbral de 2dB y una ganancia para el amplificador principal de 40dB. El sistema se calibró antes de cada medición con

el ensayo de rotura de lápiz de grafito de acuerdo con la norma ASTM E 1106. El montaje se muestra en la Figura 2.9.

El ensayo se detuvo antes de alcanzar niveles de tensión superiores a los 400 MPa.

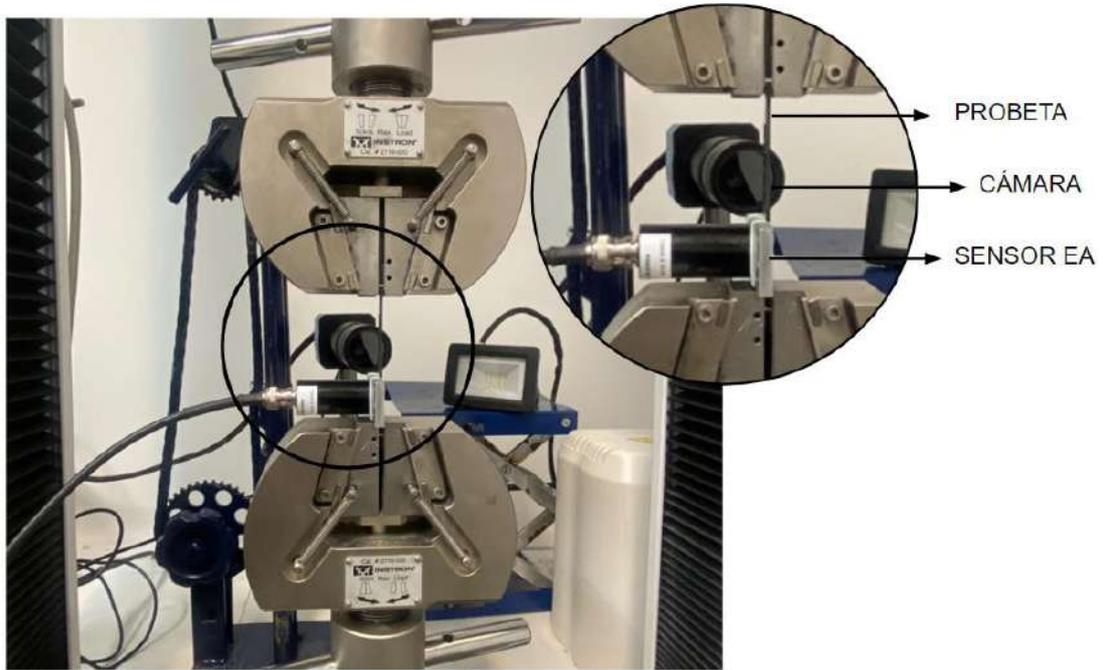


Figura 2.9. Máquina de ensayos universales Instron 3369 preparada para ensayo de microfisuración de compuestos con monitoreo por emisión acústica.

En la Figura 2.10 se muestra un esquema simplificado del montaje de todo el equipamiento utilizado durante este ensayo.

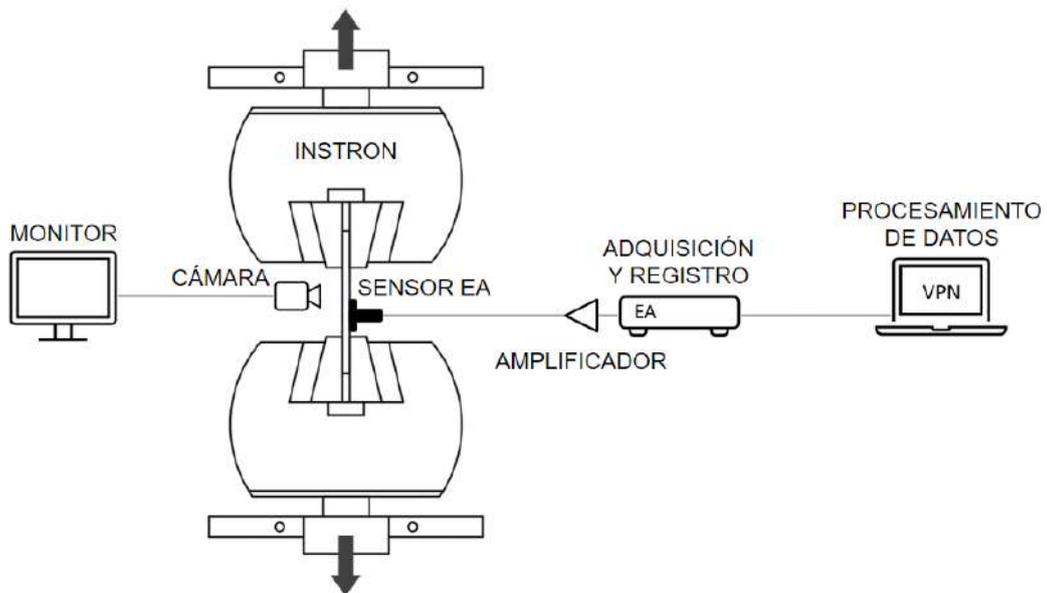


Figura 2.10. Esquema del equipamiento utilizado en el ensayo de microfisuración de compuestos con monitoreo por emisión acústica.

3 FORMULACIONES

Durante el desarrollo del presente trabajo se estudiaron numerosas formulaciones con el objetivo de obtener una matriz epoxi con enlaces dinámicos, adecuada procesabilidad y una temperatura de transición vítrea aceptable. Todas ellas surgieron de la modificación del sistema que llamaremos EAn, compuesto por:

- Resina epoxi basada en diglicidil éter de Bisfenol-A (DGEBA).
- Anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA) con 1% en peso de bencildimetilamina (BDMA) diluido, incorporado como iniciador de la reacción epoxi-anhídrido.

La relación de masas de DGEBA/MTHPA utilizada como estequiométrica es cercana a la relación estequiométrica teórica, y se estableció experimentalmente como los valores que permiten obtener la mayor Tg.

De acuerdo con lo descrito en la sección 1.6, para obtener un vitrímico a partir de la modificación de una red epoxi-anhídrido es necesario introducir en su estructura química: i) grupos hidroxilo (-OH) que puedan participar en reacciones de transesterificación con los grupos éster; ii) un catalizador para las reacciones de transesterificación (aunque la BDMA utilizada como iniciador pueda, en principio, cumplir ese rol).

El desafío se abordó considerando diferentes estrategias que se describen a continuación. Las proporciones en masa de los componentes utilizados en cada una de las formulaciones se encuentran detalladas en la Tabla 3.1, Tabla 3.2 y Tabla 3.3.

A. INCORPORACIÓN DE ÁCIDOS

En las formulaciones identificadas como EAnAc₁ y EAnAc₂ se reemplazó un 20% y 30% de los equivalentes del MTHPA respectivamente, de la formulación epoxi-anhídrido convencional, por una mezcla de ácido cítrico (80 % en eq. del total de los equivalentes de ácido), glutárico (15 % en eq.) y sebácico (5 % en eq.), tres ácidos comerciales, fácilmente disponibles y económicos.

Los ácidos policarboxílicos reaccionan con los grupos epoxi generando enlaces hidroxíster según el mecanismo detallado en la Figura 1.10. Esto puede dar lugar a reacciones de transesterificación entre enlaces de éster y grupos hidroxilo [31].

Los ácidos y la proporción de cada uno de ellos en la mezcla se definieron con base en la experiencia previa de la División Polímeros Nanoestructurados en este tipo de materiales, con el objetivo de potenciar la autoreparación de la matriz sin modificar en gran medida su procesabilidad y las propiedades mecánicas.

Además, se incorporó un 3,5 y 7 % en masa (respecto de la masa de DGEBA) de octoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como catalizador. Esta cantidad corresponde a un 10 % en moles respecto de los equivalentes de ácido. Trabajos previos informan que el octoato de estaño posee una alta actividad catalítica en reacciones de transesterificación, alta estabilidad en la mayoría de los medios y baja toxicidad [41][42].

Primero, los ácidos se fundieron a 140 °C y se mezclaron. Luego, se incorporaron en la resina epoxi precalentada a 110 °C. Finalmente, se agregó a la mezcla el MTHPA y el $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. En cada etapa se utilizó una varilla de vidrio para mezclar hasta asegurar una completa homogeneización.

B. INCORPORACIÓN DE UNA FUENTE DE GRUPOS HIDROXILO

Como se detalla en la sección 1.6, los hidroxilos reaccionan con el anhídrido de la formulación, inducen la apertura del anillo de su estructura y forman un ácido carboxílico. Estos ácidos carboxílicos son capaces de reaccionar con los grupos epoxi y formar enlaces hidroxíéster. Si se conservan grupos hidroxilo en la red, estos pueden tomar parte en las reacciones de transesterificación [43]. Debido a su alta disponibilidad, precio competitivo y baja viscosidad, el glicerol resultó una buena alternativa para incorporar grupos hidroxilo en una formulación.

En todos los casos, en primer lugar, el glicerol se incorporó en el MTHPA y se agitó durante 45 minutos a 30 °C empleando un agitador magnético y una placa calefactora. Luego se agregó la DGEBA y se mezcló hasta asegurar una completa homogeneización. En los sistemas en que se utilizó un catalizador, se incorporó en último lugar. Al realizar la mezcla de esta forma se busca favorecer la reacción MTHPA-glicerol y la consecuente formación de ácidos policarboxílicos. Los detalles de la reacción se muestran en la Figura 3.1. Es esperable que los hidroxilos terminales del glicerol reaccionen mucho más fácilmente que el central impedido estéricamente [43].

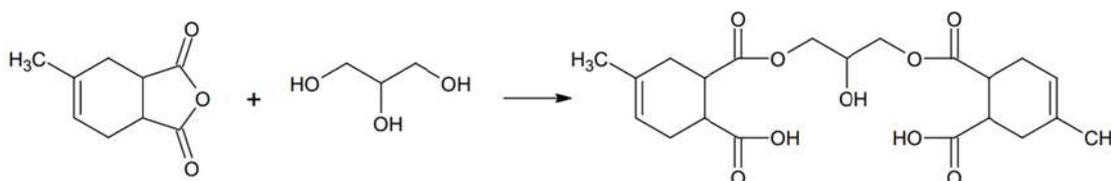


Figura 3.1. Reacción MTHPA-glicerol.

Los ácidos reaccionan con los grupos epoxi y generan enlaces hidroxíéster que pueden dar lugar a las reacciones de transesterificación dinámica buscadas.

La incorporación de glicerol se probó en mezclas de relación estequiométrica y no estequiométrica, con y sin 1-metilimidazol (1MI). El 1MI cataliza la reacción de transesterificación, posibilitando la reorganización de las redes poliméricas en tiempos y temperaturas de procesamiento razonables [31][44].

B.1. Glicerol en DGEBA-MTHPA estequiométrica

Las formulaciones EAnGly surgen de agregar glicerol en diferentes proporciones a la formulación epoxi-anhídrido de relación estequiométrica. En EAnGly₁ se agregó la cantidad de glicerol suficiente para que un 40 % de los equivalentes de anhídrido reaccione con los grupos OH terminales del glicerol y en EAnGly₂ para que reaccione un 50 %.

B.2. Glicerol en DGEBA-MTHPA no estequiométrica

La formulación E⁺AnGly es una mezcla DGEBA-MTHPA con un exceso del 10 % en masa de DGEBA respecto de la relación estequiométrica y la cantidad necesaria de glicerol para que un 50 % de los equivalentes de anhídrido reaccionen con sus hidroxilos terminales.

Al reaccionar cantidades estequiométricas de grupos epoxi y grupos anhídrido, no se generan grupos hidroxilo, algo crucial para observar reacciones de transesterificación. Pero en estas formulaciones, en que la reacción ocurre con un exceso de epoxi, los grupos epoxi remanentes podrían homopolimerizar y las reacciones de terminación de este tipo de polimerización en presencia de moléculas de agua (debido a la humedad ambiente o hidratación de alguno de los reactivos) puede originar grupos hidroxilo adicionales.

B.3. Glicerol en DGEBA-MTHPA estequiométrica + catalizador

Las formulaciones EAnGlym₁ y EAnGlym₂ se obtienen al incorporar un 1,3 % y 2,3 % en masa, respectivamente, de 1MI a la formulación EAnGly₁ (respecto de la masa de DGEBA).

C. INCORPORACIÓN DE AMINAS PRIMARIAS

Es posible generar aminas terciarias in situ, unidas covalentemente a monómeros epoxi, cuando se incorporan aminas primarias a la formulación inicial de un vitrímero epoxi. Estas aminas terciarias actúan como catalizadores en las reacciones de transesterificación de estos vitrímeros, y pueden permitir la obtención de tasas de relajación similares a las reportadas para formulaciones con otros catalizadores [45].

En las dos formulaciones detalladas a continuación una amina primaria se incorporó a la mezcla EAn, sola o junto a una fuente extra de hidroxilos. En ambos casos, primero se agregó la amina a la DGEBA precalentada a 40 °C y se mezcló hasta lograr la homogeneización. Cuando se incorporó glicerol se hizo en último lugar.

C.1. 3DCM

En la formulación que denominaremos EAnAm se incorporó en la formulación convencional epoxi-anhídrido, un 8,6 % en masa (respecto de la masa de DGEBA) de 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiclohexilmetano (3DCM), diamina cicloalifática utilizada como agente de curado para sistemas epoxi [12].

C.2. 3DCM y glicerol

La formulación EAnAmGly surge de adicionar un 2,8 % en masa (respecto de la masa de DGEBA) de glicerol a EAnAm.

Tabla 3.1. Masas de monómeros, ácidos y catalizadores de las formulaciones A.

	DGEBA [g]	MTHPA (+1 % p/p BDMA) [g]	SnOct [g]	Ácido cítrico [g]	Ácido glutárico [g]	Ácido sebácico [g]
EAn	30,00	25,53	-	-	-	-
EAnAc ₁	30,00	21,36	1,02	1,87	0,39	0,16
EAnAc ₂	30,00	17,49	2,10	2,91	0,52	0,26

Tabla 3.2. Masas de monómeros y catalizadores de las formulaciones B.

	DGEBA [g]	MTHPA (+1 % p/p BDMA) [g]	Imidazol [g]	Glicerol [g]
EAnGly ₁	30,00	25,54	-	3,04
EAnGly ₂	30,00	25,54	-	3,80
E ⁺ AnGly	33,00	25,54	-	3,80
EAnGlyIm ₁	30,00	25,54	0,40	3,04
EAnGlyIm ₂	30,00	25,54	0,68	3,04

Tabla 3.3. Masas de monómeros y catalizadores de las formulaciones C.

	DGEBA [g]	MTHPA (+1 % p/p BDMA) [g]	3DCM [g]	Glicerol [g]
EAnAm	30,00	19,15	2,58	-
EAnAmGly	30,00	19,15	2,58	0,85

3.1. PRESELECCIÓN DE FORMULACIONES

Para poder evaluar las propiedades de las posibles matrices y seleccionar las que tuvieran las propiedades más adecuadas, se fabricaron placas sin refuerzos con las formulaciones de la Tabla 3.1, la Tabla 3.2 y la Tabla 3.3. según la metodología detallada en la sección 2.2.

En este paso, EAnAm y EAnAmGly fueron descartadas como potenciales matrices de un material laminado compuesto. Al mezclar sus componentes, la viscosidad aumentó rápidamente. A diferencia de EAnAmGly, EAnAm pudo mezclarse y colarse en un molde, pero el rápido aumento de la viscosidad impidió el escape del aire que se incorporó durante el mezclado, lo que dio como resultado una gran cantidad de burbujas en el material final, como se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Placa defectuosa de matriz EAnAm.

Para poder identificar entre las formulaciones restantes aquellas de características dinámicas, se cortaron muestras de 65 mm x 10 mm de placas de 4 mm de espesor y se realizó el ensayo cualitativo de relajación de tensiones, detallado en la sección 2.4.1. En la Figura 3.3 y la Figura 3.4 se muestran algunas imágenes de este ensayo.



Figura 3.3. Imágenes del ensayo cualitativo de relajación de tensiones para E+AnGly. Se observa que el material retiene la nueva forma curvada en buena medida.



Figura 3.4. Imágenes del ensayo cualitativo de relajación de tensiones para EAnGly2. Se observa que el material no retiene la nueva forma curvada y mantiene su forma plana original, anterior al inicio del ensayo.

Con el objetivo de cuantificar lo observado durante estos ensayos, se asigna una puntuación de 5 a la formulación que muestra una mayor reconfiguración de su forma permanente hacia una forma curva, disminuyendo el puntaje a medida que la forma adoptada se aleja de la forma de "C" impuesta. Cuando la muestra regresa completamente a su forma inicial, se asigna el valor 0.

Además, a cada formulación se le asigna un puntaje según los cambios en la viscosidad observados durante el mezclado y colado en el molde. Se establece un sistema de puntuación que va de 5 a 0, donde 5 representa una viscosidad constante durante el proceso, mientras que 0 representa un aumento muy rápido de la viscosidad durante el mezclado.

Ambos puntajes se detallan en la Tabla 3.4. La suma se realiza ponderando los puntos por relajación de tensiones y los obtenidos por procesabilidad con factores 0,6 y 0,4 respectivamente.

Tabla 3.4. Puntajes asignados a las formulaciones, calificación final y ranking.

Formulaciones	Calificación por Relajación de tensiones	Calificación por Procesabilidad	Calificación final	Ranking
EAnAc ₁	3	5	3,8	3
EAnAc ₂	4	5	4,4	2
E+AnGly	5	5	5	1
EAnGly ₁	0	5	2	6
EAnGly ₂	0	5	2	6
EAnGlyIm ₁	4	1	2,8	4
EAnGlyIm ₂	4	0	2,4	5

A partir de esta evaluación, se seleccionan las formulaciones EAnAc₂ y E+AnGly como las mejores candidatas para construir materiales compuestos reforzados con fibras de carbono que puedan mostrar autorreparación de microfisuras.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATRICES VITRIMÉRICAS

4.1.1. DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE RELAJACIÓN DE TENSIONES

La Figura 4.1 muestra la evolución del módulo de relajación $G(t)$, registrado a 180°C para las dos formulaciones seleccionadas y el sistema EAn sin modificaciones.

La relajación de tensiones apenas se evidencia en el sistema epoxi-anhídrido comercial sin modificaciones, EAn. Las probetas ensayadas relajan su tensión un 10 % pasadas las 3 horas y un 13 % después de transcurridas 6 horas. Como se detalla en la sección 3, el MTHPA utilizado contiene un 1% en peso de BDMA que el proveedor añade como iniciador de la polimerización y podría actuar como catalizador de reacciones de transesterificación. No obstante, tales reacciones no se manifiestan o, al menos, no lo hacen con la velocidad suficiente como para inducir una disminución significativa de las tensiones. Este comportamiento es el esperado para una matriz de enlaces no dinámicos.

En el caso de las matrices EAnAc₂ y E⁺AnGly, relajan las tensiones un 10 % después de 3,42 minutos y 9,92 minutos, respectivamente, 57 y 48 veces más rápido que el sistema EAn. La matriz EAnAc₂, a las 6 horas de ensayo, muestra una relajación del 67%, aproximadamente 5 veces la relajación que muestra EAn para ese mismo tiempo. Las muestras de E⁺AnGly muestran un 37% de relajación a las 6 horas de ensayo, aproximadamente 3 veces más que las de EAn. Estos valores se asocian a la presencia de gran cantidad de grupos hidroxilo en las redes EAnAc₂ y E⁺AnGly que permiten que reacciones de transesterificación tengan lugar rápidamente.

La matriz EAnAc₂ es, de las tres evaluadas, la que logra la mayor relajación de tensiones para un mismo tiempo de ensayo. Esto puede deberse al Sn(Oct)₂ presente en la formulación, que actúa como un buen catalizador de las reacciones de transesterificación [41][42].

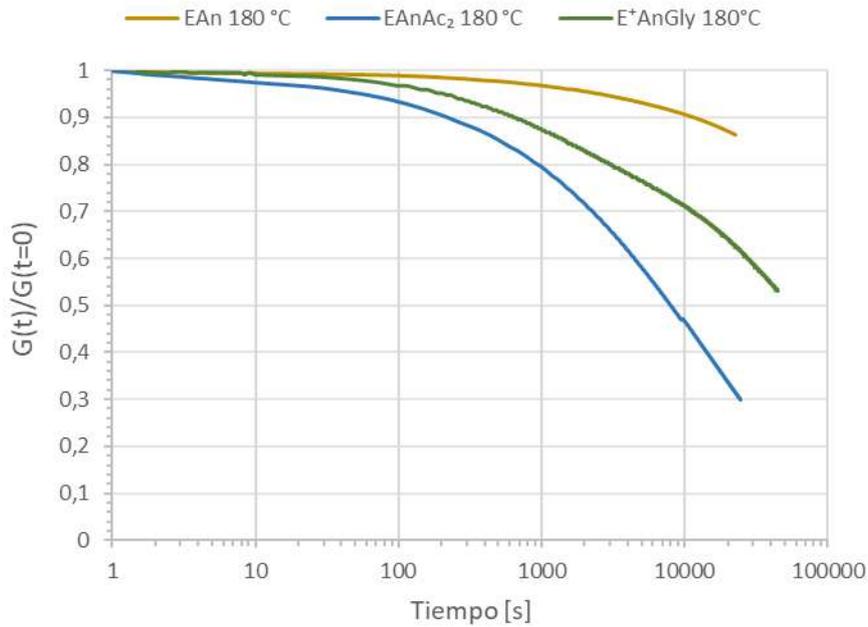


Figura 4.1. Relajación de tensiones de EAn, EAnAc₂ y E⁺AnGly a 180 °C.

La Figura 4.2 y la Figura 4.3 muestran la relajación de los sistemas EAnAc₂ y E⁺AnGly respectivamente, entre 140 °C y 180 °C. Estos resultados permiten afirmar que la relajación en estos sistemas tiene lugar también a temperaturas menores, aunque más lentamente, como cabe esperar para las reacciones de intercambio activadas térmicamente.

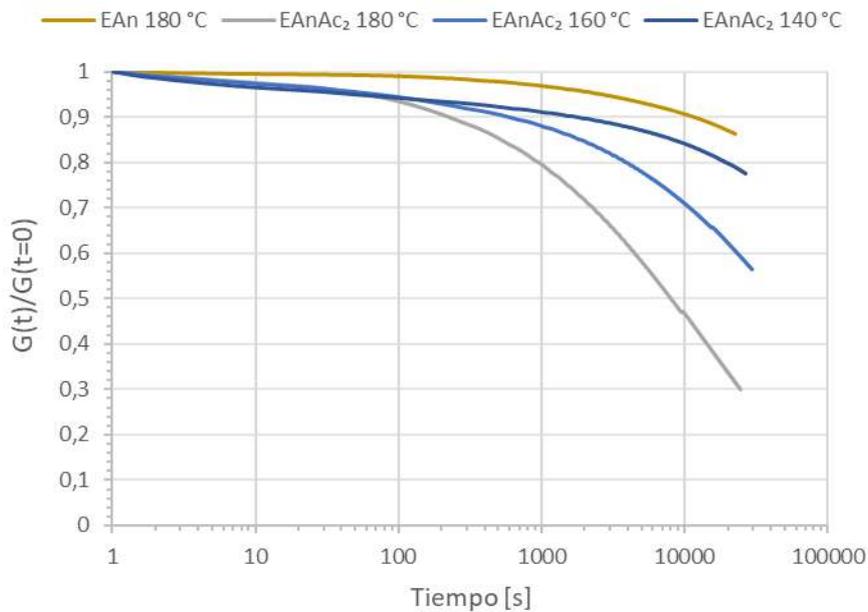


Figura 4.2. Relajación de tensiones de EAn a 180 °C y de EAnAc₂ a diferentes temperaturas.

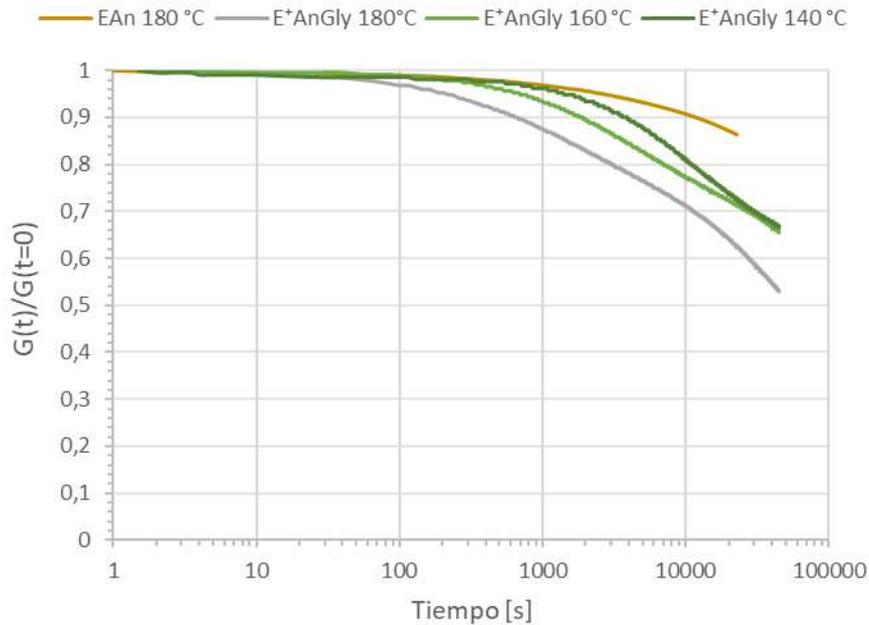


Figura 4.3. Relajación de tensiones de EAn a 180 °C y de E+AnGly a diferentes temperaturas.

Considerando el tiempo de relajación τ como el tiempo para el cual el módulo de relajación disminuye al 80 % del valor inicial ($G(t=0)$), se representa en la Figura 4.4 su dependencia con la inversa de la temperatura. El valor de τ varía con la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius, dada por Ecuación 4.1, donde E_a es la energía de activación del mecanismo de relajación, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y τ el tiempo en segundos.

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

Se observa que la energía de activación, proporcional a la pendiente de la recta de ajuste, resulta menor para la formulación EAnAc₂ (51,55 kJ/mol) que para E+AnGly (115,90 kJ/mol). Esto indica que la relajación del sistema EAnAc₂ es más sensible al aumento de temperatura. Una vez superados los 150 ° C (423 K), temperatura para la cual ambos sistemas presentan igual tiempo de relajación, un incremento en la temperatura aumentará en mayor medida la velocidad de relajación de EAnAc₂ lo que posiblemente resulte en una reducción del tiempo necesario para su reparación.

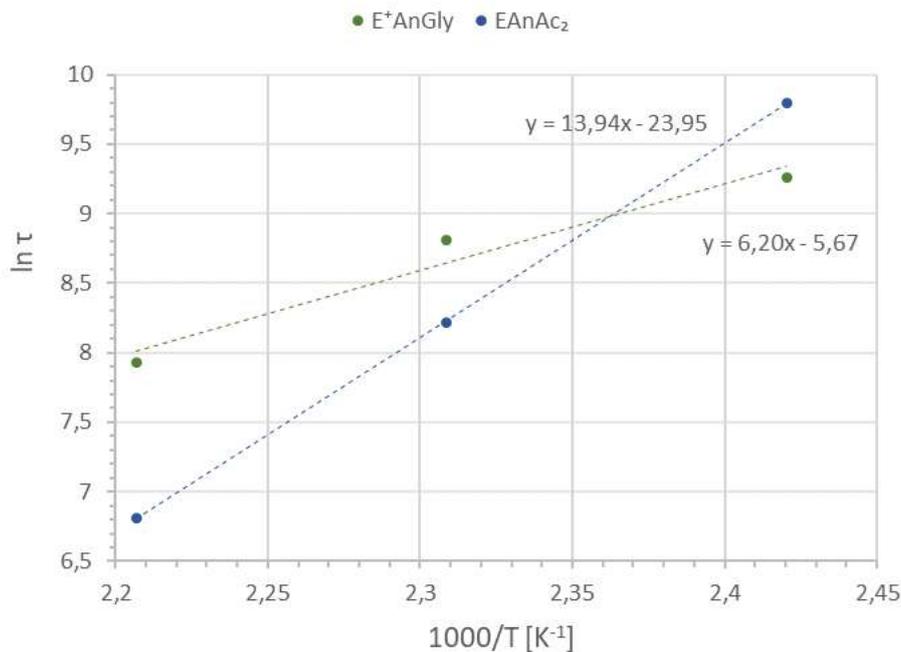


Figura 4.4. Tiempos de relajación de EAnAc₂ y E⁺AnGly en función de la inversa de la temperatura y ajuste Arrhenius.

4.1.2. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Los termogramas de DSC correspondientes a las formulaciones EAnAc₂ y E⁺AnGly se muestran en la Figura 4.5. Estas curvas se obtuvieron utilizando el software TRIOS de TA Instruments y son la representación gráfica del flujo de calor en función de la temperatura.

Para ambas matrices se define temperatura de transición vítrea (T_g) a la denominada temperatura de punto medio (T_{mg}) en la norma ASTM D 3418. Los valores se detallan en la Tabla 4.2, junto a la T_g conocida de la formulación EAn.

En ambos vitrímeros la temperatura de transición vítrea es inferior a la observada en la red EAn. En el caso de la matriz EAnAc₂, este es un efecto esperable debido a la sustitución de una parte del MTHPA por ácidos, que conlleva la sustitución de una estructura química rígida por una cadena lineal y más flexible. Además, la red formada cuando los grupos epoxi reaccionan con ácidos en lugar de reaccionar con anhídridos tiene una menor concentración de enlaces, dado que cada grupo epoxi puede reaccionar con dos anhídridos, pero solo con un ácido durante la polimerización. Por otro lado, la matriz E⁺AnGly tendrá MTHPA hidrolizado, sustituyendo parte del MTHPA de la estructura EAn original. Esto puede explicar, incluso sin considerar que no todos los hidroxilos de todas las moléculas de glicerol reaccionarán, una disminución de la T_g del sistema.

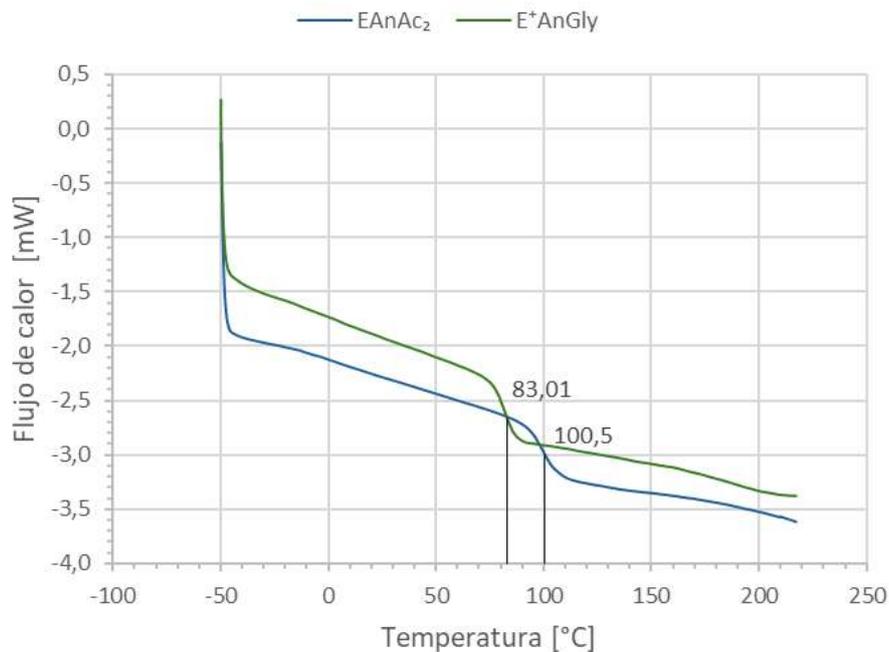


Figura 4.5. Calorimetría Diferencial de Barrido de las formulaciones EAnAc₂ y E⁺AnGly

La significativa disminución de la temperatura de transición vítrea es evidente, con una reducción de 26 °C en el caso de la matriz EAnAc₂ y de 43 °C en el caso de la matriz E⁺AnGly. A pesar de ello, estos valores de Tg siguen siendo adecuados para la utilización de estos vitrímeros como matrices en materiales compuestos en algunas de sus aplicaciones. Es posible que la matriz EAnAc₂, con una Tg 17 °C mayor que la de E⁺AnGly, pueda emplearse en una gama más amplia de aplicaciones.

4.1.3. ANÁLISIS TÉRMICO MECÁNICO DINÁMICO

El análisis mecánico dinámico de las formulaciones permite obtener registros de la evolución del módulo de pérdida, G'', y el módulo de almacenamiento, G', en función de la temperatura, tal como se muestra en la Figura 4.6, la Figura 4.7 y la Figura 4.8. A partir de estos registros, se calculó el factor de amortiguamiento $\tan \delta = G''/G'$ y se graficó en la Figura 4.9. Las temperaturas de relajación, T α , se definieron como los picos máximos de la curva $\tan \delta = G''/G'$.

Como es esperado, las redes modificadas EAnAc₂ y E⁺AnG muestran menores temperaturas T α , menores valores de módulo gomoso y mayores valores de módulo vítreo que el sistema EAn. Los datos se detallan en la Tabla 4.1. La disminución de la T α y el módulo gomoso en las redes modificadas permite inferir que el sistema EAn es el sistema de mayor densidad de reticulación entre los tres sistemas evaluados.

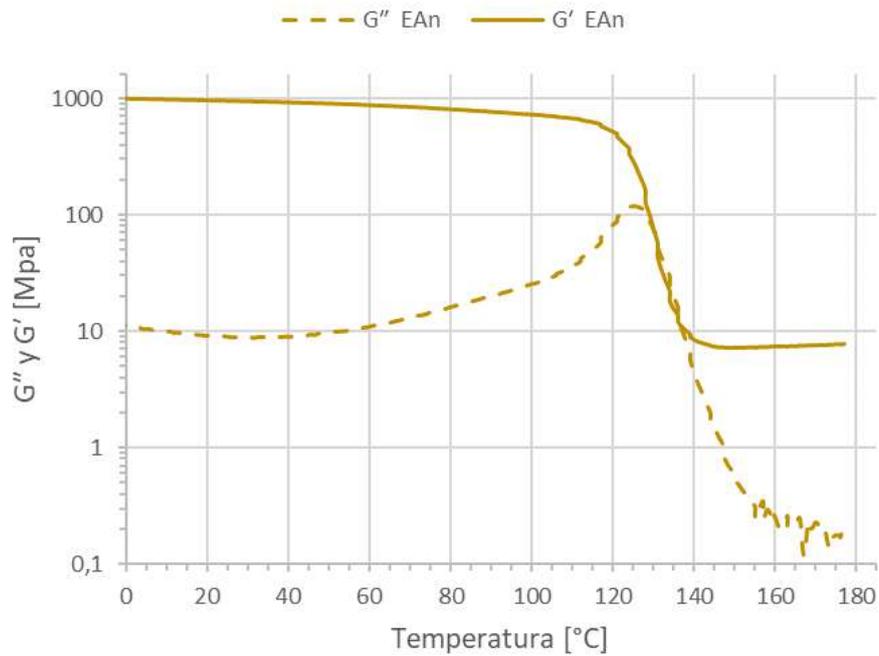


Figura 4.6. Módulo de pérdidas, G'' , y módulo de almacenamiento, G' , de EAn en función de la temperatura.

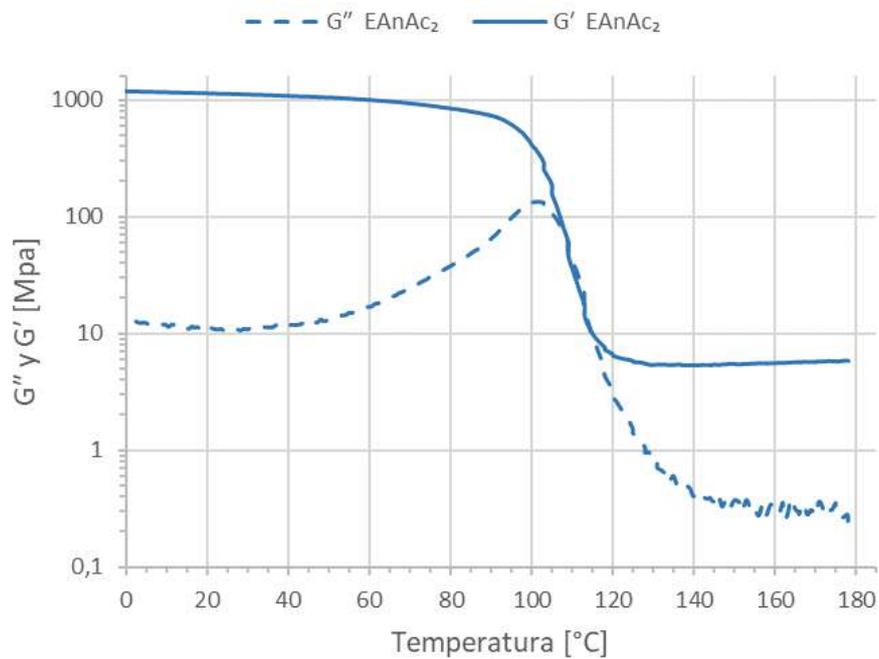


Figura 4.7. Módulo de pérdidas, G'' , y módulo de almacenamiento, G' , de EAnAc₂ en función de la temperatura.

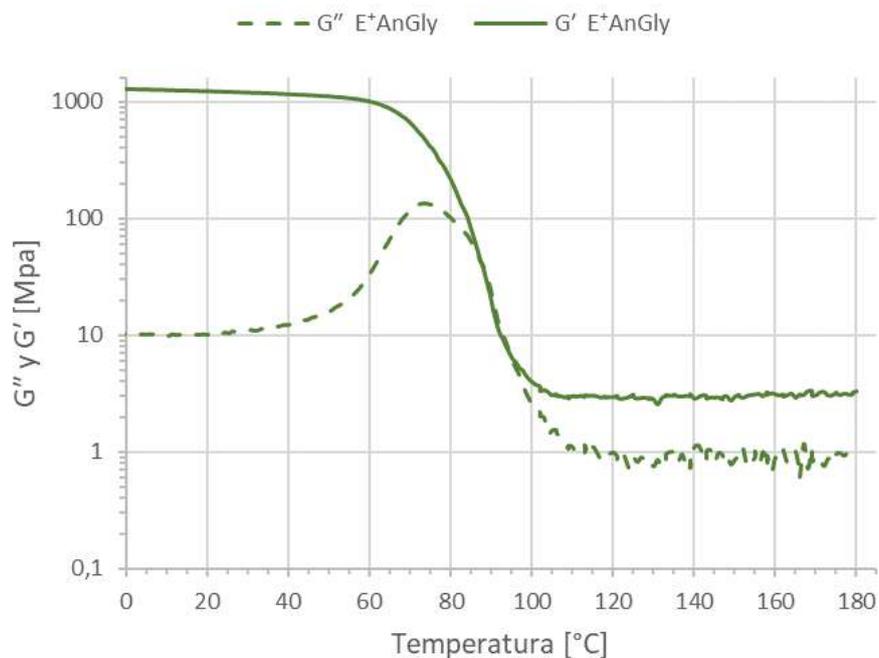


Figura 4.8. Módulo de pérdidas, G'' , y módulo de almacenamiento, G' , de E^+AnGly en función de la temperatura.

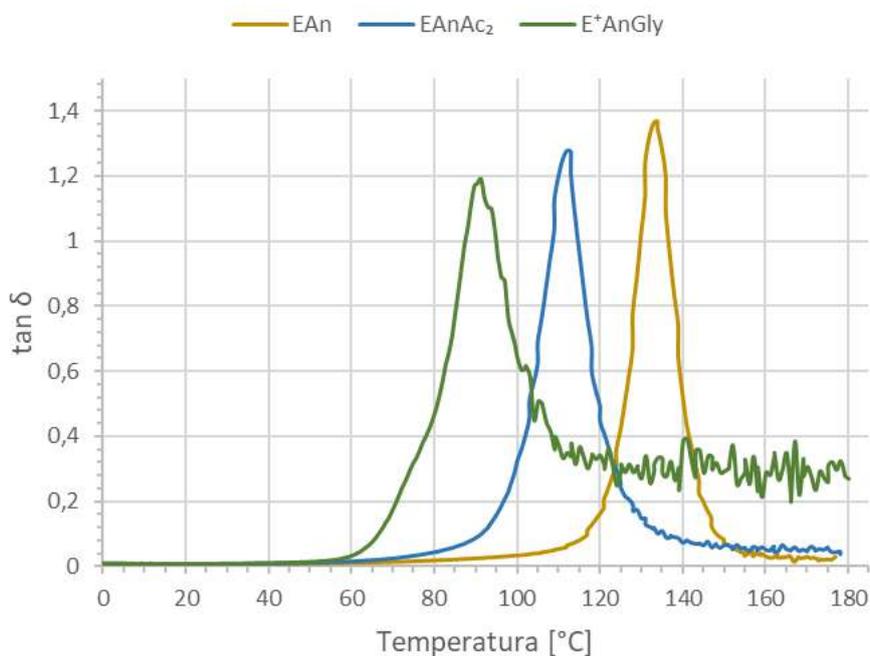


Figura 4.9. Factor de amortiguamiento $\tan \delta = G''/G'$ de EAn , $EAnAc_2$ y E^+AnGly .

Tabla 4.1. T_α , módulo gomoso y módulo vítreo de EAn , $EAnAc_2$ y E^+AnGly .

	EAn	$EAnAc_2$	E^+AnGly
Módulo vítreo [MPa] ($T=20\text{ °C}$)	951,62	1124,9	1235,1
Módulo gomoso [MPa] ($T=160\text{ °C}$)	7,31	5,62	3,09
T_α [°C]	134 °C	112 °C	91 °C

4.1.4. ENSAYO DE TRACCIÓN UNIAXIAL

En la Figura 4.10 se observan las curvas tensión vs. deformación características de las matrices seleccionadas, EAnAc₂ y E⁺AnGly. A partir de ellas se determinó la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la deformación nominal a la rotura. Los valores promedio se detallan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Tg y propiedades mecánicas de las matrices EAn, EAnAc₂ y E⁺AnGly.

	EAn [30]	EAnAc ₂	E ⁺ AnGly
Tg (°C)	126	100	83
Resistencia a la tracción [MPa]	91,00 ± 0,11	75,41 ± 2,52	54,91 ± 2,74
Deformación a la rotura [%]	4,5	3,14 ± 0,42	1,74 ± 0,17
Módulo elástico [GPa]	3,40 ± 0,02	2,92 ± 0,28	3,19 ± 0,04

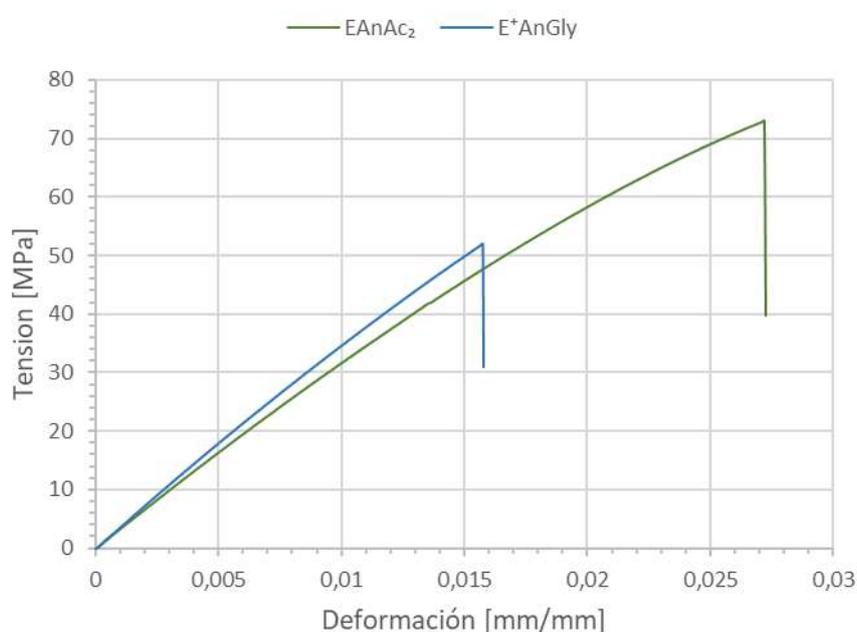


Figura 4.10. Curvas tensión-deformación de los ensayos de tracción uniaxial de EAnAc₂ y E⁺AnGly.

Al comparar las propiedades mecánicas de la matriz EAn y las matrices EAnAc₂ y E⁺AnGly se observa que las matrices vitriméricas muestran valores de resistencia a la tracción menores, especialmente el sistema modificado con glicerina. Sin embargo, no es razón suficiente para abandonar la idea de utilizar estos sistemas como matriz de un CRFC, porque en estos materiales es la fibra el componente que soporta las cargas de tracción más significativas. Algo similar ocurre con el módulo elástico, aunque la disminución con respecto al sistema EAn es proporcionalmente inferior. El parámetro que sí presenta valores notablemente inferiores es la deformación a la rotura para el

sistema vitrímico que emplea glicerina. Será necesario caracterizar las propiedades del compuesto final para determinar si esto anula la posibilidad de aplicar estos sistemas en CRFC de buenas prestaciones.

4.2. ESTUDIO DE LA MICROFISURACIÓN Y AUTOREPARACIÓN DE LOS CRFC

Las curvas tensión/deformación obtenidas en los ensayos de microfisuración de los compuestos de matriz EAnAc₂ y E⁺AnGly se muestran en la Figura 4.11 y en la Figura 4.12 respectivamente. Para ambos compuestos se observan comportamientos generales similares.

El ensayo de la probeta dañada muestra una región llamativa donde el módulo tangente disminuye de forma abrupta. La probeta dañada tiene microfisuras en su capa central, formadas durante el ensayo inicial, que podrían abrirse a niveles de tensión inferiores a los que las originaron. Es lógico suponer que, si esto ocurre, exista una etapa en el ensayo en la cual deformar la probeta requiera menos tensión y el módulo en esa zona caiga. Una vez que todas las microfisuras formadas en el ensayo inicial se abran, es esperable que, si se sigue deformando la probeta, el módulo recupere el valor del ensayo inicial. Sin embargo, en la última etapa del ensayo el módulo aumenta gradualmente hasta superar ampliamente el registrado durante el ensayo inicial. Una hipótesis que podría explicar este aumento es la reorientación de las fibras de las capas exteriores a 0° que podría ocurrir durante el ensayo inicial. Otros autores han demostrado que, en un compuesto de refuerzos unidireccionales alineados al esfuerzo, durante la etapa inicial del ensayo el módulo es menor que el en el momento de la falla, atribuyendo este aumento a la reorientación que pueden experimentar las fibras al ser sometidas a tensión [6].

El ensayo de las probetas luego del tratamiento térmico de reparación muestra un comportamiento mecánico más cercano al del ensayo inicial, indicio de que la reparación ocurre.

Los ensayos de tracción se usaron también para monitorear el proceso de microfisuración empleando EA. Para poder correlacionar los eventos registrados durante los ensayos con la formación de microfisuras, y para excluir del análisis el ruido presente en el registro, durante los ensayos iniciales se realizó una inspección visual en tiempo real y se registró el momento exacto en que apareció la primera microfisura. Como se observa en la Figura 4.13 y tal como se espera para este tipo de laminados cargados uniaxialmente, las microfisuras se identifican en las capas interiores a 90° y son transversales a la dirección de carga.



Figura 4.13. Microfisura detectada en ensayo de tracción de CFRP de matriz EAnAc₂.

Para cada compuesto se establece un umbral. El valor de cuentas umbral se define como la cantidad de cuentas que, al ser superada, indica que el evento detectado corresponde a la formación de una microfisura. La determinación del valor de cuentas umbral para el compuesto de matriz EAnAc₂ se muestra en la Figura 4.14. La Figura 4.15 corresponde a la determinación para el compuesto de matriz E⁺AnGly.

A partir de la Figura 4.14 y la Figura 4.15, también es posible determinar el nivel de tensión en el cual comienza a observarse microfisuración en cada una de las matrices: 101,2 MPa en el caso de la matriz EAnAc₂ y 90,2 MPa en el caso de la matriz E⁺AnGly.

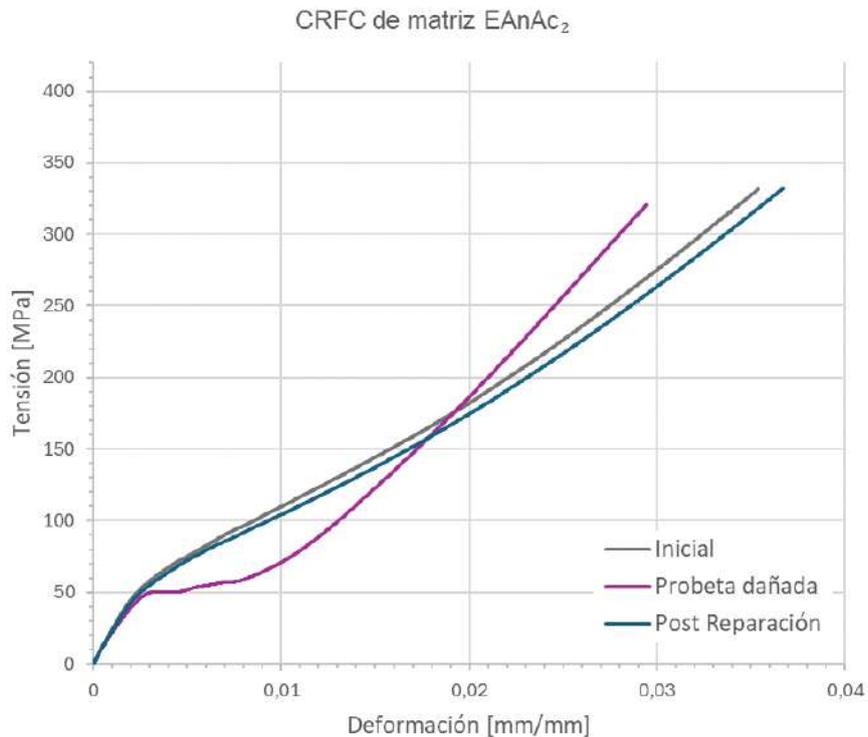


Figura 4.11. Curvas tensión-deformación del ensayo de microfisuración del CRFC de matriz EAnAc₂.

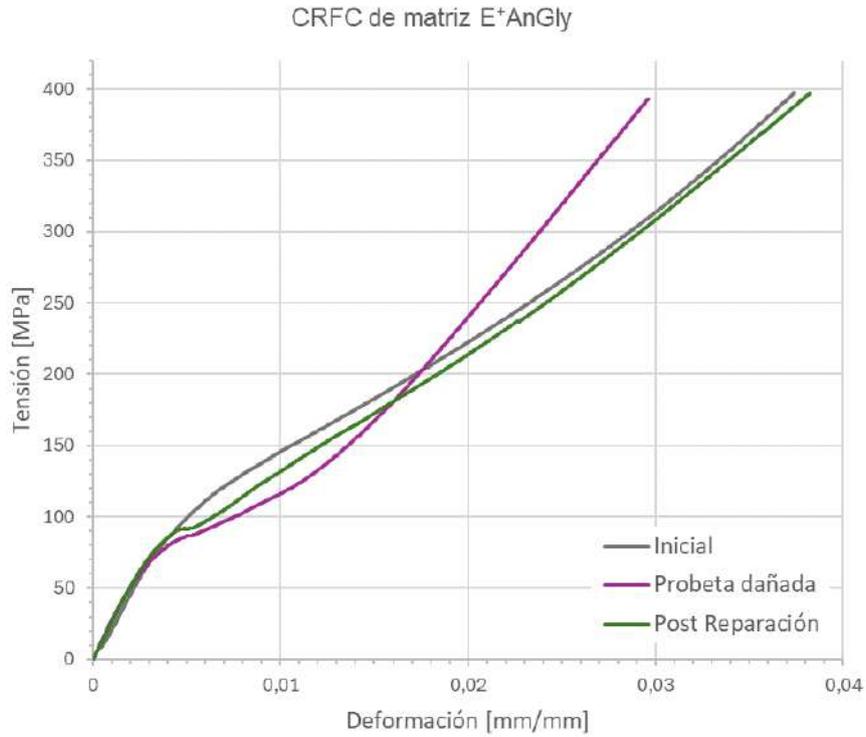


Figura 4.12. Curvas tensión-deformación del ensayo de microfisuración del CRFC de matriz E+AnGly.

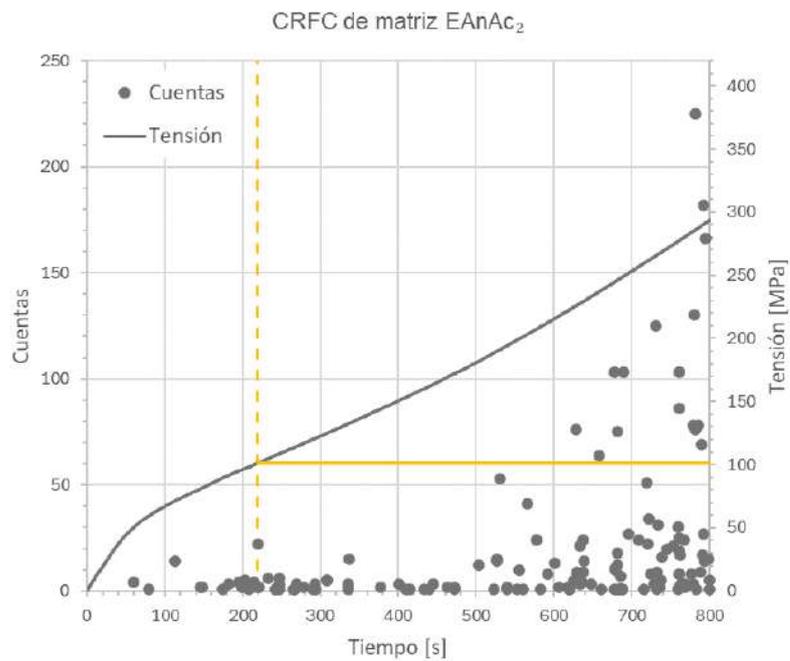


Figura 4.14. Determinación del umbral de cuentas para el CRFC de matriz EAnAc₂.

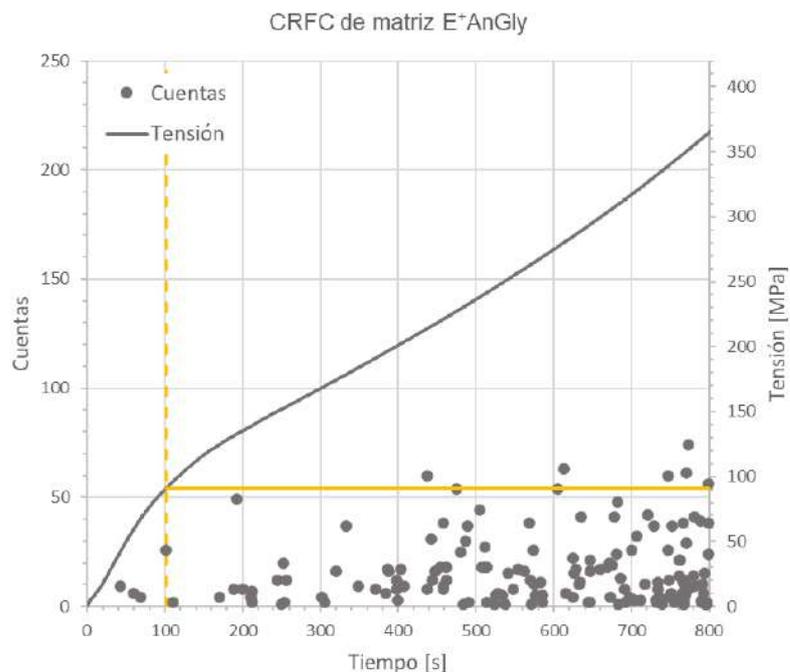


Figura 4.15. Determinación del umbral de cuentas para el CRFC de matriz E+AnGly.

Los eventos de emisión acústica detectados durante los ensayos de tracción de los compuestos de matriz EAnAc₂ y E+AnGly y adjudicados a la formación de microfisuras, se muestran en la Figura 4.16 y Figura 4.17. Se representan caracterizados por su número de cuentas y en función de la tensión aplicada.

Durante el ensayo inicial del compuesto EAnAc₂, 58 eventos de los registrados superan el valor umbral y se atribuyen a la formación de microfisuras. El primero, de 22 cuentas, se registra y detecta visualmente cuando la tensión aplicada es aproximadamente 101 MPa.

En el registro del ensayo de la probeta dañada, solo se detectan 6 eventos de una cantidad de cuentas superiores al valor umbral. Al igual que la curva tensión vs. deformación, este registro sugiere que durante el ensayo la probeta se deformó, en una etapa inicial, abriendo las fisuras generadas en el ensayo previo, sin generar emisión acústica. 5 de estos eventos ocurren a tensiones menores a 101 MPa, tensión a la que se registra la primera microfisura en el ensayo inicial.

El ensayo post-reparación devuelve un gráfico de emisión con 130 eventos. El primero de ellos, de 26 cuentas, se registra cuando la tensión es cercana a los 54 MPa.

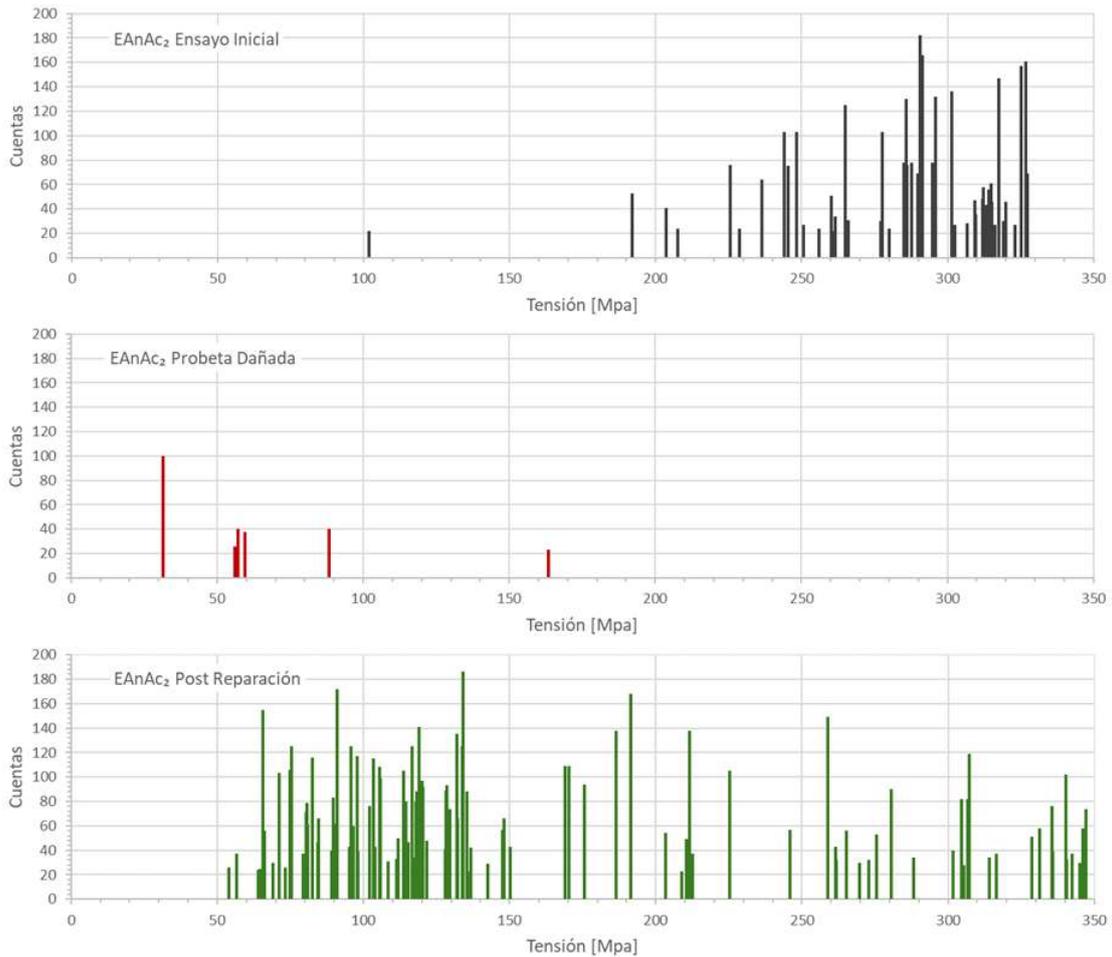


Figura 4.16. Emisión acústica de la microfisuración del CRFC de matriz EAnAc₂.

El compuesto de matriz E⁺AnGly, en su ensayo inicial, muestra un registro de emisión con 47 eventos que superan el valor umbral. El primero de ellos se registra y detecta visualmente cuando la tensión aplicada es cercana a los 90 MPa.

Al ensayar la probeta dañada, se detectan sólo 4 eventos. El primero de ellos, de 37 cuentas, a un nivel de tensión de aproximadamente 314 MPa. Nuevamente estos registros sugieren que gran parte de la deformación de la probeta dañada es resultado de la apertura de microfisuras que se generaron durante el ensayo inicial.

El ensayo post-reparación devuelve un gráfico de emisión con 68 eventos. El primero, de 29 cuentas, se registra cuando la tensión es cercana a los 65 MPa. Sin embargo, la mayor parte de los eventos se registran a una tensión mayor a 90 MPa, valor en el cual comienza la microfisuración en el ensayo inicial. Por lo tanto, es esperable que estos eventos correspondan a la formación de nuevas microfisuras o la apertura de microfisuras parcialmente reparadas.

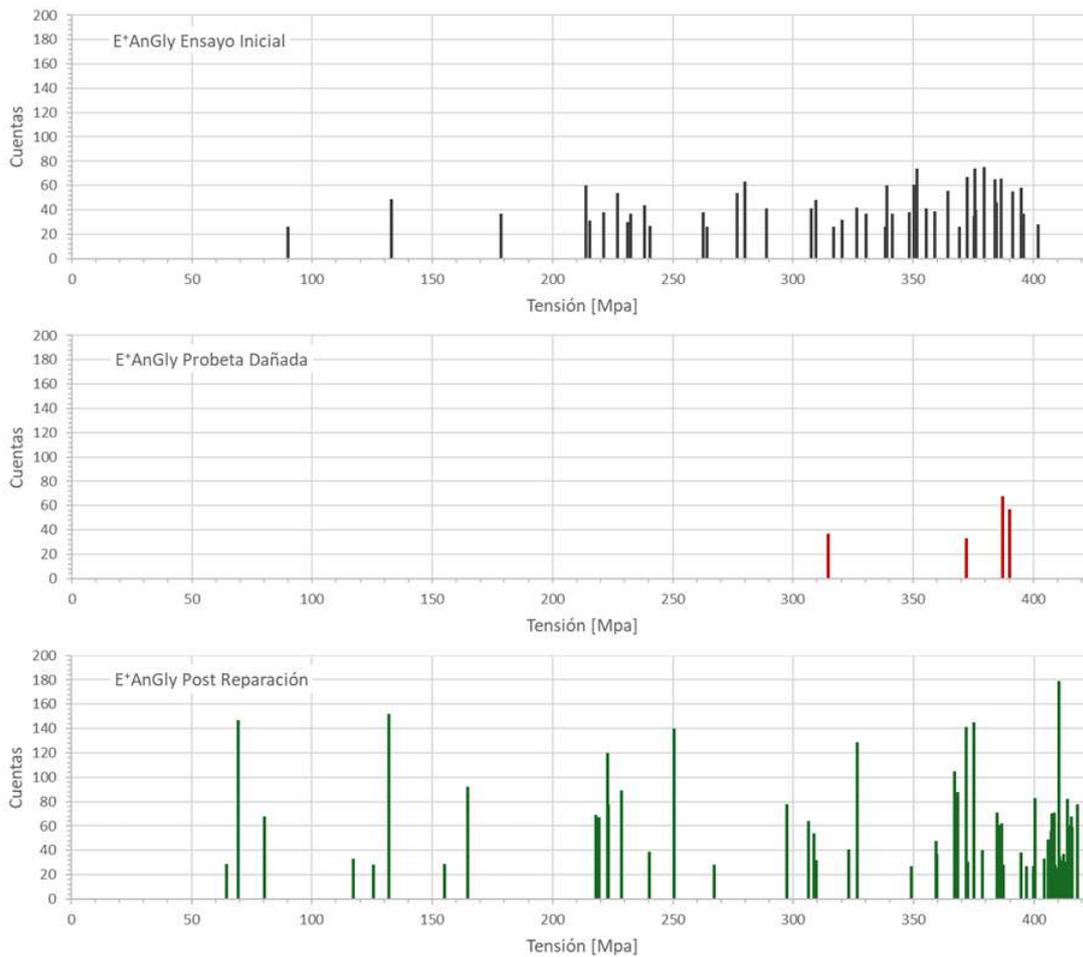


Figura 4.17. Emisión acústica de la microfisuración del CRFC de matriz E⁺AnGly.

Para ambos compuestos existen grandes diferencias entre los registros de eventos de EA durante el ensayo sobre las probetas dañadas y el ensayo post reparación.

Al analizar los registros de EA durante el ensayo de las probetas ya dañadas, se observa que la cantidad de eventos registrados es mínima para ambos sistemas. Esto sugiere que la emisión en ambos compuestos exhibe el Efecto Kaiser. Este fenómeno implica que los eventos de emisión acústica solo se registran cuando la tensión alcanza el valor más alto de los alcanzados en cargas previas [46][47].

En los registros del ensayo post reparación, los eventos son numerosos para ambos compuestos y tienen lugar a tensiones mucho menores que las alcanzadas durante los ensayos iniciales lo que indica que las microfisuras se reparan al menos parcialmente durante el tratamiento térmico.

Sin embargo, incluso considerando esta favorable hipótesis, no puede ignorarse que la cantidad de eventos registrados en el ensayo post-reparación supera la registrada en el ensayo inicial. Esto sugiere que las microfisuras generadas y reparadas vuelven a

abrirse a tensiones menores que las que las originaron, pero no es posible afirmar que la reparación lograda sea la mejor posible sin optimizar el tratamiento térmico para inducir la reparación.

5 CONCLUSIONES

El objetivo principal de este proyecto fue el desarrollo de formulaciones autorreparables para su implementación en la fabricación de piezas de CFRP, mediante modificaciones en un sistema epoxi-anhídrido convencional.

Las formulaciones objeto de estudio surgieron de la modificación de una formulación DGEBA-MTHPA con un pequeño porcentaje de BDMA incorporado como iniciador. Se exploraron tres estrategias diferentes: la incorporación de ácidos a la formulación, la inclusión de una fuente de grupos hidroxilo y la adición de aminas primarias.

Tras evaluar cuantitativamente la capacidad de procesamiento y la habilidad para relajar tensiones de cada una de las formulaciones, se seleccionaron dos de ellas para ser utilizadas como matriz en un compuesto reforzado con fibras de carbono.

La primera formulación, identificada como EAnAc₂, se obtuvo reemplazando el 50 % de los equivalentes de MTHPA en la formulación epoxi-anhídrido convencional por una mezcla de tres ácidos comerciales. La segunda, identificada como E⁺AnGly, es una formulación epoxi-anhídrido con un exceso del 10 % en masa de epoxi con respecto a la relación estequiométrica y la cantidad necesaria de glicerol para que un 50 % de los equivalentes de anhídrido reaccionen con sus hidroxilos terminales.

Para ambas formulaciones, se determinaron el módulo de relajación de tensiones, la temperatura de transición vítrea (mediante DSC), la temperatura de relajación T_α, el módulo gomoso, el módulo vítreo, la energía de activación de la relajación y las propiedades mecánicas en tracción.

Una vez caracterizados ambos sistemas, se emplearon para fabricar probetas de CFRP, con fibras de carbono dispuestas en 8 capas unidireccionales según la secuencia de apilamiento [0₂90₂]_s. Se realizaron tres series de ensayos de tracción uniaxial en cada una de las probetas: el primero, con el objetivo de generar en la probeta algunas microfisuras; el segundo ensayo, aplicando carga sobre la probeta ya dañada; y un último ensayo sobre la probeta dañada luego de exponerla a 180 °C durante 3 horas para inducir su autorreparación. Acoplado un sensor de emisión acústica a las probetas durante cada uno de los ensayos se obtuvo un registro de los eventos de emisión.

Las curvas tensión-deformación y los registros de emisión obtenidos para los compuestos de matriz EAnAc₂ y E⁺AnGly, revelan que el tratamiento térmico modifica notablemente el comportamiento mecánico de las probetas dañadas.

En ambas formulaciones la curva tensión-deformación del ensayo de la probeta dañada muestra una región llamativa donde el módulo disminuye abruptamente y el registro de emisión acústica muestra unos pocos eventos aislados, sugiriendo que la deformación podría estar asociada con la apertura de microfisuras formadas en el ensayo inicial y no con la formación de nuevas microfisuras.

En cambio, después del tratamiento térmico, las curvas tensión-deformación muestran un comportamiento mecánico más cercano al de la probeta durante el ensayo inicial, y el registro de emisión acústica muestra una gran cantidad de eventos. Ambas observaciones demuestran que la reparación ocurre.

En ambas formulaciones los valores de T_g , resistencia a la tracción y módulo de elasticidad son menores que para el sistema DGEBA-MTHPA pero siguen siendo adecuados para la utilización de estos vitrímeros como matrices en materiales compuestos en algunas de sus aplicaciones.

Entre las dos matrices desarrolladas, EAnAc₂ resultó ser la matriz con mayor T_g y mayor resistencia a la tracción. Además, la relajación del sistema EAnAc₂ es más sensible al aumento de temperatura, por lo que seguramente se pueda optimizar su reparación ajustando la temperatura del tratamiento térmico.

6 TRABAJO FUTURO

Para emplear las formulaciones desarrolladas como matrices de piezas de CFRP, reemplazando las formulaciones epoxi-anhídrido comerciales, muy utilizadas y bien conocidas, será necesario caracterizar en detalle su comportamiento mecánico y su procesabilidad. Además, se deben determinar los tiempos y temperaturas óptimos para el ciclo de curado y tratamiento térmico de reparación. Sería interesante también evaluar a cuántos ciclos de daño y posterior reparación pueden someterse estos sistemas, y cómo varían las propiedades del compuesto a medida que transcurren los ciclos, para informar con precisión cuánto puede prolongarse la vida útil de una pieza al emplear este tipo de vitrímeros como matriz.

El desarrollo de recipientes a presión fabricados mediante *filament winding* se considera una de las aplicaciones de mayor potencial para estos vitrímeros epoxi. Para determinar si estas formulaciones son aptas para el procesamiento, es necesario evaluar su viscosidad y *pot-life*. Además, se debe estudiar detalladamente la influencia que la formación de microfisuras en la matriz del laminado puede tener en la permeación efectiva del líquido o gas contenido.

Por último, considerando que ya se ha explorado el calentamiento fototérmico debido a la absorción de radiación infrarroja cercana (NIR por su denominación en inglés *near infrared light*) en CFRP reforzados con fibra de carbono [48], podría explorarse su uso para inducir reparaciones puntuales de forma remota.

REFERENCIAS

- [1] D. Ozkan, M. S. Gok, y A. C. Karaoglanli, “Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) Composite Materials, Their Characteristic Properties, Industrial Application Areas and Their Machinability”, *Advanced Structured Materials*, vol. 124, 2020.
- [2] M. Azeem *et al.*, “Application of Filament Winding Technology in Composite Pressure Vessels and Challenges: A Review”, *J Energy Storage*, vol. 49, 2022.
- [3] M. Ebermann, R. Bogenfeld, J. Kreikemeier, y R. Glüge, “Analytical and numerical approach to determine effective diffusion coefficients for composite pressure vessels”, *Compos Struct*, vol. 291, 2022.
- [4] A. Air, M. Shamsuddoha, y B. Gangadhara Prusty, “A review of Type V composite pressure vessels and automated fibre placement based manufacturing”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 253. Elsevier Ltd, 15 de marzo de 2023.
- [5] J. E. Bailey, P. T. Curtis, y A. Parvizi, “On the transverse cracking and longitudinal splitting behaviour of glass and carbon fibre reinforced epoxy cross ply laminates and the effect of Poisson and thermally generated strain”, *Proceedings of the Royal Society*, vol. 366, 1979.
- [6] M. G. Bader, J. E. Bailey, P. T. Curtis, y A. Parvizi, “The mechanisms of initiation and development of damage in multi-axial fibre-reinforced plastics laminates”, 1979.
- [7] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, y L. Leibler, “Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks”, *Science (1979)*, 2011.
- [8] L. M. Guasch, “Adhesivos funcionales basados en materiales vitriméricos”, Universitat Rovira I Virgili, Terragona, 2022.
- [9] W. Zhao, L. An, y S. Wang, “Recyclable High-Performance Epoxy-Anhydride Resins with DMP-30 as the Catalyst of Transesterification Reactions”, *Polymers (Basel)*, vol. 13, 2021.
- [10] V. H. Guerrero *et al.*, *Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales e Industriales*. 2011.
- [11] M. A. Pérez y M. Sánchez, “Fundamentos de la mecánica de los materiales compuestos”, en *Aplicaciones avanzadas de los materiales compuestos en la obra civil y la edificación*, OmniaScience, 2014.

- [12] D. Gay, V. S. Hoa, y S. W. Tsai, *Composite materials: design and applications*. CRC Press, 2003.
- [13] K. Lafdi y M. A. Wright, “Carbon fibers”, en *Handbook of composites*, Springer Science - Business Media Donlrecht, 1998.
- [14] T. Reinhart, “Overview of composite materials”, Springer Science - Business Media Donlrecht, 1998.
- [15] M. Biron, *Thermosets and composites: Material selection, applications, manufacturing and cost analysis*. Elsevier Ltd., 2013.
- [16] W. Brostow, S. H. Goodman, y J. Wahrmund, “Epoxies”, en *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier Inc., 2014.
- [17] L. S. Penn y Wang H., “Epoxi resins”, en *Handbook of composites*, Springer Science - Business Media Donlrecht, 1998.
- [18] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, y R. J. J. Williams, *Thermosetting polymers*. Marcel Dekker Inc., 2002.
- [19] M. Balasubramanian, *Composite materials and processing*. CRC Press, 2014.
- [20] K. K. Kar, *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations*. Springer, 2017.
- [21] V. V. Vasiliev, *Composite pressure vessels: design, analysis, and manufacturing*. Bull Ridge Publishing, 2009.
- [22] J. M. Soldani, “Desarrollo de carcasas de material compuesto para cohetes de combustible sólido”, Universidad Nacional de Mar del Plata.
- [23] Yu. M. Tarnopol'skii, S. T. Peters, y A. I. Beil', “Filament winding”, en *Handbook of composites*, Springer Science - Business Media Donlrecht, 1998.
- [24] M. Nebe, “In Situ Characterization Methodology for the Design and Analysis of Composite Pressure Vessels”, Faculty of Mechanical Engineering of TU Dortmund University, 2021.
- [25] J. I. Linares Hurtado y B. Y. Moratilla Soria, *El hidrógeno y la energía*. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI - Universidad Pontificia Comillas, 2007.
- [26] J. A. Nairn, “Matrix Microcracking in composites”, en *Polymer Matrix Composites*, vol. 2, Elsevier Science, 2000.

- [27] L. J. Broutman y R. H. Krock, *Modern Composite Materials*. Addison - Wesley Publishing Company, 1967.
- [28] M. J. Owen y R. Dukes, "Failure of glass-reinforced plastics under single and repeated loading", *Journal of Strain Analysis*, vol. 2, 1967.
- [29] A. Parvizi, K. W. Garrett, y J. E. Bailey, "Constrained cracking in glass fibre-reinforced epoxy cross-ply laminates", *J Mater Sci*, vol. 13, 1978.
- [30] M. J. Churruca, "Microfisuración en materiales compuestos", Universidad Nacional de Mar del Plata, 2022.
- [31] F. I. Altuna, C. E. Hoppe, y R. J. J. Williams, "Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid", *RSC Adv*, 2016.
- [32] W. Denissen, J. M. Winne, y F. E. Du Prez, "Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity", *Chemical Science*, vol. 7. Royal Society of Chemistry, 2016.
- [33] P. Chakma y D. Konkolewicz, "Dynamic Covalent Bonds in Polymeric Materials", *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag, 2019.
- [34] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, y L. Leibler, "Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets", *J Am Chem Soc*, vol. 134, 2012.
- [35] T. Jayakumar y C. K. Mukhopadhyay, "NDT Techniques: Acoustic Emission", en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
- [36] I. Narisawa y H. Oba, "An evaluation of acoustic emission from fibre-reinforced composites", *J Mater Sci*, vol. 19, 1984.
- [37] R. L. Mehan y J. V. Mullin, "Analysis of Composite Failure Mechanisms Using Acoustic Emissions", *J. Composite Materials*, vol. 5, 1971.
- [38] M. Ohtsu, "Acoustic emission and impact-echo techniques for evaluation of reinforced concrete structures: a case study", en *Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures*, Elsevier Inc., 2010.
- [39] D. M. Egan y J. H. Williams, "Acoustic Emission Spectral Analysis of Fiber Composite Failure Mechanisms", Cambridge, 1978.
- [40] G. M. Scheutz, J. J. Lessard, M. B. Sims, y B. S. Sumerlin, "Adaptable Crosslinks in Polymeric Materials: Resolving the Intersection of

- Thermoplastics and Thermosets”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141. American Chemical Society, 2019.
- [41] Y. Yu, G. Storti, y M. Morbidelli, “Kinetics of Ring-Opening Polymerization of L,L-Lactide”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 50, 2011.
- [42] J. P. Brutman, P. A. Delgado, y M. A. Hillmyer, “Polylactide vitrimers”, *ACS Macro Lett*, vol. 3, 2014.
- [43] T. Liu *et al.*, “Glycerol Induced Catalyst-Free Curing of Epoxy and Vitrimer Preparation”, *Macromol Rapid Commun*, vol. 40, 2019.
- [44] D. Santiago, D. Guzmán, J. Padilla, P. Verdugo, S. De la Flor, y À. Serra, “Recyclable and Reprocessable Epoxy Vitrimer Adhesives”, *ACS Appl Polym Mater*, vol. 5, 2023.
- [45] F. I. Altuna, C. E. Hoppe, y R. J. J. Williams, “Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction”, *Eur Polym J*, vol. 113, 2019.
- [46] Z. Hou, C. Li, Z. Song, Y. Xiao, C. Qiao, y Y. Wang, “Investigation on Acoustic Emission Kaiser Effect and Frequency Spectrum Characteristics of Rock Joints Subjected to Multilevel Cyclic Shear Loads”, *Geofluids*, vol. 2021, 2021.
- [47] W. Sikorski, *Acoustic Emission*. InTech, 2012.
- [48] M. Herath, J. Epaarachchi, y M. Islam, “Near Infrared Light Activated Shape Memory Polymer Composite for Space Applications”, 11th Asian-Australasian Conference on Composite Materials, 2018.