

El futuro del sector transporte: materiales compuestos auto-reparables

Autores: M. Peñas-Caballero[‡]; J. Araujo-Morera[‡]; M. Hernández Santana^{*}; R. Verdejo; M. López-Manchado

Institute of Polymer Science and Technology (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, Madrid 28006, Spain

*corresponding author: marherna@ictp.csic.es

[‡]Ambos autores han contribuido igualmente en este trabajo.

Resumen

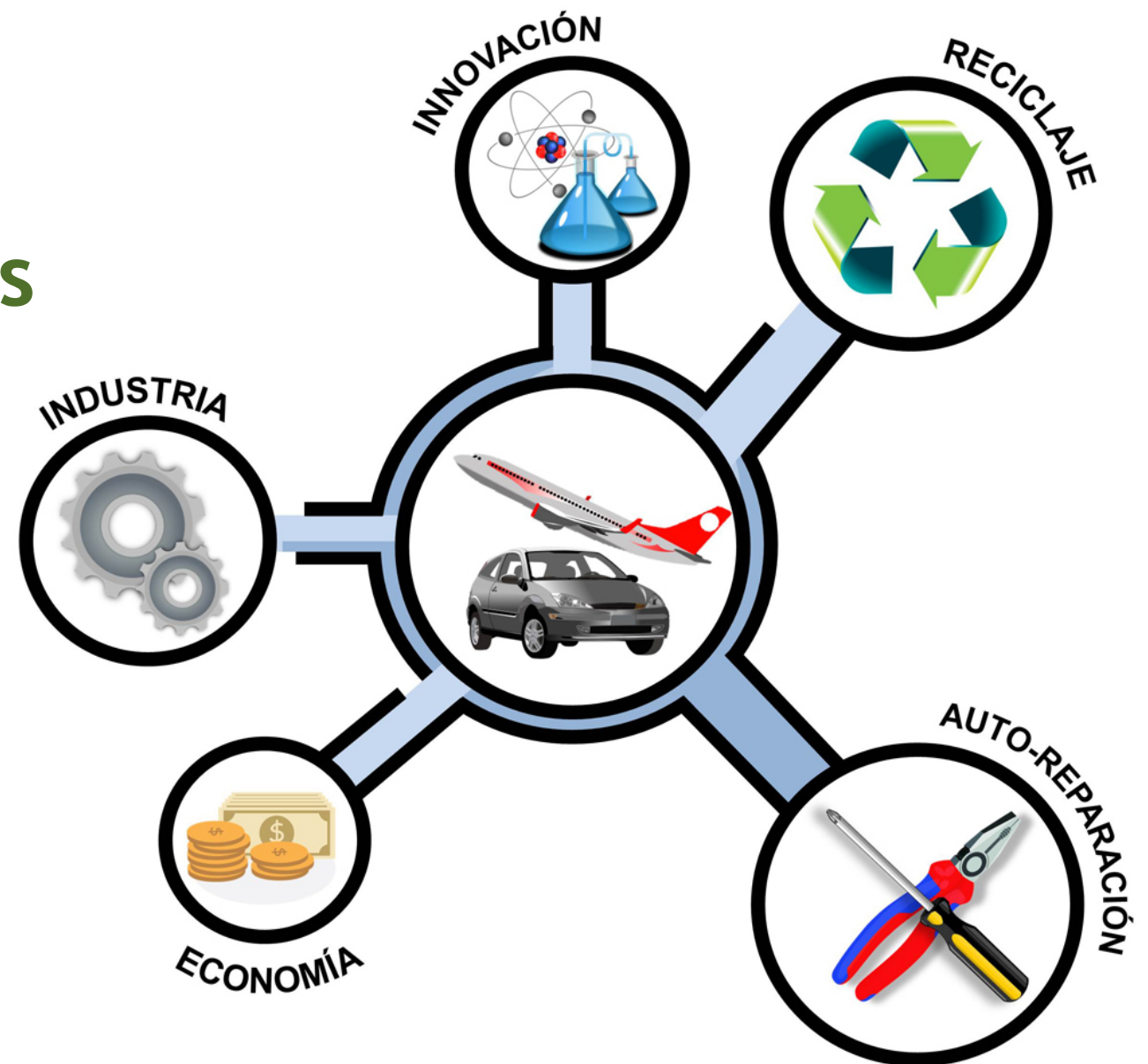
La auto-reparación, es la capacidad de un material, de repararse de forma autónoma, tras sufrir un daño por su uso, agresiones externas, etc. Este comportamiento es una alternativa eficiente para aumentar la vida útil de un material. En este trabajo, se analiza la capacidad auto-reparadora de matrices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

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

Abstract

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

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



Introducción

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

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

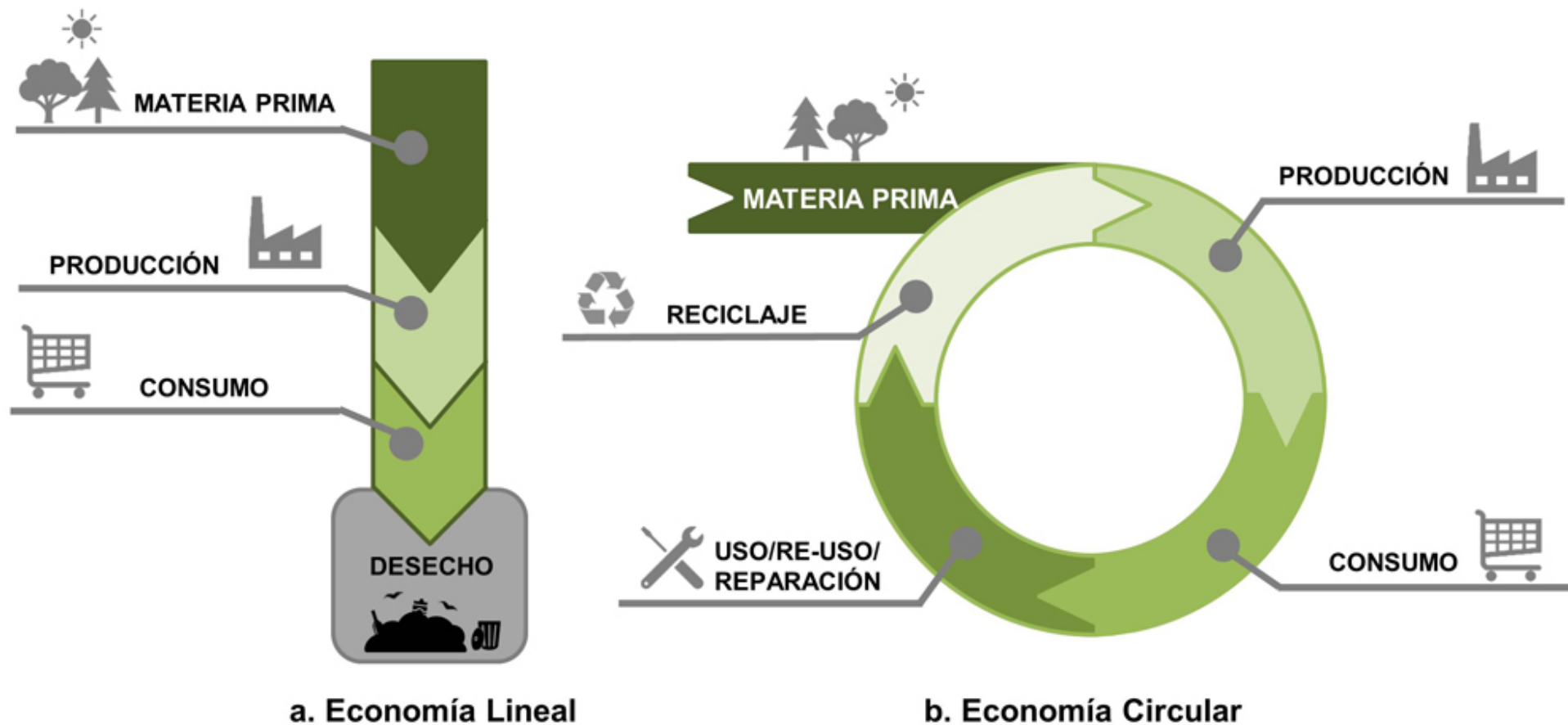


Figura 1. Esquema de los principios de: (a) Economía Lineal; (b) Economía Circular.

Una alternativa viable es la de proporcionar a los materiales la capacidad de auto-repararse ante un daño en su estructura, lo que aumentará el ciclo de vida del material. Esto disminuirá el consumo de recursos y favorecerá la economía circular. El desarrollo de los materiales auto-reparables es muy reciente, pero ya encontramos ejemplos en el mercado. Un estudio realizado por la consultora norteamericana Grand View Research analiza el impacto en el mercado del negocio de los materiales auto-reparables en Estados Unidos en el horizonte 2025. [5]

En este trabajo, analizamos la capacidad auto-reparadora de resinas epoxi y elastómeros, materiales poliméricos ampliamente usa-

dos en el sector transporte.

Concepto de auto-reparación

La auto-reparación se define como la habilidad que tiene un material de reparar un daño y restaurar propiedades perdidas o deterioradas usando los recursos disponibles e inherentes al sistema [6]. Para que el proceso de auto-reparación ocurra, es necesario un estímulo que desencadene el proceso de reparación, como temperatura, presión o corriente eléctrica, entre otras. El tipo de estímulo se encuentra altamente ligado con el tipo de proceso que lleva a cabo la reparación.

El diseño de materiales auto-reparables es un campo de desarrollo relativamente nuevo

y en pleno apogeo. Es por ello que aún no hay una normativa que permita regular y/o cuantificar los porcentajes de reparación de un material. No obstante, en la literatura se define la eficiencia de reparación (η), como la relación entre una propiedad antes y después de la reparación, expresada según la Ecuación (1) [6]:

$$\eta = \frac{f_{Reparada} - f_{Dañada}}{f_{virgen} - f_{Dañada}} \quad (1)$$

donde f es la propiedad de interés.

Dentro del área de los materiales auto-reparables, es posible hacer una primera clasi-

cación en dos grandes grupos basándose en la naturaleza de la reparación, extrínseca e intrínseca. El primero se basa en la utilización de un agente de reparación externo y ajeno al material, mientras que en el segundo es el propio material el que tiene la capacidad de repararse, tal y como se esquematiza en la Figura 2.

Auto-reparación extrínseca

En los métodos de auto-reparación extrínseca, es la combinación de un agente de reparación y un catalizador la que generalmente da al material su capacidad reparadora. Este agente de reparación se puede encontrar en el sistema de forma libre o encapsulado en micro-contenedores, cápsulas (Figura 2a) o sistemas vasculares (Figura 2b). En estos casos el proceso de auto-reparación se inicia tras la rotura de estos contenedores que permiten la liberación del agente de reparación. El uso de la reparación extrínseca exhibe ciertas ventajas; el agente de reparación no inicia el proceso hasta que es liberado y/o se aplica el estímulo externo permitiendo una estabilidad en largos periodos. Además, evita la modificación directa de la matriz. Sin embargo, en la mayoría de los casos, cuando el micro-contenedor se rompe y se libera el agente de reparación el proceso es irreversible, es decir, no permite múltiples ciclos de reparación.

Existe un amplio abanico de agentes de reparación, los cuales varían en función de la matriz o la aplicación final. White y cols. [7], fueron los primeros en demostrar la capacidad auto-reparadora de una resina epoxi, utilizando dicitopentadieno (DCPD) encapsulado como agente y un complejo de rutenio como catalizador, alcanzando una recuperación del 75%. A su vez, Dry y Sottos [8] introdujeron por primera vez el concepto de sistemas vasculares, encapsulando el agente reparador y el catalizador en largas fibras, que permiten incrementar la superficie de contacto con el material tras la rotura. Por su parte, Hayes y cols. [9,10] incorporaron un compuesto termoplástico (poli(bisfenol-A-co-epiclorhidrina)) en una resina epoxi, permitiendo múltiples ciclos de reparación.

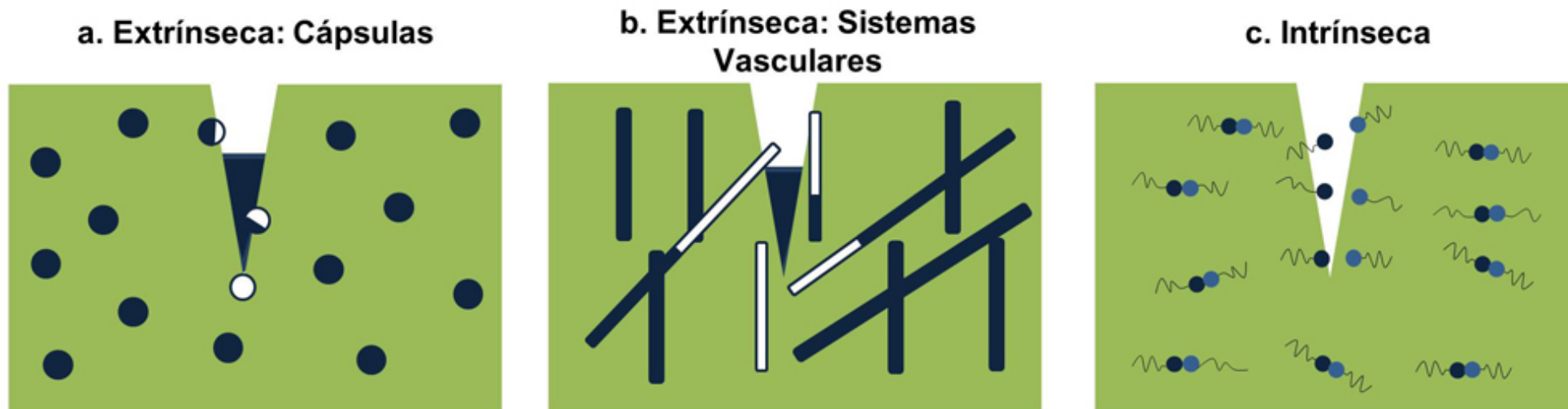


Figura 2. Tipos de reparación: (a) extrínseca mediante cápsulas; (b) extrínseca a través de sistemas vasculares; (c) intrínseca.

Auto-reparación intrínseca

La auto-reparación intrínseca no requiere agentes reparadores externos, se basa en la movilidad y el enmarañamiento de las cadenas. Se fundamenta en la formación de enlaces reversibles en la estructura del material, tales como enlaces de tipo disulfuro, puentes de hidrógeno o enlaces iónicos, como los que se muestran en la **Figura 3** [6,11], así como interacciones físicas entre las interfases de la grieta (adhesión, humectación). El mecanismo se desencadena por un daño o por un estímulo externo, permitiendo múltiples eventos de reparación [12].

En la literatura podemos encontrar diferentes ejemplos de enlaces que fundamentan la auto-reparación intrínseca. Por ejemplo, Si-jbesma y cols. estudiaron la 2-ureido-4 [1H]-pirimidinona, debido a la formación de múltiples enlaces de hidrógeno en la interfaz de contacto que pueden mejorar drásticamente la adhesión, y consecuentemente la auto-reparación [13,14]. En el caso de enlaces iónicos, se generan estructuras denominadas agregados iónicos que contribuyen a la elasticidad del material a alta temperatura y brin-

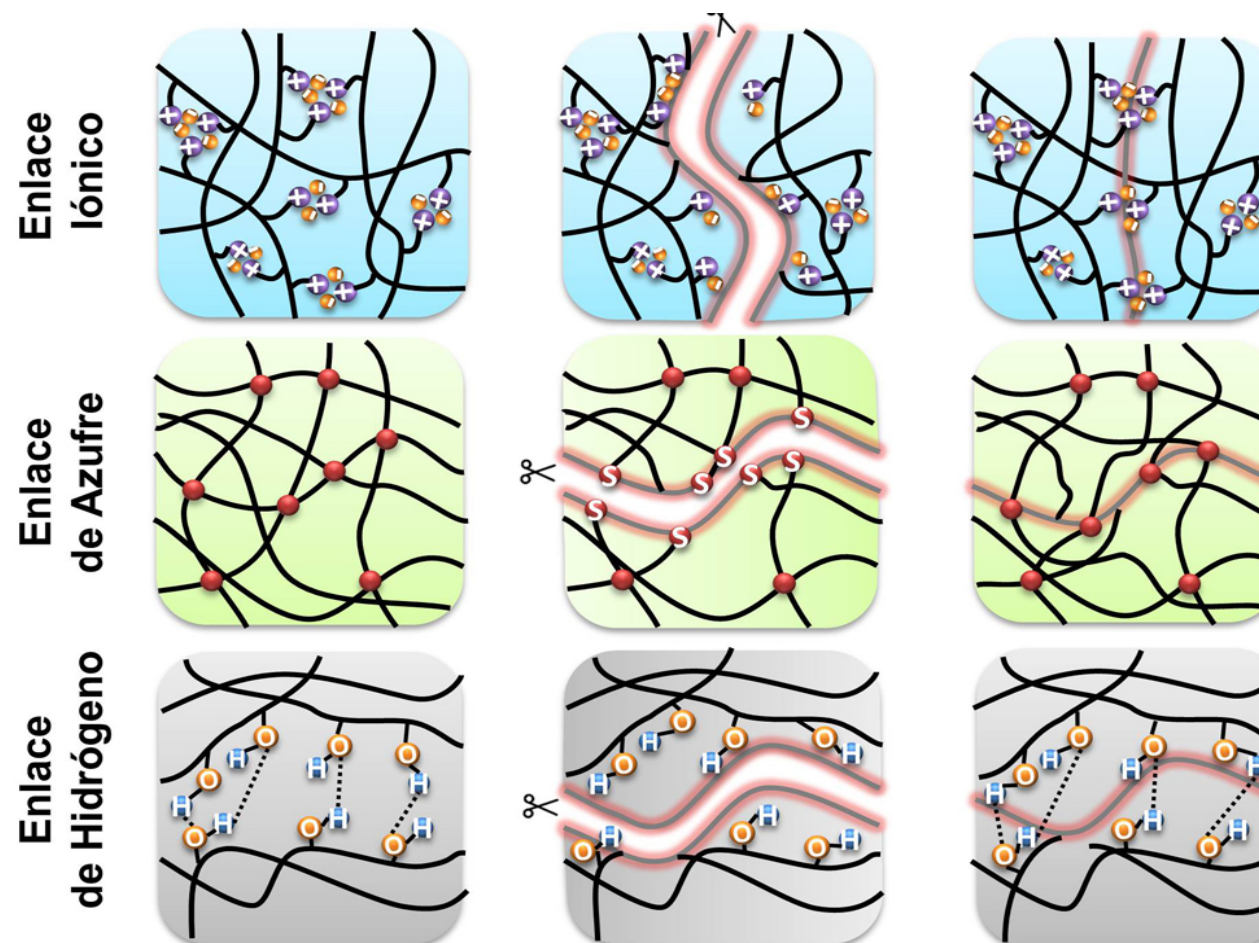


Figura 3. Mecanismos auto-reparación intrínseca mediante enlace iónicos, enlaces de azufre y enlaces de hidrógeno.

dan la capacidad de reformar los enlaces, reparando daños y restaurando las propiedades mecánicas [15]. Mientras que Hernández y cols. han reportado hasta un 70% de reparación en caucho natural parcialmente vulcanizado gracias a la reversibilidad de los enlaces disulfuros presentes en la red entrecruzada [16].

Resinas epoxi con capacidad de auto-reparación

Las resinas termoestables, y en particular, las resinas epoxi, constituyen una de las familias de polímeros más utilizadas a nivel industrial. De ahí, el creciente interés en diseñar resinas epoxi con capacidad auto-reparadora.

En este trabajo, se aborda la auto-reparación de una resina epoxi de baja viscosidad (Resoltech 1050) a través de un mecanismo ex-

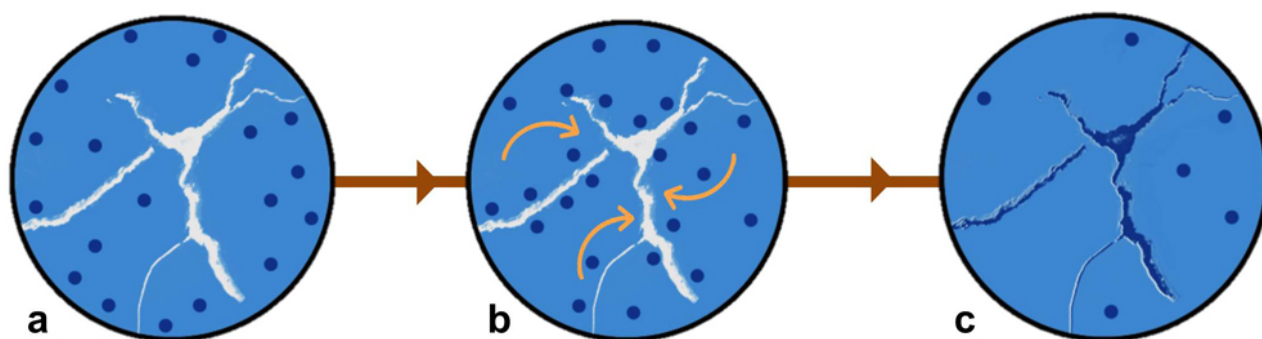


Figura 4. Proceso de reparación de la resina: (a) formación de la grieta, (b) difusión del agente de reparación y (c) sellado de la grieta.

trínseco, usando un ionómero termoplástico (poli(etileno-co-ácido metacrílico)) (EMAA), como agente de reparación. El EMAA se incorpora a la resina epoxi mediante agitación mecánica a temperatura ambiente, a dos concentraciones (10 y 15 % en peso). En estas condiciones, el EMAA se encuentra libre en la resina no siendo necesaria su encapsulación debido a su estabilidad térmica y química. Durante la reacción de curado a 60 °C, el ionómero se encuentra en estado sólido, ya que no se alcanza su temperatura de fusión, 96 °C.

Meure y cols. [17] estudiaron las reacciones que tienen lugar durante el proceso de reparación del EMAA en resinas epoxi. El proceso de reparación se activa térmicamente, a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del EMAA, para facilitar la difusión del ionómero en la red polimérica. Dos reacciones químicas tienen lugar; a tiempos cortos, los grupos epóxidos de la resina reaccionan con los grupos carboxílicos del ionómero, aumentando la adhesión entre ambos, y a tiempos largos, los grupos hidroxilos comienzan a reaccionar, reacción catalizada por las aminas terciarias del endurecedor, produciéndose agua sobre la superficie del polímero. El agua se encuentra a una temperatura muy superior a su punto de fusión, lo que produce elevadas presiones en el interior. Para liberar esta so-

brepresión, las partículas de agua producidas difunden hacia la grieta arrastrando el polímero, que al llegar a la grieta sería capaz de repararla. Este proceso se encuentra descrito de manera esquemática en la **Figura 4**.

La incorporación del EMAA disminuye ligeramente la resistencia máxima a tracción de la resina epoxi (**Figura 5**). Tras el ensayo de tracción, las dos partes fracturadas se ponen en contacto con la ayuda de un molde metálico para facilitar su máxima adherencia, y se somete a un tratamiento térmico en una prensa. Con objeto de optimizar las condiciones del ensayo, se evaluaron 3 parámetros: la temperatura, el tiempo y la concentración de EMAA. Se utilizaron dos temperaturas de reparación (100 °C y 150 °C), 3 tiempos (60, 90 y 120 minutos) y 2 concentraciones (10 y 15 % en peso). Una vez reparada la muestra, se vuelve a ensayar, midiendo el esfuerzo máximo a tracción para determinar la eficiencia de reparación alcanzada según la ecuación 1 (línea discontinua en la **Figura 5**). Como se aprecia, la eficiencia de reparación aumenta ligeramente con el tiempo, por lo que se seleccionó un tiempo de 120 minutos. Por su parte, se obtienen valores superiores de reparación con 15 % en peso de EMAA, pero no se pudo añadir mayor cantidad de ionómero ya que produce un aumento drástico de la viscosidad del material.

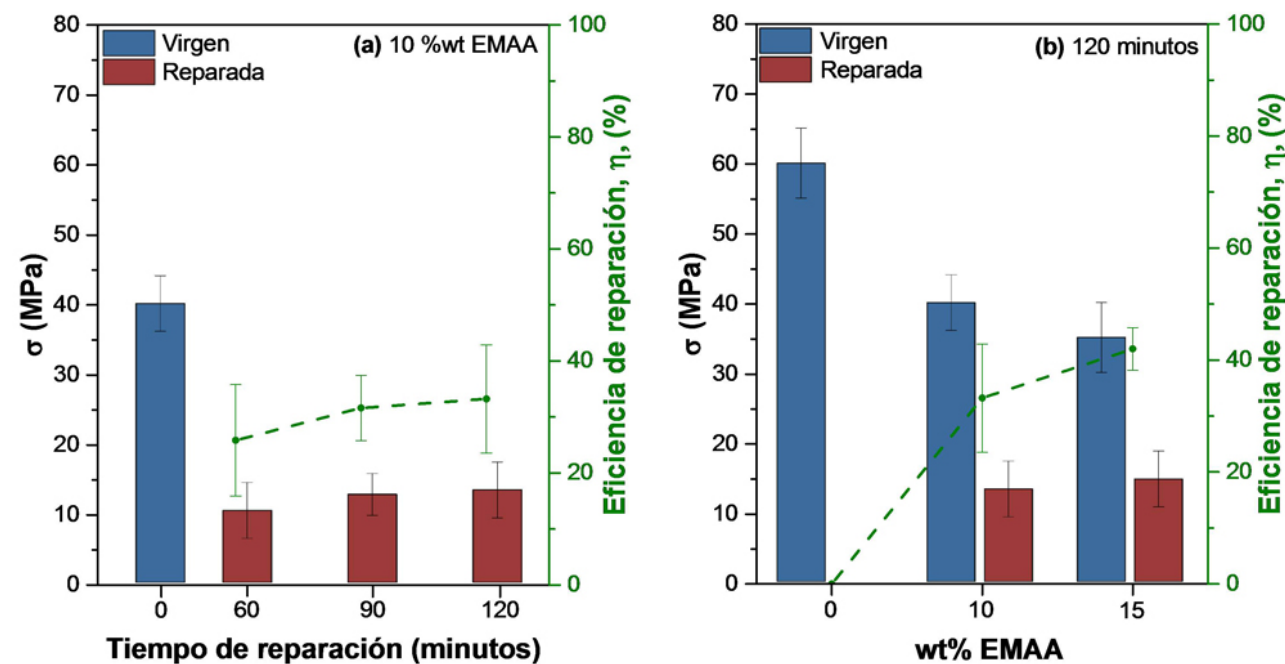


Figura 5. Esfuerzo máximo a tracción y porcentaje de reparación de compuestos Epoxi y Epoxi-EMAA (virgen y reparado): (a) con 10 % en peso de EMAA a tiempos de reparación de 60, 90 y 120 minutos (tiempo 0 equivale a la muestra virgen); (b) con 0, 10 y 15 % en peso de EMAA a un tiempo de reparación de 120 minutos.

Por último, se observó una mayor eficiencia de reparación para los materiales tratados térmicamente a 150 °C. A 100 °C sólo se obtiene un 10 % de reparación debido a que, a esta temperatura, el agua no alcanza su punto de ebullición, no se produce la sobrepresión en la resina, y el ionómero no difunde con facilidad. En conclusión, la mayor reparación se alcanza para un sistema con un 15 % en peso de EMAA y un tratamiento tiempo de 150 °C durante 120 minutos, con un valor del 45 % de eficiencia de reparación.

Elastómeros auto-reparables cargados con neumáticos fuera de uso

Hoy en día, la fabricación en masa de neumáticos y la dificultad para su eliminación o almacenamiento en vertederos representan un grave peligro para el medio ambiente y la salud [18]. Por esta razón, la recuperación,

reutilización y gestión de estos residuos de neumáticos se ha convertido en uno de los principales desafíos tecnológicos, económicos y ecológicos de la sociedad [19].

En este trabajo, se evalúa la factibilidad de incorporar polvo de desechos de neumáticos (GTR) como carga en matrices elastoméricas auto-reparables, tal como se muestra esquemáticamente en la **Figura 6**. En trabajos previos realizados por los autores [20], se encontró que con la incorporación de 10 ppc de GTR en compuestos de SBR (caucho estireno butadieno), se lograba aumentar un 80% la resistencia a la tracción, manteniendo la eficiencia de reparación alrededor del 50% y dejando evidencia del compromiso existente entre reparación y desempeño. Este comportamiento no se obtuvo en compuestos equivalentes con 10 ppc de un relleno típico como el negro de carbono (CB).

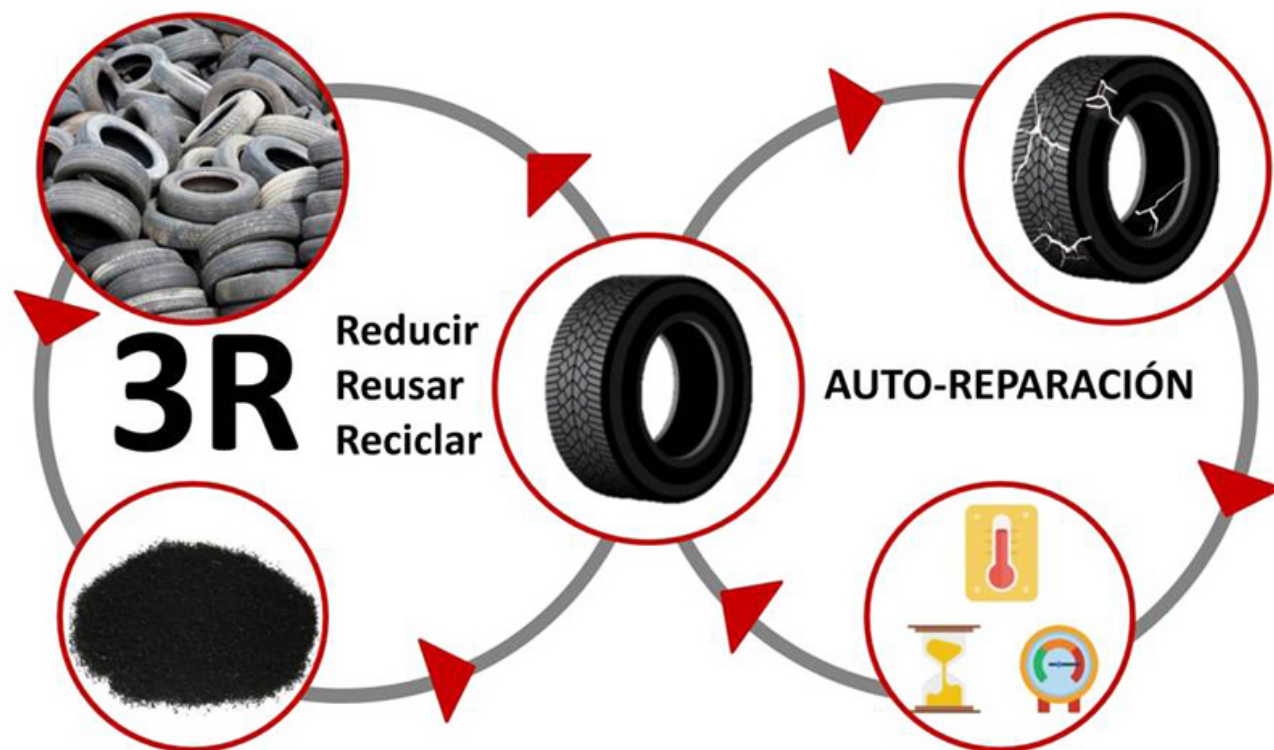


Figura 6. Esquema de la metodología del diseño y desarrollo de neumáticos que combinan la habilidad de auto-reparación con la incorporación de neumáticos fuera de uso.

Para ello, se desarrollan compuestos elastoméricos de SBR añadiendo diferentes concentraciones de GTR (**Tabla 1**), el cual ha sido previamente sometido a un tratamiento de crio-molienda para disminuir su tamaño de partícula hasta 100-150 μm . Las probetas de cada formulación se ensayaron hasta rotura. Tras ser ensayadas, las dos secciones se colocaron manualmente en contacto y se mantuvieron juntas durante 8 h a temperatura ambiente con el fin de estabilizar sus dimensiones. Posteriormente, se colocaron en una prensa hidráulica entre dos placas metálicas, durante 12 h a 70 $^{\circ}\text{C}$ y 10 bares de presión, para asegurar un contacto adecuado entre las dos secciones. Una vez reparadas, las muestras se ensayaron nuevamente. La eficiencia de reparación se calculó tomando como valor de referencia la tensión en cada uno de los procesos, mediante la Ecuación 1.

En la **Figura 7** se muestran los valores de esfuerzo a la tracción de los compuestos de SBR-GTR en estado virgen y reparado y la eficiencia de reparación (línea discontinua) de dichos compuestos. La variación de la resistencia a tracción de las muestras vírgenes con la adición de desecho de neumático muestra un incremento de 270 % con 30 ppc de GTR, debido a la presencia de cargas reforzantes (negro de carbono) procedente del desecho de neumático [20-22].

Por otra parte, se obtiene un 50% de reparación para el compuesto no cargado, mientras que para los compuestos con GTR este valor va disminuyendo conforme incrementa el contenido de carga. La reparación de los compuestos se relaciona con la presencia de enlaces disulfuro en el material. Debido al proceso de crio molienda se genera la ruptura

Tabla 1. Formulaciones de mezclas de SBR expresadas en partes por cien de caucho (ppc). Azufre (S) como agente vulcanizante, N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) como acelerante, activadores óxido de zinc (ZnO) y ácido esteárico (AS) y como agente de acoplamiento bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (TESPT).

Ingrediente	C0	C10	C20	C30
SBR	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
SA	1	1	1	1
CBS	0,7	0,7	0,7	0,7
S	0,7	0,7	0,7	0,7
TESPT	0	5	5	5
GTR	0	10	20	30

o escisión de cadenas poliméricas y enlaces S-S, generando radicales disulfuro, los cuales se recombinan nuevamente entre ellos y con radicales pertenecientes a las cadenas poliméricas que se han roto durante el ensayo de tensión, a la temperatura de reparación (70

$^{\circ}\text{C}$). La interdifusión de las cadenas facilitada por el aumento de la dinámica (apertura-cierre) de los puentes disulfuro a la temperatura de reparación, permite restablecer la unión química a través de la superficie dañada y por lo tanto conduce a la recuperación parcial

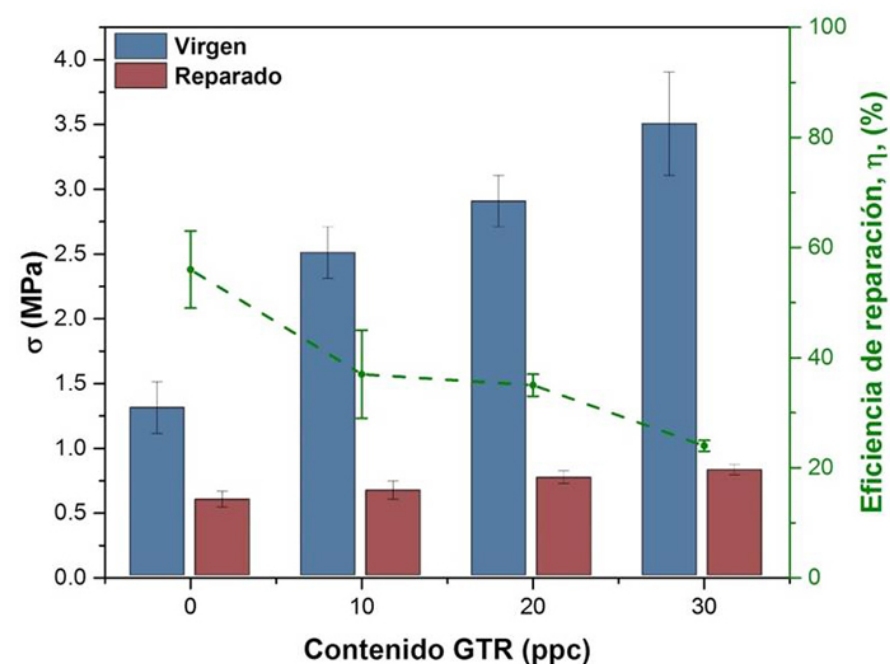


Figura 7. Esfuerzo máximo a tracción y porcentaje de reparación de compuestos de SBR en función del contenido de GTR incorporado.

de las propiedades mecánicas. Por otra parte, la ligera disminución de la eficiencia de reparación con el incremento en el contenido de GTR puede deberse a que con el aumento en el contenido de negro de carbono procedente del GTR hay un incremento en la rigidez del sistema y se vuelve cada vez más difícil la interdifusión de las cadenas poliméricas para la regeneración de los enlaces S-S que se producen en el proceso de reparación [20]. En conclusión, se evidencia la potencialidad del GTR como carga en sistemas auto-reparables sin detrimento considerable en su eficiencia de reparación.

Conclusiones

En el presente estudio se desarrollaron materiales con capacidad de auto-reparación (extrínseca e intrínseca) con potencial aplicación en el sector transporte. Se logró alcanzar una eficiencia de reparación alrededor del 50% en sistemas de resina epoxi, así como en mezclas de caucho SBR cargados con desechos de neumáticos. Esta capacidad auto-reparadora permitirá prolongar la vida útil de los componentes que se fabriquen con dichos materiales, reduciendo la demanda de recursos no renovables y disminuyendo así el impacto ambiental. A su vez, se ofrece un enfoque innovador en el diseño de nuevos materiales avanzados para el desarrollo y mejora del sector transporte donde convergen funcionalidad y sostenibilidad.

Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN) por la financiación recibida (MAT2016-81138-R, MAT2015-73392-JIN) y a Signus por proveer el neumático fuera de uso empleado. Mónica Peñas Caballero agradece al MICINN por la beca FPI (Formación del Personal Investigador).

Referencias

- Comisión Europea. Comunicación de la Comisión al Parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones. Bruselas, 2015. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:8a8ef5e8-99a0-11e5-b3b7-01aa75ed71a1.0011.02/DOC_1&format=PDF.
- de Sousa, F.D.; Scuracchio, C. H.; Hu, G. H.; Hoppe, S. "Devulcanization of waste tire rubber by microwaves". *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 138, 169-181.
- Ramarad, S.; Khalid, M.; Rantnam, C.T.; Luqman Chuah, A.; Rashmi W. "Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future." *Progress in Materials Science*, 2015, 72, 100-140.
- Korhonen, J.; Honkasalo, A.; Seppälä, J. "Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecological Economics*", 2018, 143, 37-46.
- Grand View research. "Self-Healing Materials Market By Product (Concrete, Coatings, Polymers, Asphalt, Fiber-reinforced Composites, Ceramic, Metal), By Technology, By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2018 - 2025" 2017, GVR-1-68038-829-9.
- Blaiszik, B. J.; Kramer, S. L.; B.; Olugebefola, S. C.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; White, S. R. "Self-Healing Polymers and Composites". *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010, 40, 179-211.
- White S.R.; Sottos, N.R.; Geubelle, P.H.; Moore, J.S.; Kessler, M.R.; "Autonomic Healing of polymer composites". *Nature*, 409, 2001, 794-797.
- Dryand, C.M.; Sottos, N.R. "Passive Smart self-repair in polymer matrix composite materials". *Smart. Struct. Mater.* 1993, 1916, 438 - 444.
- Hayes, S.A.; Jones, F.R.; Marshiya, K.; Zhang W. "A self-healing thermosetting composite material". *Compos. Part A* 2007, 38 (4), 1116-1120.
- Hayes, S.A.; Zhang, W.; Branthwaite, M.; Jones, F.R. "Self-healing of damage in fibre-reinforced polymer-matrix composites". *J.R.Soc.Interface*, 2007, 4(13), 381-387.
- Hernández Santana, M., García, S.; den Brabander, M.; & van der Zwaag, S. "Routes to Make Natural Rubber Heal: A Review" *Polymers Review*, 2018, 1-25.
- Hager, M.D.; Greil, P.; Leyens, C.; van der Zwaag, S.; Schubert, U. S. "Self-healing materials". *Advanced Materials* 2010, 22(47), 5424-5430.
- Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J.; Hirschberg, J. K.; Lange, R. F.; Meijer, E. W. "Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding". *Science*, 1997, 278(5343), 1601-1604.
- Bosman, A.W.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W. "Supramolecular polymers at work. *Materials Today*", 2004, 7(4), 34-39.
- Wypych, G. "Self-Healing Materials: Principles and Technology". Canada, Toronto: Elsevier, 2017, 7-45, ISBN: [978-1-927885-24-6].
- Hernández, M; Grande, A.M.; van der Zwaag, S.; García, S.J. "Monitoring Network and Interfacial Healing Processes by Broadband Dielectric Spectroscopy: A Case Study on Natural Rubber" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(16), 10647-56.
- Meure, S.; Wu, D. Y.; Furman, S. A. "FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin". *Vibrational Spectroscopy*, 2010, 52(1), 10-15.
- Asaro, L.; Gratton, M.; Seghar, S.; Hoccine, N. A. "Recycling of rubber wastes by devulcanization". *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 133, 250-262.
- Mangili, I.; Lasagni, M.; Anzano, M.; Collina, E.; Tatangelo, V.; Franzetti, A.; Isayev, A.I. "Mechanical and rheological properties of natural rubber compounds containing devulcanized ground tire rubber from several methods". *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121, 369-377.
- Hernández Santana, M.; Huete, M.; Lameda, P.; Araujo, J.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A. "Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability". *European Polymer Journal*, 2018, 106, 273-283.
- Sreeja, T.D.; Kutty, S.K.N, "Styrene butadiene rubber/reclaimed rubber blends". *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2003, 52(7), 599-609.
- Debapriya, D.; D. Debasish, "Processing and Material Characteristics of a reclaimed Ground Rubber Tire Reinforced Styrene Butadiene Rubber. *Materials Sciences and Applications*", 2011, 2, 486-496.