

MATERIALES AUTORREPARABLES BASADOS EN POLÍMEROS ENTRECruzADOS

Palabras clave: materiales autorreparables; polímeros entrecruzados; redes poliméricas reparables.
Key words: self-healing materials; crosslinked polymers; mendable polymer networks.

Los polímeros entrecruzados (epoxis, fenólicos, poliésteres insaturados, etc.) se usan en forma masiva en pinturas, recubrimientos, partes eléctricas y electrónicas y en materiales compuestos con fibras de vidrio o carbono. Estos materiales pueden sufrir daño causado por la exposición a condiciones externas y cargas variables. El daño comienza usualmente con pequeñas fisuras (microfisuras) o huecos que coalescen y propagan lentamente hasta alcanzar un tamaño crítico que provoca una ruptura catastrófica del material. En años recientes se han reportado varias estrategias para obtener materiales autorreparables basados en polímeros entrecruzados, aunque las aplicaciones prácticas están todavía en sus inicios. El concepto básico es dispersar en la formulación inicial capsulas micrométricas (microcápsulas) conteniendo un líquido reactivo. Además se incorpora un catalizador para producir la reacción del líquido encapsulado. El material final (p.ej. un recubrimiento) es un polímero entrecruzado conteniendo la dispersión de microcápsulas y un catalizador fuera de las mismas. Cuando se genera una pequeña fisura, se produce la ruptura de las microcápsulas que encuentra a su paso y su llenado con el líquido reactivo. El catalizador se disuelve en el líquido, inicia la reacción de polimerización y forma un material sólido que sella la fisura. Una extensión de este concepto es el desarrollo de redes poliméricas que pueden ser reparadas aplicando un ciclo térmico adecuado o radiación ultravioleta. Estos materiales basan su reparación en la reestructuración de sus uniones químicas o en la transformación sólido-líquido-sólido de una segunda fase.

Roberto J. J. Williams

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. J. B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina.

williams@fi.mdp.edu.ar

Crosslinked polymers (epoxies, phenolics, unsaturated polyesters, etc.) are extensively used in paints, coatings, adhesives, electric and electronic parts and in composite materials with glass or carbon fibers. These materials are susceptible to damage caused by exposure to variable external conditions and repeated loadings. The damage usually begins with small cracks or voids that coalesce and propagate slowly until a critical size is reached, leading to a catastrophic failure of the material. In recent years, several strategies to obtain self-healing materials based on crosslinked polymers were reported, although practical applications are still in the preliminary steps. The basic concept is to disperse in the initial formulation microcapsules that contain a reactive liquid. A catalyst that produces the reaction of the encapsulated liquid is also incorporated. The final material (e.g., a coating) is a crosslinked polymer including the dispersion of microcapsules and a catalyst outside them. When a small crack is generated, it breaks the microcapsules that finds in its way and the crack becomes filled with the reactive liquid. The catalyst dissolves in the liquid, initiates the polymerization reaction and generates a solid material that seals the crack. An extension of this concept is the development of polymer networks that can be repaired by applying a convenient thermal cycle or ultraviolet irradiation. These materials are based on the restructuration of covalent crosslinks or on a solid-liquid-solid transformation of a second phase.

■ INTRODUCCIÓN

El concepto de material autorreparable se ha desarrollado fuertemente en los últimos años (Wu y cols., 2008; Keller, 2010; Murphy y Wudl, 2010). La idea básica es desarrollar materiales cuyo compor-

tamiento se asemeje al de los seres vivos. Por ejemplo, cuando se produce un corte en la piel, el organismo reacciona en una serie de etapas que van desde la coagulación rápida de la herida, la formación de una cicatriz y la lenta regeneración del te-

jido original. ¿Es posible lograr un comportamiento similar en los materiales que usamos todos los días? El planteo mismo de la pregunta supone un gran desafío conceptual y es el propósito de este artículo dar una idea de la forma en que la

ciencia de los materiales está identificando algunos caminos posibles para responder a este desafío.

Para poder comprender el concepto definido como autorreparación es necesario primero explicar la forma en que se produce una fisura macroscópica en un material (cualquier tipo de daño que pueda verse a ojo desnudo). Durante su vida útil, todos los materiales son susceptibles de ser dañados por exposición a condiciones ambientales y cargas mecánicas mayores a las que puede soportar. El daño se manifiesta primero a través de la generación de microfisuras o huecos cuyo lento crecimiento y coalescencia conduce a la formación de una fisura de tamaño crítico. A partir de este punto se produce una rápida propagación de la fisura que conduce a la ruptura catastrófica del material. Dada la enorme importancia de poder anticipar esta situación en materiales estructurales (calderas, reactores químicos, puentes, vigas, barcos, aviones, etc.) se han desarrollado métodos avanzados para localizar las microfisuras iniciales y describir el estado de tensiones del material, a efectos de predecir la vida residual de la estructura con un margen razonable de confianza. Pero además de las técnicas de detección y predicción de vida residual, deben instrumentarse técnicas de reparación que traten de eliminar las pequeñas fisuras o huecos antes que alcancen el tamaño crítico.

Una clasificación tradicional de los materiales es dividirlos en: a) metales y aleaciones, b) cerámicos, c) polímeros y d) materiales compuestos formados por componentes de una o más familias de materiales. El foco de este artículo estará centrado en la familia de los polímeros que constituye la base de los plásticos, adhesivos, recubrimientos, embalajes y una gran parte de los mate-

riales compuestos.

La familia de los polímeros se caracteriza por la presencia de una estructura química básica (unidad repetitiva) que se une consigo misma un gran número de veces para originar el material final. Si las unidades repetitivas se unen a través de 2 enlaces químicos con otras unidades similares (abre 2 brazos y se da las manos con unidades similares) lo que se genera es una cadena de un polímero lineal, también llamado polímero termoplástico. Ejemplos típicos de polímeros termoplásticos son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC) y el poliestireno (PS). Dependiendo del proceso de síntesis, pueden obtenerse algunas ramificaciones en la estructura lineal. Tal es el caso del PE ramificado obtenido por la polimerización de etileno a alta presión. Estos polímeros ramificados también se ubican en la familia de los polímeros termoplásticos. Por otra parte, cuando las unidades repetitivas se unen entre sí por 3 o más enlaces químicos, se generan los polímeros entrecruzados también llamados polímeros termorrígidos o termoestables. Ejemplos típicos de polímeros entrecruzados son las resinas fenólicas, las epoxi, los poliésteres insaturados, las resinas vinil éster, formulaciones acrílicas, etc. Estos polímeros tienen un uso extendido en pinturas y recubrimientos, adhesivos y como matrices de materiales compuestos (ejemplos: epoxi/fibra de carbón usados en partes de autos, aviones y vigas, epoxi/fibra de vidrio usado en ductos y palas eólicas, poliéster insaturado/fibra de vidrio usado en tanques y piscinas, etc.).

Cuando un polímero termoplástico se calienta hasta una temperatura adecuada, sus cadenas (lineales o ramificadas) pueden desplazarse unas de otras haciendo que el material

fluya. Cuando el material se enfría vuelve a solidificar por cristalización parcial o por vitrificación. Esta reversibilidad en el comportamiento térmico del material posibilita su reutilización y eventual reparación. En cambio, en el caso más general, un polímero entrecruzado sometido a calentamiento a altas temperaturas se degrada sin fluir (por ejemplo, los humos con olor característico que genera un cortocircuito en una toma eléctrica o la exposición a la llama de un mango de sartén, ambos constituidos por resinas fenólicas). Por lo tanto, una fisura producida en un material basado en un polímero entrecruzado típico, no puede repararse por calentamiento. Esto hace que el concepto de autorreparación sea de fundamental importancia para la familia de los polímeros entrecruzados, particularmente por su empleo extendido en recubrimientos y en materiales compuestos usados con fines estructurales.

El artículo se estructura de la siguiente manera. En la sección siguiente se describirá la respuesta de un polímero entrecruzado al calentamiento, como base para comprender las estrategias de reparación adoptadas. Luego se analizarán las vías propuestas para que un polímero entrecruzado detecte una fisura y sea capaz de sellarla por sí mismo, sin intervención externa. Por último se analizarán estrategias de intervención externa (calentamiento, irradiación ultravioleta) que pueden ser usadas en redes formadas por estructuras químicas particulares o empleando materiales bifásicos.

■ RESPUESTA DE UN POLÍMERO ENTRECruzADO AL CALENTAMIENTO

La figura 1 ilustra el comportamiento típico de la evolución del módulo elástico de un polímero entrecruzado en función de la tempe-

ratura. Se observa que existe un rango de temperaturas durante el cual se produce una caída del módulo elástico de 2-3 órdenes de magnitud, pasando de la zona de los gigapascales (GPa), característica del módulo de los vidrios, a la región de los megapascales (MPa), característica del módulo de las gomas. Una temperatura intermedia ubicada en el rango de caída del módulo se define como temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero entrecruzado. El valor de T_g depende de la técnica experimental usada para determinarla y de la definición que se tome dentro del rango en que ocurre la transformación. Pero independientemente de la arbitrariedad en su definición, la posición de T_g respecto a la temperatura de uso del material, T (generalmente la temperatura ambiente), determina si el polímero entrecruzado se comporta como un vidrio (rígido, duro, frágil) o como un elastómero (deformable, blando, dúctil) durante su empleo.

En el ejemplo particular mostrado en la figura 1, el polímero entrecruzado tiene una T_g del orden de los 70 °C. Este material se comporta como un vidrio a temperatura ambiente. En general y dependiendo de su estructura química, los polímeros entrecruzados tienen temperaturas de transición vítrea comprendidas entre -100 °C hasta unos 300 °C. Los valores de T_g de los elastómeros están ubicados debajo de los 0 °C. La mayor parte de los polímeros entrecruzados usados como parte de materiales estructurales tienen valores de T_g ubicados por encima de los 100 °C. Para $T < T_g$, el polímero entrecruzado a reparar es un vidrio. Para $T > T_g$, el polímero entrecruzado a reparar es un elastómero. Esto determina las estrategias a usar en la reparación del material.

■ POLÍMEROS ENTRECruzADOS AUTORREPARABLES

El concepto de autorreparación requiere que el material sea capaz

de detectar una fisura y sellarla sin intervención externa. La estrategia para lograr este objetivo fue desarrollada por White y cols. (2001) para ser aplicada a materiales frágiles incluyendo polímeros entrecruzados en estado vítreo, materiales cerámicos y vidrios inorgánicos. La idea básica consiste en dispersar en la formulación de partida empleada para generar el polímero entrecruzado, microcápsulas que contienen un líquido reactivo (monómero o mezclas de monómeros) capaz de formar un sólido por polimerización a temperatura ambiente en presencia de un catalizador adecuado. Este último se disuelve en la formulación de partida y queda disperso en el polímero entrecruzado. Las microcápsulas cuentan con una cubierta de espesor suficiente para sobrevivir intactas al proceso de formación del material final y deben quedar uniformemente dispersas en el polímero entrecruzado.

La figura 2 muestra en forma esquemática el funcionamiento del sistema. Al producirse una microfisura en el polímero entrecruzado ésta encontrará microcápsulas en su camino. Si la cubierta de la microcápsula tiene un módulo elástico inferior al de la matriz, el campo de tensiones generado es tal que la fisura será atraída hacia las microcápsulas (White y cols., 2001). Además, si el espesor de la cubierta no es demasiado grande, la fisura rompe la microcápsula produciendo el derrame del líquido reactivo. De este modo la fisura se llena de líquido por acción capilar. Al mismo tiempo, el catalizador presente en la matriz se disuelve en el líquido reactivo y provoca su polimerización formando un sólido que sella la fisura. El nuevo polímero formado debe tener una razonable adherencia con el polímero entrecruzado. De este modo se evita la propagación de la fisura y se prolonga la vida útil del material.

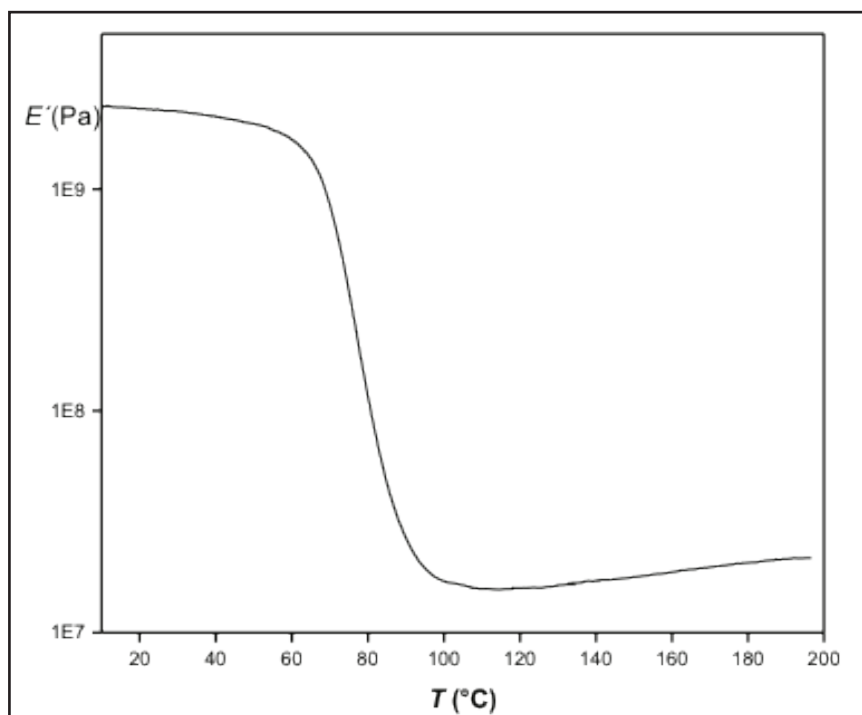


Figura 1 Curva típica del módulo elástico en función de la temperatura para un polímero entrecruzado.

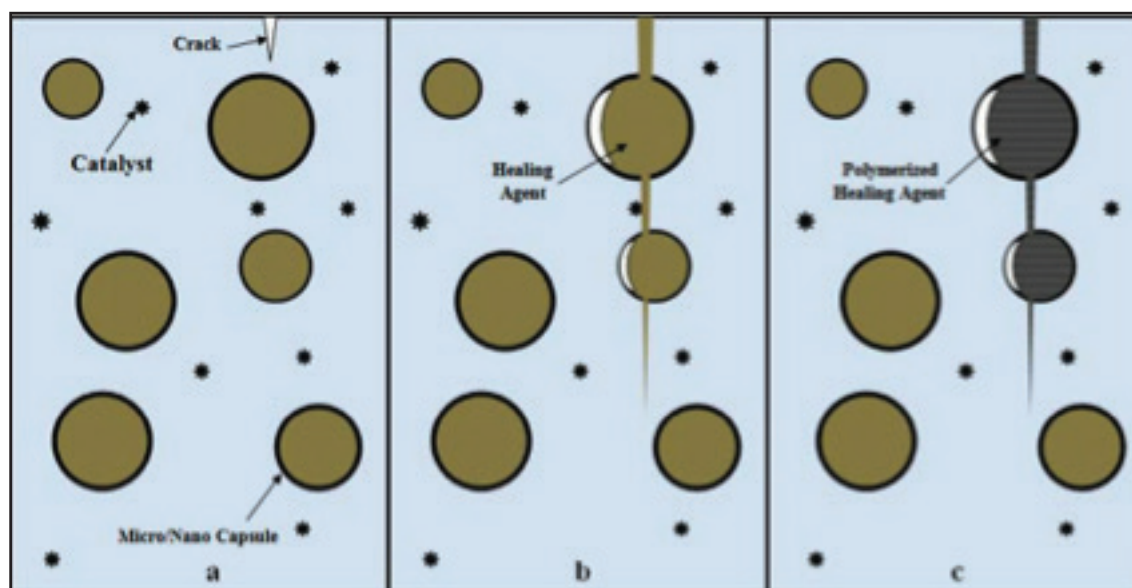


Figura 2 Esquema que ilustra el concepto de autorreparación: (a) material original conteniendo cápsulas llenas con un monómero líquido y un catalizador disperso en su seno; una micro-fisura se genera en la parte superior; (b) la fisura progresa, rompe las microcápsulas que encuentra a su paso y derrama el monómero líquido sobre la misma; (c) el catalizador se disuelve en el líquido, el monómero polimeriza formando un sólido entrecruzado que sella la fisura. Reproducida de Samadzadeh y cols., 2010. Copyright (2010), con permiso de Elsevier.

El correcto funcionamiento de este esquema requiere: a) selección de un par monómero-catalizador adecuado para el propósito requerido, b) selección de un proceso simple de encapsulación que provea una cubierta de menor módulo que el de la matriz y con un espesor adecuado para resistir las condiciones de procesamiento del material, pero que se rompa por el campo de tensiones generado durante la formación y propagación de una fisura.

El monómero a encapsular debe cumplir con varias características en forma simultánea: bajo costo, alta estabilidad de almacenamiento y baja volatilidad, baja viscosidad a temperatura ambiente, alta velocidad de polimerización en presencia de un catalizador, baja contracción durante su polimerización y generación de un polímero sólido con buenas propiedades mecánicas y alta adhesión a diversos tipos de matrices. El monómero propuesto originalmente para desarrollar esta

función (White y cols., 2001), es el dicitopentadieno (DCPD), cuya reacción de polimerización en presencia de un complejo de rutenio (catalizador de Grubbs) se ilustra en la figura 3.

El correcto funcionamiento de este sistema se comprobó en diversos casos particulares. Por ejemplo, la figura 4 muestra la propagación de una fisura introducida en una matriz epoxi (control) y en la misma matriz conteniendo microcápsulas con DCPD y el catalizador de Grubbs (Brown y cols., 2005). La fisura se

propaga sometiendo el material a ciclos de fatiga. En la muestra control se produce una propagación catastrófica de la fisura luego de unos 200.000 ciclos de fatiga. El número de ciclos se incrementa más de 3 veces en la muestra autorreparable mostrando el aumento significativo de la vida útil del material.

La dispersión de microcápsulas llenas con un líquido en la matriz del polímero entrecruzado modifica, además, sus propiedades mecánicas en forma similar a como lo hace la dispersión de un elastómero.

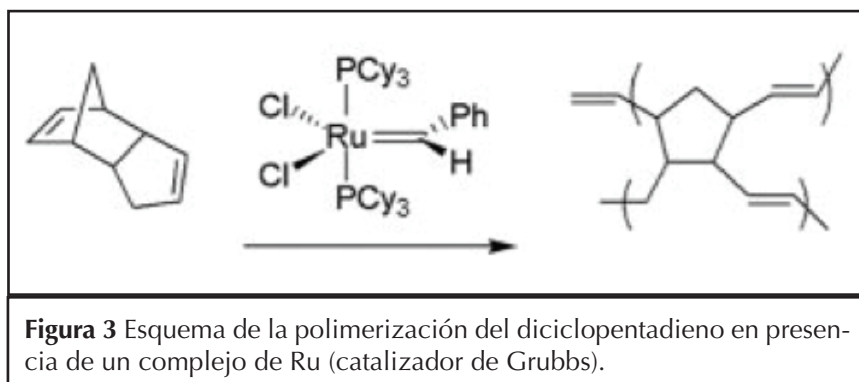


Figura 3 Esquema de la polimerización del dicitopentadieno en presencia de un complejo de Ru (catalizador de Grubbs).

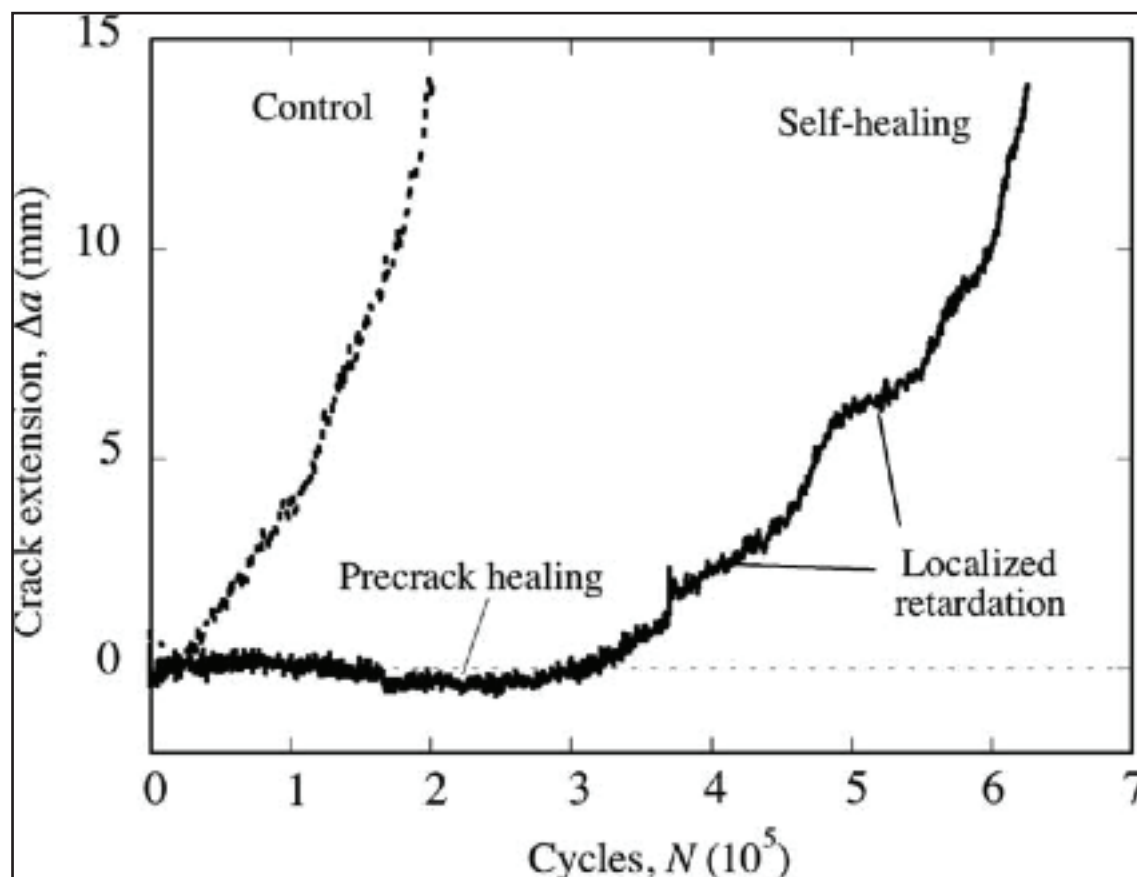


Figura 4 Crecimiento de una fisura en función del número de ciclos de fatiga en una matriz epoxi (control) y en la misma matriz conteniendo microcápsulas de DCPD y el catalizador de Grubbs. Reproducida de Brown y cols., 2005. Copyright (2005), con permiso de Elsevier.

Dispersiones elastoméricas en polímeros entrecruzados se usan comercialmente para aumentar la tenacidad a la fractura del material, a expensas de reducir el módulo elástico y la tensión de fluencia. Efectos similares se observan cuando se dispersan microcápsulas con un líquido en su interior en un polímero entrecruzado.

El par DCPD-catalizador de Grubbs presenta varios aspectos favorables relacionados con el bajo costo del DCPD: la facilidad de su encapsulación, su relativamente alta velocidad de polimerización y la baja contracción volumétrica producida en la reacción (característico de las polimerizaciones por apertura de anillo). Pero el catalizador de Grubbs presenta también algunas desventajas. Es afectado por aminas

alifáticas usadas en diversas formulaciones como agentes de curado de monómeros epoxi. También es afectado por peróxidos usados para iniciar polimerizaciones radicalarias. Tampoco resiste exposiciones prolongadas al oxígeno y a la humedad. Una solución a estos problemas es su encapsulación previa en una parafina que permite su manipulación y almacenamiento sin necesidad de precaución alguna (Taber y Frankowski, 2003). Como la parafina es soluble en DCPD, el complejo de rutenio se incorpora rápidamente al monómero derramado en la fisura produciendo su polimerización. El uso del catalizador de Grubbs encapsulado en parafina mejoró notablemente su eficiencia (Rule y cols., 2005; Wilson y cols., 2008). El problema que subsiste es su costo elevado y la relativamente alta con-

centración que se necesita para que la autorreparación sea eficiente.

En la última década hubo un gran número de estudios sobre distintos sistemas que permitieran reemplazar al par DCPD-catalizador de Grubbs (Murphy y Wudl, 2010). Resulta interesante el encapsulamiento de líquidos que reaccionan con la humedad siempre presente en algún porcentaje en materiales expuestos al medio ambiente. Un ejemplo es la encapsulación de diisocianatos que generan poliureas a temperatura ambiente por reacción con agua (Yang y cols., 2008). Una vía alternativa es el encapsulado de aceites secantes como el aceite de lino o el aceite de tung (Surianarayana y cols., 2008; Samadzadeh y cols., 2011). Estos aceites están formados por ácidos grasos instaurados

que polimerizan por oxidación con aire en presencia de distintos tipos de sales metálicas. El catalizador se encapsula junto con el aceite secante y la activación del sistema se produce cuando las cápsulas se rompen por la propagación de una fisura y el líquido queda expuesto al aire. Este tipo de sistemas de autorreparación parecen adecuados para pinturas y recubrimientos de materiales expuestos al aire.

La figura 5 muestra paneles de una pintura epoxi sobre un sustrato de acero a los que se les hizo una incisión en forma de cruz (Samadzadeh y cols., 2011). Los paneles se mantuvieron por 24 h en aire a temperatura ambiente para promover la autorreparación. Luego se sumergieron en solución salina durante 10 días. El panel con pintura epoxi sin agregados muestra una notable corrosión (figura 5a). El panel con pintura epoxi conteniendo microcápsulas de aceite de tung y un catalizador muestra un sellado de la incisión original y no presenta evidencias de corrosión (figura 5b). Si bien la resistencia al medio del

polímero entrecruzado formado por oxidación del aceite de tung es inferior a la de la película epoxi original, su formación aumenta el tiempo de vida útil del recubrimiento.

En la mayor parte de los casos, la encapsulación del líquido orgánico reactivo se realiza preparando una dispersión del mismo en una solución acuosa, en presencia de un surfactante. El tamaño promedio de las gotas del líquido orgánico se regula en un rango típico comprendido entre 10 μm y 1 μm , variando la velocidad de agitación, típicamente entre 200 rpm y 2000 rpm. Un aumento de la velocidad de agitación produce una disminución del tamaño promedio de las gotas. En la solución acuosa se agrega urea, resorcinol y formaldehído. Ajustando el pH en forma conveniente se produce la formación de un polímero por condensación del formaldehído con la urea y el resorcinol. En los estadios iniciales de la polimerización, el producto es insoluble en agua y se deposita sobre las gotas del líquido orgánico formando una cubierta protectora. Regulando las concen-

traciones de los distintos componentes de la dispersión se puede controlar el espesor de la cubierta de las microcápsulas, llevándolo a un valor adecuado para resistir el procesamiento posterior de las microcápsulas pero que, al mismo tiempo, no sea resistente a la propagación de una fisura en el material final.

En el caso de materiales compuestos de fibra continua (ejemplo: epoxi reforzado con fibra de vidrio) se ha comprobado que es muy difícil lograr una dispersión homogénea de las microcápsulas en la matriz. A efectos de lograr la autorreparación del material se han propuesto estrategias alternativas basadas en el encapsulamiento del líquido reactivo en fibras huecas manufacturadas al efecto. Estas fibras sustituyen en un bajo porcentaje a las fibras sólidas convencionales de modo de no afectar significativamente las propiedades mecánicas del material final. También se ha propuesto el empleo de sistemas vasculares constituidos por conductos interconectados embebidos en el material. Estos canales pueden llenarse desde el exterior

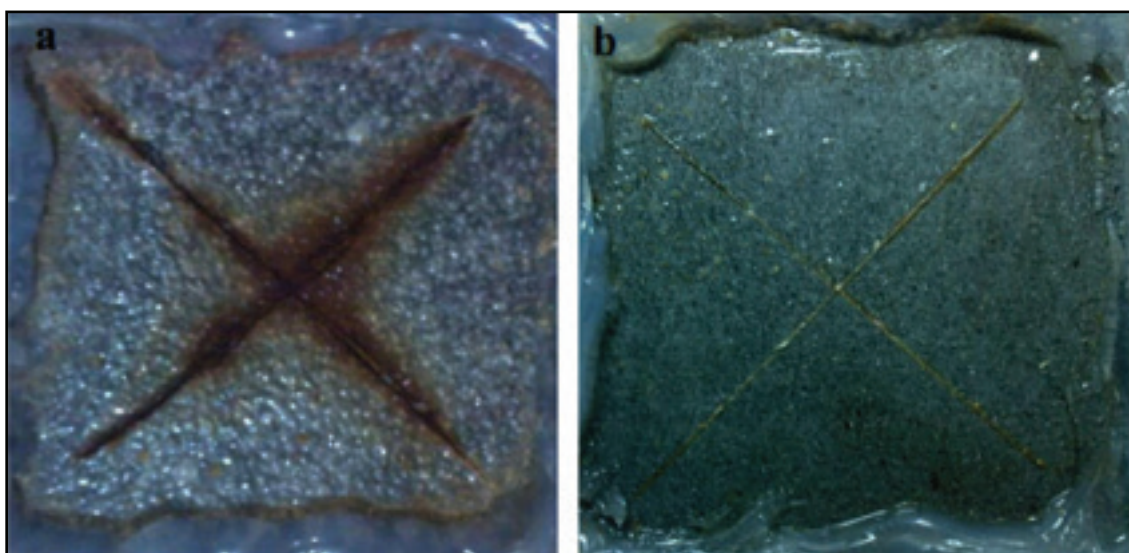


Figura 5 Muestras de una pintura epoxi sobre un sustrato metálico, con una incisión inicial en forma de cruz, después de 24 hs a temperatura ambiente y 10 días de inmersión en solución salina: (a) muestra control, (b) muestra conteniendo microcápsulas de aceite de tung. Reproducida de Samadzadeh y cols., 2011. Copyright (2011), con permiso de Elsevier.

con líquido reactivo a medida que éste se consume durante la vida del material (Keller, 1010).

■ POLÍMEROS ENTRECruzADOS REPARABLES POR INTERVENCIÓN EXTERNA

Cuando una fisura se propaga en un polímero entrecruzado se produce una ruptura de sus uniones químicas covalentes. Si la fisura es accesible podría repararse rellenándola con un líquido reactivo (monómeros + catalizador) y produciendo su polimerización. Pero lo que interesa es poder sellar fisuras que se producen en el seno del material que son detectables pero no accesibles desde el exterior. La pregunta es si existe alguna manera de reparar redes poliméricas con fisuras no accesibles mediante algún tipo de intervención externa. El problema a resolver consiste en buscar una manera de volver a formar las uniones covalentes destruidas durante la formación de microfisuras. En esta sección analizaremos algunas de las respuestas posibles para este problema.

Microencapsulación de un monómero que reacciona a alta temperatura.

La posibilidad de sellar fisuras por microencapsulación de un líquido reactivo se acrecienta mucho cuando se acepta un proceso de calentamiento para activar la reacción de polimerización. Un monómero epoxi típico puede encapsularse y polimerizarse a temperaturas del orden de los 130–170 °C en presencia de un iniciador latente, previamente disperso en el polímero entrecruzado (Yin y cols., 2007; Yin y cols., 2008). Catalizadores latentes que pueden ser activados en ese rango de temperaturas son, por ejemplo, complejos de aminas terciarias con sales metálicas. Su disociación produce la liberación de la amina ter-

ciaria que actúa como iniciador de la polimerización del monómero epoxi. Si el polímero entrecruzado se sintetiza también en base a un monómero epoxi, la reacción inicial debe producirse a temperaturas menores a las que ocurre la disociación del iniciador latente de modo que éste no afecte la reacción de entrecruzamiento inicial.

Alternativamente en lugar de un iniciador latente pueden usarse dos tipos diferentes de microcápsulas, unas conteniendo el monómero epoxi y otras conteniendo el comonómero líquido (endurecedor). La elección del comonómero determina el rango de temperaturas a que debe calentarse el material para producir la polimerización de ambos componentes. Eventualmente, la formulación encapsulada puede ser la misma que la usada para generar el polímero entrecruzado. Esto permite conservar la uniformidad estructural del material luego de la reparación de la fisura. La ventaja de producir el sellado de fisuras con polímeros epoxi es su excelente ad-

hesión a la mayor parte de los polímeros entrecruzados.

Redes formadas por uniones covalentes reversibles

Una de las soluciones propuestas consiste en construir la estructura del polímero entrecruzado mediante uniones covalentes reversibles. Una de las más usadas para este fin es la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder (DA) mostrada en la figura 6.

La reacción involucra la adición concertada de un dieno conjugado con un dienófilo para formar un anillo conjugado de ciclohexeno con dos nuevas uniones C-C. Las reacciones más utilizadas para generar un polímero entrecruzado por la reacción DA son la reacción furano-maleimida (figura 7) (Chen y cols., 2002, 2003; Liu y Hsieh, 2006; Tian y cols., 2009) y la reacción del ciclo-pentadieno para generar diciticlo-pentadieno (figura 8, Murphy y cols., 2008).

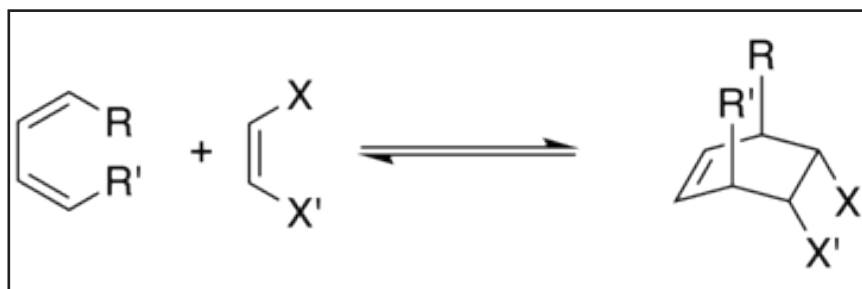


Figura 6 Representación esquemática de la reacción de Diels-Alder.

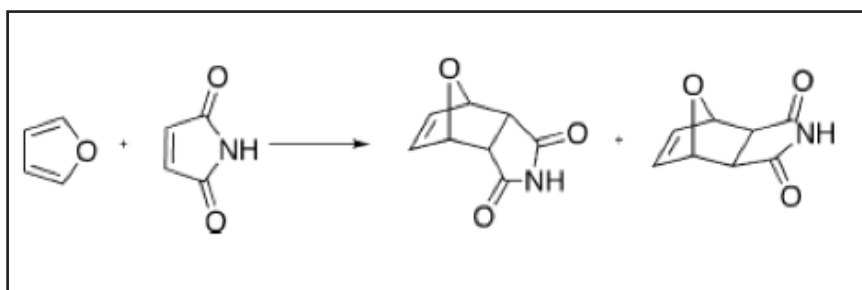


Figura 7 Reacción de Diels-Alder entre un anillo furano y un grupo maleimida.

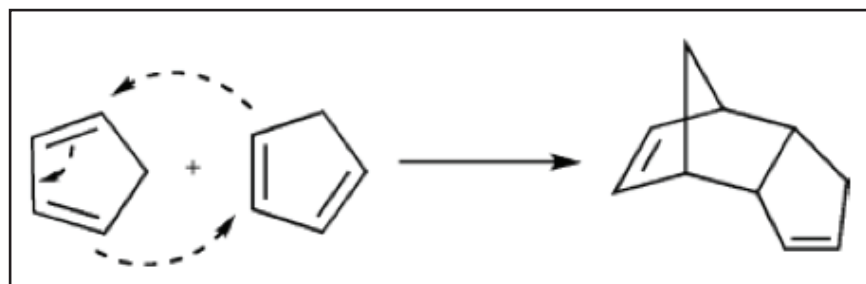


Figura 8 Reacción de cicloadición del ciclopentadieno.

A bajas temperaturas el equilibrio se desplaza hacia la derecha, formando la unión covalente entre el dieno y el dienófilo (el ciclopentadieno tiene ambos comportamientos). A altas temperaturas el equilibrio se desplaza hacia la izquierda rompiendo la unión covalente (reacción retro Diels-Alder, rDA). La formación de un polímero entrecruzado utilizando la reacción indicada en la figura 7 requiere el empleo de monómeros con múltiples grupos furano y/o maleimida. En el caso del uso de grupos ciclopentadieno, el producto formado toma parte en una nueva reacción de ciclo-adición con el grupo ciclopentadieno permitiendo la formación de una red entrecruzada (Murphy y cols., 2008). En ambos casos se han desarrollado monómeros multifuncionales que permiten obtener redes entrecruzadas con propiedades similares a las redes epoxi usadas normalmente en materiales estructurales.

Un polímero entrecruzado por uniones covalentes reversibles puede repararse mediante calentamiento. Cuando se produce una fisura la red se rompe por las uniones más débiles que son, precisamente, las

formadas por la reacción de DA. Para reparar el polímero entrecruzado es necesario calentarlo usualmente hasta temperaturas del orden de los 120-150 °C. Esto desplaza el equilibrio hacia la izquierda y, al mismo tiempo, acelera la dinámica de las reacciones directa e inversa. Lo ideal es calentar el material hasta una temperatura próxima a la temperatura de transición vítrea pero sin superarla para no deformarlo (Plaisted y Nemat-Nasser, 2007). Al enfriar, el equilibrio vuelve a desplazarse hacia la derecha formando nuevamente una estructura compacta. Las uniones covalentes que fueron destruidas durante la propagación de la fisura por la reacción rDA se regeneran parcialmente durante el calentamiento, rompiéndose otras al desplazarse el equilibrio hacia la izquierda. El enfriamiento permite regenerar la fracción de uniones covalentes presentes inicialmente en el material. De este modo se produce su reparación.

Una ventaja del empleo de uniones térmicamente reversibles es que el material puede repararse múltiples veces mediante ciclos de calentamiento/enfriamiento. Ade-

más, las redes poliméricas formadas por uniones covalentes reversibles pueden reciclarse moliendo el material, produciendo múltiples reacciones rDA y reprocesándolo en forma convencional con un ciclo de calentamiento-enfriamiento, con lo que vuelve a obtenerse una pieza formada por el polímero entrecruzado (Zhang y cols., 2009). La desventaja de estas redes es la propia labilidad de las uniones covalentes reversibles en lo que hace a su resistencia térmica o a solventes. A altas temperaturas o en presencia de solventes específicos, el material se puede comportar como un polímero termoplástico.

Redes formadas por uniones covalentes intercambiables

Esta estrategia se aplica a redes poliméricas elastoméricas (la temperatura de transición vítrea es inferior a la temperatura ambiente) formadas por uniones covalentes intercambiables. Un ejemplo de este tipo de uniones es la reacción de transesterificación entre dos grupos hidroxíster que puede ser utilizada para producir polímeros entrecruzados reparables por calentamiento (figura 9, Montarnal y cols., 2011; Capelot y cols., 2012a, b)

La transesterificación intercambia los grupos orgánicos presentes a ambos lados del grupo éster. El alcohol secundario presente en la estructura en posición beta respecto al grupo éster permite un mecanismo de reacción que ocurre a velocidad significativa a temperaturas moderadas, en presencia de un catalizador (Capelot y cols., 2012a).

Las redes poliméricas entrecruzadas por gru-

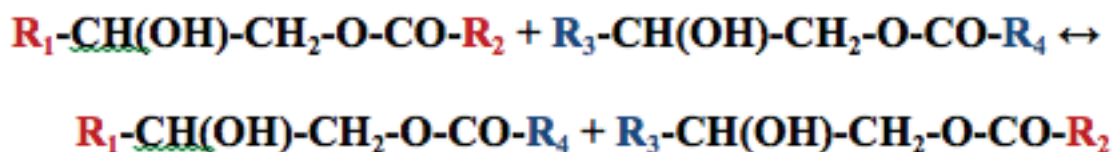


Figura 9 Reacción de transesterificación entre dos grupos hidroxíster.

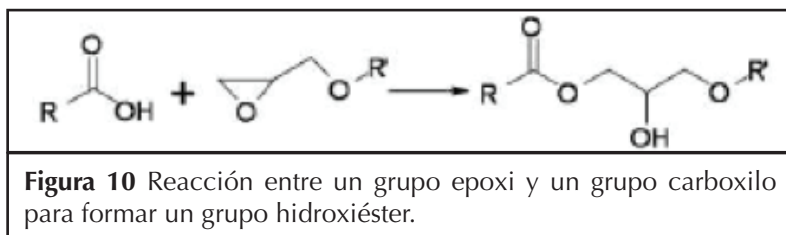


Figura 10 Reacción entre un grupo epoxi y un grupo carboxilo para formar un grupo hidroxiéster.

pos hidroxiésteres se obtienen fácilmente por reacción de grupos epoxi con grupos carboxilo, en presencia de un catalizador adecuado (figura 10). A efectos de generar un polímero entrecruzado es necesario que uno de los monómeros tenga tres o más grupos epoxi o ácido en su estructura.

A diferencia de las uniones covalentes reversibles analizadas en la sección anterior, la transesterificación produce un intercambio de uniones covalentes en forma dinámica en un rango adecuado de temperaturas (100–160 °C). De este modo la red polimérica conserva su densidad de entrecruzamiento. Pero la dinámica del intercambio de uniones covalentes permite que el material relaje tensiones, fluya cuando es sometido a una tensión o repare fisuras en su interior (Montarnal y cols., 2011; Capelot y cols., 2012a,b). A la temperatura de servicio del material (temperatura ambiente) las reacciones de transesterificación ocurren tan lentamente que la estructura del material puede considerarse congelada. En estas condiciones el material se comporta como cualquier elastómero convencional formado por uniones covalentes permanentes.

La figura 11 muestra un ensayo de adhesión (lap shear test) de dos trozos de un elastómero sintetizado por reacciones epoxi-ácido en presencia de acetato de zinc (Capelot y cols., 2012a). Ambos trozos fueron puestos en contacto sometiéndolos a una compresión de 25 % y calentados por 1 h a 150 °C. El conjunto

fue sometido al ensayo de adhesión a temperatura ambiente. El material conteniendo 1% de acetato de zinc (catalizador de la reacción epoxi-ácido y de la reacción de transesterificación), soportó una carga de unos 12 N. El material conteniendo 5% de acetato de zinc soportó una carga de 27 N indicando que las reacciones de transesterificación a 150 °C ocurrieron a mayor velocidad. Un único trozo del material original con la misma sección transversal de cada trozo rompió en forma cohesiva con una carga de 35 N. Cuando el material conteniendo 5% de acetato de zinc se calentó por varias horas a 150 °C la ruptura de la probeta se produjo en forma cohesiva, indican-

do que las reacciones de transesterificación permitieron la reparación completa del material original.

Se han propuesto otros tipos de redes elastoméricas conteniendo uniones S-C, que pueden reorganizar sus uniones covalentes por un mecanismo de radicales libres inducido por irradiación con luz ultravioleta (Scott y cols., 2005; Amamoto y cols., 2011). Esto abre una perspectiva muy interesante ya que permite la eliminación de tensiones residuales, la reparación y la fusión de trozos del material a temperatura ambiente. La aplicación práctica de estos materiales está limitada por los procesos de síntesis requeridos y los costos involucrados.

Polímeros entrecruzados modificados con polímeros termoplásticos

Una estrategia totalmente distinta para posibilitar la reparación por calentamiento de un polímero

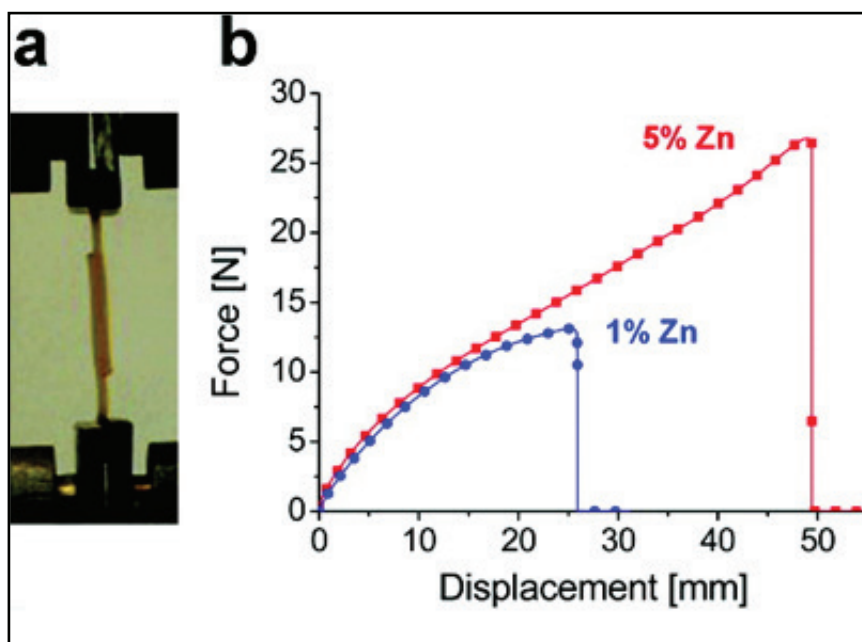


Figura 11 Ensayo de adhesión (lap shear test) de dos trozos de un elastómero sintetizado por reacciones epoxi-ácido en presencia de acetato de zinc. Los trozos conteniendo distintas cantidades de acetato de zinc fueron soldados a 150°C durante 1 h. Adaptada con permiso de la publicación de Capelot y cols., 2012a. Copyright (2012) American Chemical Society.

entrecruzado es generar un sistema bifásico, incorporando a la formulación inicial un polímero termoplástico con capacidad de cristalizar. Los componentes se eligen de forma tal que el sistema inicial, compuesto por los monómeros y el polímero termoplástico, sea totalmente miscible. La polimerización de los monómeros para formar el polímero entrecruzado produce una separación de fases generando un material final constituido por dos fases: el polímero entrecruzado y el polímero termoplástico cristalizado (Williams y cols., 1997; Pascault y Williams, 2000).

Para que el material bifásico pueda ser reparable por calentamiento deben cumplirse varias condiciones. En primer lugar, ambas fases deben ser continuas formando una estructura co-continua. La fase formada por el polímero entrecruzado, debe ser continua para otorgar resistencia mecánica al material final. La fase constituida por el polímero termoplástico también debe ser continua para actuar eficazmente en la reparación del material por calentamiento, tal como se explicará más adelante. A efectos de generar una estructura co-continua es necesario que la concentración del polímero termoplástico en la formulación inicial esté comprendida en un rango acotado, comprendido en las proximidades de lo que se conoce como composición crítica (Williams y cols., 1997; Pascault y Williams, 2000). Este rango depende de la distribución de pesos moleculares del polímero termoplástico y normalmente está comprendido entre un 10–30% en peso del polímero termoplástico. Para concentraciones menores a las de este rango, el material final consiste en una dispersión de dominios aislados del polímero termoplástico en una matriz continua formada por el polímero entrecruzado. Para concentraciones

mayores a las del rango crítico, el material final está formado por una dispersión de dominios aislados del polímero entrecruzado en una matriz del polímero termoplástico.

Otra condición necesaria para que el polímero entrecruzado pueda ser reparado por calentamiento es que su temperatura de transición vítrea (T_g) sea muy superior a la tem-

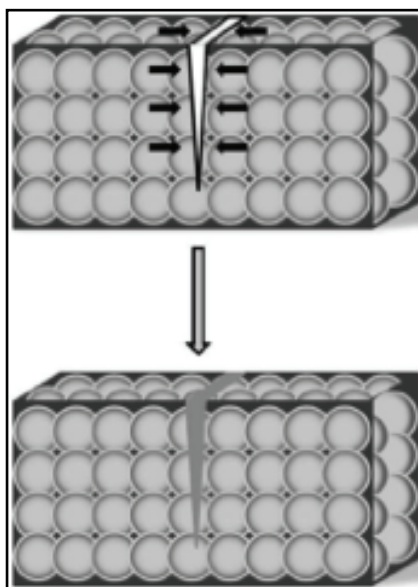


Figura 12: Esquema que ilustra el llenado de una fisura con el polímero termoplástico fundido cuando el material bifásico se calienta a una temperatura comprendida entre T_m y T_g (las esferas soldadas entre sí representan la fase continua de la matriz del polímero entrecruzado; los espacios entre esferas están rellenos con el polímero termoplástico). Adaptada con permiso de la publicación de Luo y cols., 2009. Copyright (2009) American Chemical Society.

peratura de fusión del polímero termoplástico (T_m). Una fisura puede remendarse calentando el material un tiempo adecuado a una temperatura comprendida entre T_m y T_g tal como se esquematiza en la figura 12. Las esferas soldadas entre sí representan la fase continua de la ma-

triz del polímero entrecruzado; los espacios entre esferas están rellenos con el polímero termoplástico. Ambas fases son co-continuas. Cuando el material se calienta a una temperatura comprendida entre T_m y T_g , el polímero termoplástico funde y se expande debido a que la densidad en estado amorfo es menor que la densidad en estado cristalino. Si la temperatura es suficientemente mayor a T_m pero todavía menor a T_g , la viscosidad del polímero fundido baja a un valor tal que posibilita su rápido flujo y el llenado de la fisura producida. Al calentar por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero entrecruzado no se produce deformación de la estructura. Cuando el material se enfría se produce la cristalización del polímero termoplástico sellando la fisura. Esto genera una porosidad en la estructura inicial equivalente al volumen ocupado por la fisura producida por el flujo del polímero lineal hacia la fisura. Si el volumen de fisuras es pequeño las propiedades mecánicas del material reparado no se ven comprometidas.

Esta estrategia de reparación fue aplicada con éxito por Luo y cols. (2009) en un sistema constituido por una matriz epoxi con una T_g de 203 °C modificada con policaprolactona (PCL), un polímero termoplástico semicristalino con una T_m de 59 °C. Usando 15.5% en peso de PCL se obtuvo la estructura co-continua deseada.

La figura 13 muestra micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de una fisura producida en el material bifásico epoxi/policaprolactona, y de su reparación por calentamiento a 190 °C durante 8 minutos y posterior enfriamiento a temperatura ambiente (Luo y cols., 2009). Obsérvese que el calentamiento se efectuó a una temperatura próxima, pero menor, a la

temperatura de transición vítrea de la red epoxi de modo de disminuir la viscosidad del polímero termoplástico y facilitar su flujo para sellar la fisura. También se pueden observar pequeños poros próximos a la fisura producidos por el flujo del polímero termoplástico hacia la misma, así como esferulitas en el material que selló la fisura producidas por la cristalización de la policaprolactona durante el enfriamiento.

La figura 14 muestra curvas carga-desplazamiento obtenidas mediante un ensayo de flexión en 3 puntos de una probeta original de epoxi/PCL y de la misma probeta remendada por calentamiento durante 8 min a 190 °C. Luego del ensayo sobre la probeta virgen se genera un ligamento en la probeta que evita que ésta se separe en dos partes. El calentamiento a 190 °C se produjo aplicando una presión de 18.7 kPa, de modo de acercar los bordes de

la fisura. Se observa que el material reparado térmicamente posee mejores propiedades mecánicas que el material virgen, hecho que los autores atribuyeron a la tenacidad de la policaprolactona presente en la cicatriz que selló la fisura (Luo y cols., 2009).

■ CONCLUSIONES

Las fisuras producidas en materiales constituidos por polímeros entrecruzados con uniones químicas covalentes pueden ser reparadas por el propio material sin ninguna intervención externa mediante calentamiento o por irradiación con luz ultravioleta. La autorreparación se logra encapsulando líquidos reactivos (monómeros) con una cubierta que resiste el procesamiento pero que es dañada por la propagación de fisuras. El derrame del líquido reactivo sobre la fisura y su posterior polimerización producen un polímero sólido que sella la fisura. Esta tecnología tendrá aplicaciones iniciales en pinturas y recubrimientos por el menor grado de requerimientos de regeneración de propiedades mecánicas. El desafío más importante es extender las aplicaciones a materiales estructurales (partes de avión y embarcaciones, vigas y puentes, palas de molinos eólicos, etc.). Los desarrollos producidos al presente indican que esta posibilidad será alcanzable en un futuro mediano.

Por otra parte, se han producido avances notables en el desarrollo de polímeros entrecruzados que pueden repararse debido a la reversibilidad de sus uniones covalentes (reacciones de Diels-Alder) o por reorganización de su estructura covalente manteniendo constante la densidad de entrecruzamiento. En estos casos la reparación se logra térmicamente o por irradiación con luz ultravioleta.

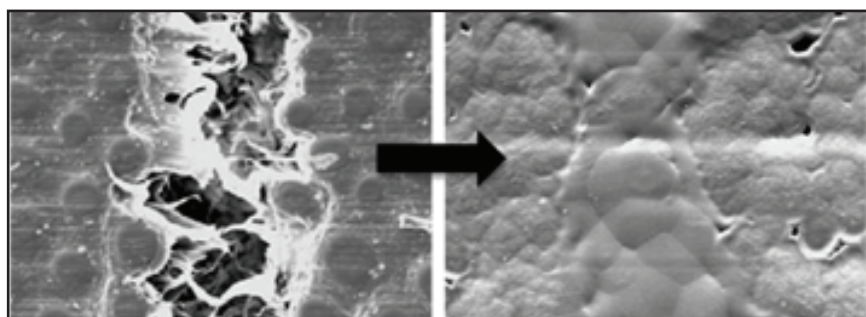


Figura 13: Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de una fisura producida en el material bifásico epoxi/policaprolactona y de su reparación por calentamiento a 190°C durante 8 minutos y posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Reproducida con permiso de la publicación de Luo y cols., 2009. Copyright (2009) American Chemical Society.

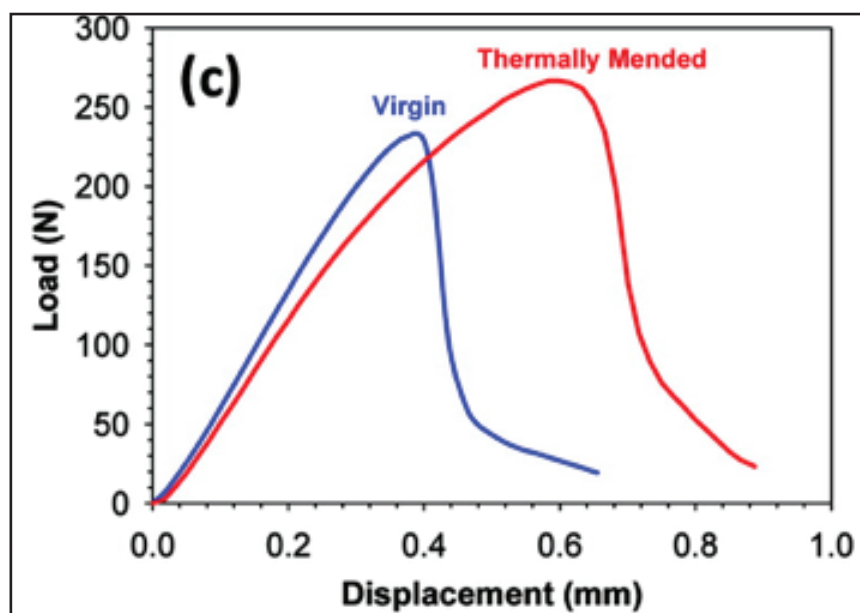


Figura 14: Curvas carga-desplazamiento correspondientes a un ensayo de flexión en tres puntos del material bifásico epoxi/policaprolactona virgen y después de ser remendado durante 8 min a 190°C, luego del primer ensayo. Reproducida con permiso de la publicación de Luo y cols., 2009. Copyright (2009) American Chemical Society.

Una propuesta totalmente novedosa es el desarrollo de polímeros entrecruzados formando una estructura co-continua con un polímero termoplástico semicristalino. Esto se logra de forma relativamente simple utilizando monómeros y polímeros comerciales y un proceso de separación de fases inducido por polimerización. Los materiales resultantes pueden repararse por calentamiento a temperaturas comprendidas entre la temperatura de fusión del polímero termoplástico (valor inferior) y la temperatura de transición vítrea del polímero entrecruzado (valor superior). En este caso se obtienen excelentes propiedades mecánicas después de la reparación que abre una excelente perspectiva para su empleo práctico.

■ BIBLIOGRAFÍA

- Amamoto Y., Kamada J., Otsuka H., Takahara A., Matyjaszewski K. (2011). Repeatable photoinduced self-healing of covalently cross-linked polymers through reshuffling of trithiocarbonate units. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 1660-1663.
- Brown E.N., White S.R., Sottos N.R. (2005). Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite - Part II: In situ self healing. *Compos. Sci. Technol.* 65: 2474-2480.
- Capelot M., Montarnal D., Tournilhac F., Leibler L. (2012a). Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *J. Am. Chem. Soc.* 134: 7664-7667.
- Capelot M., Unterlass M.M., Tournilhac F., Leibler L. (2012b). Catalytic control of the vitrimer glass transition. *MacroLetters* 1: 789-792.
- Chen X., Dam M.A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., Wudl F. (2002). A thermally remendable cross-linked polymeric material. *Science* 295: 1698-1702.
- Chen X., Wudl F., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R. (2003). New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials. *Macromolecules* 36: 1802-1807.
- Keller M.W. (2010). Self-Healing Epoxy Composites. En *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*. Pascault J.P., Williams R.J.J. (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Capítulo 17: 325-344.
- Liu Y.L., Hsieh C.Y. (2006). Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* 44: 905-913.
- Luo X., Ou R., Eberly D.E., Singhal A., Viratyaporn W., Mather P.T. (2009). A thermoplastic/thermoset blend exhibiting thermal mending and reversible adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1: 612-620.
- Montarnal D., Capelot M., Tournilhac F., Leibler L. (2011). Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science* 334: 965-968.
- Murphy E.B., Bolanos E., Shaffner-Hamann C., Wudl F., Nutt S.R., Auad M.L. (2008). Synthesis and characterization of a single-component thermally remendable polymer network: Staudinger and Stille revisited. *Macromolecules* 41: 5203-5209.
- Murphy E.B., Wudl F. (2010). The world of smart healable materials. *Prog. Polym. Sci.* 35: 223-251.
- Pascault J.P., Williams R.J.J. (2000). Formulation and characterization of thermoset-thermoplastic blends, en *Polymer Blends*, Vol. 1: Formulation; Paul D.R., Bucknall C.B., Eds., Wiley, New York, 379-415.
- Plaisted T.A., Nemat-Nasser S. (2007). Quantitative evaluation of fracture, healing and re-healing of a reversibly cross-linked polymer. *Acta Mater.* 55: 5684-5696.
- Rule J.D., Brown E.N., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S. (2005). Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials. *Adv. Mater.* 17: 205-208.
- Samadzadeh M., Hatami Boura S., Peikari M., Kasiriha M., Ashrafi A. (2010). A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. *Prog. Org. Coat.* 68: 159-164.
- Samadzadeh M., Hatami Boura S., Peikari M., Ashrafi A., Kasiriha M. (2011). Tung oil: an autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* 70: 383-387.
- Scott T.F., Schneider A.D., Cook W.D., Bowman C.N. (2005). Photoinduced plasticity in cross-linked polymers. *Science* 308: 1615-1617.
- Suryanarayana C., Chowdoji Rao K., Kumar D. (2008). Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. *Prog. Org. Coat.* 63: 72-78.
- Taber D.F., Frankowski K.J. (2003). Grubbs' catalyst in paraffin: an

- air-stable preparation for alkene metathesis, *J. Org. Chem.* 68: 6047-6048.
- Tian Q., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q. (2009). A thermally remendable epoxy resin. *J. Mater. Chem.* 19: 1289-1296.
- White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature* 409: 794-797.
- Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P. (1997). Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers. *Adv. Polym. Sci.* 128: 95-156.
- Wilson G.O., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R., Andersson H.M. (2008). Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization. *Adv. Funct. Mater.* 18: 44-52.
- Wu D.Y., Meure S., Solomon D. (2008). Self-healing polymeric materials: a review of recent developments. *Prog. Polym. Sci.* 33: 479-522.
- Yang J., Keller M.W., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R. (2008). Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers. *Macromolecules* 41: 9650-9655.
- Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q., Yang G.C. (2007). Self-healing epoxy composites: preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Compos. Sci. Technol.* 67: 201-212.
- Yin T., Zhou L., Rong M.Z., Zhang M.Q. (2008). Self-healing woven glass fabric/epoxy composites with the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Smart Mater. Struct.* 17: 015019.
- Zhang Y., Broekhuis A.A., Picchioni F. (2009). Thermally self-healing polymeric materials: the next step to recycling thermoset polymers? *Macromolecules* 42: 1906-1912.