



Universidad  
Rey Juan Carlos

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA DE TELECOMUNICACIÓN

GRADO INGENIERÍA AEROSPACIAL EN AERONAVEGACIÓN

TRABAJO FIN DE GRADO

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE  
NUEVA GENERACIÓN CON ALTA  
CONFORMABILIDAD PARA APLICACIONES  
AERONÁUTICAS**

Autor: Daniel Quintana Brito

Tutor: Xoan Xosé Fernández Sánchez-Romate

Cotutor: Javier Gómez Sánchez

Curso académico 2023/2024

# Índice de Contenidos

1. Introducción .....	11
1.1. Marco conceptual y motivación del estudio (actualidad aeronáutica).....	11
1.2. Características de los CFRP .....	14
1.3. Métodos de fabricación y aplicación de CFRP.....	16
1.3.1. Apilado manual (Hand Lay-Up).....	16
1.3.2. Resin Transfer Molding o Light Resin Transfer Molding (RTM o LRTM)	16
16	
1.3.3. Pultrusión o bobinado de filamentos (Pultrusion o Filament Winding)...	16
1.3.4. Procesos ATL y AFP.....	17
1.3.5. Termoconformado .....	19
1.3.6. Mejoras de las matrices poliméricas con enlaces covalentes reversibles en	
procesos de fabricación .....	21
1.4. Vitrímeros epoxi .....	23
1.4.1. Tipos de enlaces y características .....	24
1.4.2. Temperaturas características.....	27
1.4.3. Fabricación de materiales compuestos con vitrímeros .....	30
2. Objetivos .....	32
3. Metodología .....	33
3.1. Diseño experimental .....	33
3.2. Materiales.....	35

3.3.	Proceso experimental .....	35
3.3.1.	Fabricación de placa CFRP .....	35
3.3.2.	Extracción de probetas.....	38
3.3.3.	Análisis termomecánico (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA) 39	
3.3.4.	Ensayo de flexión a 3 puntos .....	43
3.3.5.	Pruebas de termoconformado en estufa.....	44
3.3.6.	Memoria de forma .....	47
3.3.7.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	48
3.3.8.	Medida de densidad .....	49
4.	Resultados y análisis .....	51
4.1.	Ensayo DMTA.....	51
4.2.	Ensayo de flexión a 3 puntos .....	53
4.3.	Medida de densidad .....	58
4.4.	Ensayo de termoconformado .....	59
4.4.1.	CFRP-4C .....	60
4.4.2.	CFRP-6C .....	65
4.4.3.	CFRP-8C .....	68
4.4.4.	Análisis SEM.....	72
4.4.5.	Conclusiones del termoconformado .....	77
4.5.	Memoria de forma .....	79
5.	Conclusiones .....	81

6. Bibliografía.....	84
7. Anexos.....	91
7.1. Curvas de flexión .....	91

# Índice de Figuras

Figura 1: Crecimiento del uso de material compuesto en la aviación [7] .....	15
Figura 2: Procesado ATL para el <i>wing lower cover</i> del A350 XWB [15] .....	18
Figura 3: Procesado AFP para el cono de cola del A350 XWB [15] .....	19
Figura 4: Esquema de proceso de termoconformado con molde hembra y macho, y aplicación de vacío. [18].....	20
Figura 5: CAN asociativo y CAN disociativo basados en las reacciones de intercambio que proceden, respectivamente, con o sin una pérdida temporal de densidad de entrecruzamiento. [20].....	25
Figura 6: Síntesis de la red y su reacción intercambiabile basada en enlaces disulfuro (4-AFD). [20] .....	26
Figura 7: Estructura desarrollada entre DGEBA y 2-AFD para formar un vitrímero basado en enlaces disulfuro. ....	27
Figura 8: Viscosidad en función de la temperatura para diferentes tipos de vitrímeros. a) $T_g < T_v$ . b) $T_g > T_v$ [65].....	30
Figura 9: Esquema de procesos experimentales. ....	34
Figura 10: Agitador magnético a) durante desgasificación de DGEBA y b) durante mezclado de DGEBA con 2-AFD .....	36
Figura 11: Esquema de fabricación de laminado CFRP.....	37
Figura 12: Laminado CFRP impregnado de resina, previo al curado. ....	37
Figura 13: Ciclo térmico de curado de placa CFRP en prensa de platos calientes.....	38
Figura 14: Referencia de tamaño de probetas ensayadas a escala 1:4. a) Termoconformado b) DMTA y c) Densidad.....	39
Figura 15: Curva tensión-deformación en ensayo DMTA [43]. ....	40

Figura 16: Ensayo DMTA para probeta CFRP, con matriz vitrímica	42
Figura 17: Esquema de funcionamiento del ensayo de flexión a 3 puntos	43
Figura 18: Termoconformado CFRP en estufa Carbolite PN30. a) ajuste del gato con molde de 180°C para ser introducido en estufa. b) Probeta totalmente comprimida en molde tras realizar el temple. c) Probeta ajustada al molde tras realizar el templado	46
Figura 19: Efectos típicos durante el termoformado de compuestos CFRP [56]	47
Figura 20: Resultados DMTA de a) módulo de almacenamiento y b) $\tan \delta$ para diferentes concentraciones de 2-AFD	51
Figura 21: Ensayo de flexión para probeta CFRP 6 capas R=1.00	54
Figura 22: Tensión máxima en ensayo de flexión con probetas CFRP R=1.00, 1.05, 1.10 y 1.20	56
Figura 23: Módulo en ensayo de flexión con probetas CFRP R=1.00, 1.05, 1.10 y 1.20	56
Figura 24: Probetas CFRP-4C-EST . a) y b) en molde de 135°. <i>Ply wrinkling</i> en zona central de las probetas CFRP-4C-EST.	61
Figura 25: Probetas CFRP-4C-5% a) sin apilado y b) apiladas tras ser reprocesadas (molde de 135°).	62
Figura 26: CFRP-4C-5% en molde de 180°. Fallo por flexión en zona central.	63
Figura 27: Probeta CFRP-4C-10% en molde de 135°	63
Figura 28: Probetas CFRP-4C-20% en a) molde de 135° apiladas, b) molde de 360° (fractura frágil en curvatura) c) y d) molde de 180° apiladas en diferentes perspectivas (arrugas en zona central y delaminación en extremos)	64
Figura 29: Probeta CFRP-6C en molde de 135°. a) R=1.00, b) y c) R=1.05 (daño en zona central y <i>ply sliding</i> en extremo derecho) y d) R=1.10.	66
Figura 30: Probeta CFRP-6C-20% molde 135°. Arrugas en zona central	67

Figura 31: CFRP-6C-20% molde 360°. Delaminación en extremo derecho.....	67
Figura 32: probetas CFRP-8C a) y b) R=1.00 con molde de 135°, c) R=1.05 con molde de 135°, d) R=1.10 con molde de 135° y e) R=1.10 con molde de 180°.....	69
Figura 33: Probeta CFRP-8C-20% con molde de 180° (efecto libro).....	70
Figura 34: Probeta CFRP-8C-20% con molde de 360°.....	71
Figura 35: Probeta CFRP-8C-20% con molde de 135°.....	71
Figura 36: Microestructura de CFRP-8C-10% molde de 135°. a) y b) zona central, c) extremo izquierdo y d) extremo derecho.....	74
Figura 37: Microestructura CFRP-8C-10% molde de 180°. a) y b) extremo izquierdo, c) zona central y d) extremo derecho.....	75
Figura 38: Microestructura CFRP-8C-20%. a) y b) zona central, c) y d) extremo derecho.....	76
Figura 39: Microestructura CFRP-(4C+4C)-20% en molde de 180°. a) extremo izquierdo (cercano a zona central) , b) extremo izquierdo (alejado de zona central), c) y d) zona central.....	77
Figura 40: Cambio estructural tras ensayo de memoria de forma. a) CFRP-4C-20%, b) CFRP-6C-20% y c) CFRP-8C-20%.....	79

## Índice de Tablas

Tabla 1: Propiedades específicas de algunos compuestos de alto rendimiento en comparación con algunos metales [7] .....	14
Tabla 2: Resumen de propiedades reportadas de algunos compuestos vitrímeros y referencias aeronáuticas de compuestos termoestables [53] .....	31
Tabla 3: Placas CFRP ensayadas durante la experimentación .....	34
Tabla 4: Cantidades medidas de refuerzo y matriz antes de la fabricación de los paneles CFRP. ....	36
Tabla 5: Resultado de <b>T<sub>g</sub></b> para ensayos DMTA.....	52
Tabla 6: Densidad y fracción volumétrica de fibra en laminados. ....	59
Tabla 7: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP-4C en ensayos de reprocesado.....	65
Tabla 8: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP-6C en ensayos de reprocesado.....	68
Tabla 9: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP-8C en ensayos de reprocesado.....	72
Tabla 10: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP tras ensayo de memoria de forma.....	80



## Lista de Acrónimos

**CFRP:** Carbon Fiber Reinforced Polymer  
**FRPC:** Fiber Reinforced Polymer Composites  
**FRP:** Fiber Reinforced Polymer  
**CANs:** Covalent Adaptable Networks  
**DGEBA:** Diglicidil éter de bisfenol A  
**AFD:** Aminofenil disulfuro  
**N:** Newton  
**m:** Metro  
**Kg:** Kilogramo  
**HM:** High Modulus  
**RTM/LRTM:** Resin Transfer Molding/Light Resin Transfer Molding  
**ATL:** Automated Tape Laying  
**AFP:** Automated Fiber Placement  
**PVC:** Policloruro de Vinilo  
**PET:** Polietileno Tereftalato  
**TP:** Termoplástico  
**EST:** Estequiométrico  
**SEM:** Scanning Electron Microscope  
**CNC:** Control Numerico Computarizado  
**DMTA:** Dynamic Mechanical Thermal Analysis  
**DMA:** Dynamic Mechanical Analysis  
**ASTM:** American Society for Testing and Materials  
**MPa:** Mega Pascales  
**GPa:** Giga Pascales

## Resumen

Es bien sabido que existe una creciente demanda en cuanto a materiales compuestos en la industria aeroespacial, principalmente por sus insuperables propiedades específicas. Sin embargo, la irreversibilidad de los enlaces de las comúnmente utilizadas matrices termoestables genera una serie de problemáticas, ya que no son capaces de ser procesadas tras el curado de la pieza. Por este motivo, surgen los altamente conocidos preimpregnados, que son compuestos parcialmente curados y almacenados, bajo unas ciertas condiciones, para posteriormente aplicarlos a superficies o componentes. Este factor genera dificultades industriales como por ejemplo la velocidad de producción, el alto costo de la maquinaria, almacenamiento de preimpregnados, procesos de aplicación complejos (etc.)

En el presente proyecto se estudia la termoconformabilidad tras el curado de láminas CFRP (*Carbon Fiber Reinforced Polymer*) con una matriz termoestable compuesta por enlaces dinámicos covalentes. Esta matriz se compone de enlaces disulfuro que son capaces de romper y formar nuevos enlaces tras ciertos estímulos, como puede ser la temperatura. Este estado proporciona maleabilidad de los compuestos. La matriz está formada por Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) como monómero y 2-Aminofenil disulfuro (2-AFD) como endurecedor.

Mediante el apilado manual y prensado hidráulico se consigue fabricar los compuestos utilizados en el proyecto. Para dar una amplia gama de resultados, se fabrican laminados CFRP de 4, 6 y 8 capas de tejido de carbono 5HS con relaciones estequiométricas amina/epoxi de 1.00, 1.05, 1.10 y 1.20 sobre la relación estequiométrica entre DGEBA y 2-AFD.

Tras los ensayos de las propiedades termomecánicas y físicas del compuesto se consigue demostrar su viabilidad en aplicaciones de altos requerimientos, ya que los resultados se aproximan a los estándares aeronáuticos. Las pruebas de termoconformado demuestran la viabilidad del compuesto a ser moldeado tras haber sido curado previamente. Se identifica que los altos contenidos de 2-AFD son favorables para conformar los laminados. A su vez, es importante destacar que los hallazgos realizados sugieren áreas de mejora para futuras investigaciones en términos de resistencia y calidad del material.

# 1. Introducción

## 1.1. Marco conceptual y motivación del estudio (actualidad aeronáutica)

La industria aeroespacial se encuentra en un continuo crecimiento, tal y como indica el estudio llevado a cabo por Airbus [1], el cual pronostica una demanda de más de 46,900 aviones comerciales para el año 2041. Con el objetivo de cumplir con las exigentes regulaciones en cuanto a emisiones, se requiere que los aviones cumplan con los estándares necesarios para alcanzar las 0 emisiones para el año 2030. Dicha demanda requerirá de una revolución tecnológica radical y obligará a los fabricantes a utilizar materiales más versátiles, ligeros y resistentes que mejoren las prestaciones de los vehículos actuales.

Los materiales compuestos se han convertido en una alternativa cada vez más popular a los materiales tradicionales en diversas aplicaciones, como la industria aeroespacial, la automoción y la construcción. Una de las principales ventajas de los materiales compuestos es su alta resistencia y rigidez en relación con su bajo peso, lo que resulta en un mejor rendimiento y eficiencia. Sin embargo, los materiales compuestos también presentan algunos desafíos, como la dificultad para repararse o modificar la forma de la pieza después de su fabricación, aumentando considerablemente los costes de mantenimiento y, por consiguiente, limitando su uso en variedad de estructuras [2].

En la industria aeroespacial, los aviones más modernos hacen un extensivo uso de estructuras FRPC (*Fiber Reinforced Polymer Composites*). Se proyecta que el mercado global de estos compuestos alcance alrededor de 31 mil millones de dólares para el año 2024 [3], impulsado por la creciente demanda de materiales estructurales de alto rendimiento y peso ligero. Estas estructuras se componen mayormente de carbono o vidrio, mezclado con una matriz termoestable epoxi. Dicha matriz no tiene competidor, ya que alberga unas propiedades excelentes como su termoestabilidad, impermeabilidad, baja contracción térmica, resistencia..., sin embargo, también tiene desventajas. Por propiedades de las matrices termoestables, una vez cure la resina, no puede ser reprocesada, disuelta o reciclada, provocando una alta cantidad de desechos que perjudican los objetivos medioambientales. A su vez, ésta presenta baja conductividad eléctrica y una alta fragilidad que puede perjudicar a la operación aeronáutica [4].

La fabricación de FRPC con este tipo de matriz presenta diversos desafíos que impactan tanto en el proceso de producción como en el rendimiento final de los componentes. Algunas de las problemáticas más comunes podrían ser las siguientes:

- ***Moldes costosos y complejos***: La fabricación de FRPC requiere el uso de moldes específicos para dar forma al material. Estos moldes suelen ser costosos de diseñar y fabricar, especialmente cuando se trata de formas y geometrías complicadas. Además, la creación de moldes precisos puede ser un proceso complejo y requiere experiencia en diseño y fabricación.
- ***Dificultad para lograr formas y geometrías complicadas***: Los FRPC se utilizan en una amplia gama de aplicaciones que requieren formas y geometrías complejas. Sin embargo, la fabricación de estas formas puede ser desafiante. La disposición de las fibras de carbono y la distribución uniforme de la resina en las áreas de interés pueden resultar complicadas de lograr, lo que limita la capacidad de fabricar componentes con formas altamente complejas.
- ***Limitaciones en la eficiencia y velocidad de fabricación***: El proceso de fabricación de CFRP puede ser lento y requiere un cuidadoso control de variables como la temperatura, la presión y los tiempos de curado. Esto puede resultar en un proceso ineficiente y poco rentable, especialmente cuando se necesita producir grandes cantidades de componentes en un corto período de tiempo. Además, los métodos de fabricación tradicionales pueden tener limitaciones en términos de escalabilidad y automatización, lo que afecta la productividad y la competitividad en la industria.

Estas problemáticas dificultan la producción eficiente y rentable de FRPC, limitando su aplicación en diversos sectores industriales. Sin embargo, recientes estudios hacen uso de redes poliméricas revolucionarias que son capaces de alcanzar propiedades térmicas y mecánicas intrínsecas de las matrices termoestables. Gracias a sus enlaces dinámicos tienen la capacidad de ser maleables térmicamente o mediante otro tipo de estímulos, así como son capaces los polímeros termoplásticos. Son las llamadas CANs (*Covalent Adaptable Networks*)

La revolucionaria matriz permite dar forma a los CFRP mediante el uso de calor y presión controlados, lo que facilita la fabricación de componentes con formas complejas de manera más eficiente y rápida. Esto no solo reduce los costos de fabricación, sino que

también abre nuevas oportunidades en términos de diseño y rendimiento de los componentes CFRP.

Este trabajo de fin de grado tiene como objetivo analizar la termoconformabilidad de CFRP con una matriz polimérica con enlaces covalentes dinámicos compuesta por DGEBA como monómero y 2-AFD como endurecedor, mediante métodos de fabricación tradicionales, para evaluar su potencial y desafíos, así como explorar sus posibles aplicaciones en diferentes campos.

## 1.2. Características de los CFRP

Los materiales compuestos, como el CFRP, fueron un gran descubrimiento para la industria aeroespacial, cambiando la forma de construir las aeronaves. Su baja densidad sumada a sus excelentes propiedades específicas, han superado con creces las propiedades de muchos metales, utilizados en exclusiva para la fabricación de aeronaves, como puede ser el aluminio o el acero en los comienzos de la aviación. A su vez, su capacidad anisotrópica proporciona la posibilidad de adaptar las propiedades del material de acuerdo con los requisitos de diseño.

Los CFRP exhiben propiedades y características distintivas en comparación con las aleaciones metálicas. Son menos densos por lo que reducen peso y aumentan resistencia específica de la pieza o estructura. Son resistentes a la corrosión y tienen buen comportamiento a fatiga.

Algunos ejemplos de aplicaciones aeroespaciales que han adoptado los CFRP incluyen paneles de revestimiento de aeronaves, alas, fuselajes, componentes estructurales y soportes. En la Tabla 1 se diferencian las mejoras en cuanto a propiedades específicas del CFRP en comparación con otros compuestos de alto rendimiento y metales como el acero y el aluminio.

*Tabla 1: Propiedades específicas de algunos compuestos de alto rendimiento en comparación con algunos metales [7]*

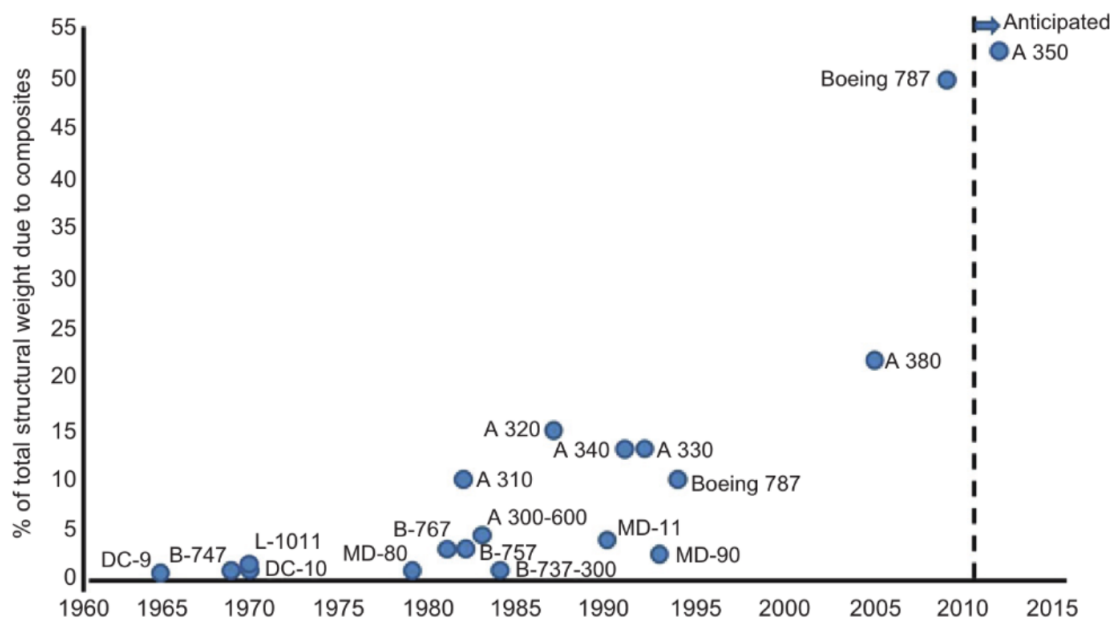
<b>Propiedades Específicas</b>	<b>Carbon HM</b>	<b>Para-aramid HM</b>	<b>E-Glass</b>	<b>Aluminium</b>	<b>Steel</b>
Módulo específico (N m/Kg)	256	80	28	26	27
Resistencia específica (N m/Kg)	1.2	2	0.775	0.05-0.23	0.04-0.27

*HM: High Modulus*

Además, los materiales compuestos son versátiles y se pueden dar estructuras híbridas, como una estructura fabricada con un núcleo ligero metálico, recubierta de CFRP, para proporcionar rigidez o el caso contrario, núcleos de CFRP recubiertos de aleaciones metálicas para mejorar la temperatura en servicio de la estructura o el componente.

No obstante, los materiales compuestos usados en aplicaciones aeronáuticas hasta la fecha también tienen desventajas considerables que han de ser tomadas en cuenta. Así como su baja conductividad eléctrica, que puede causar interferencias de señal de radio y daños debido a impactos de rayos. Además, al contrario de los metales, los CFRP no suelen tener deformaciones plásticas<sup>1</sup>.

Desde la instalación del estabilizador horizontal del F-14, recubierto de matriz polimérica reforzado con fibras de boro en 1969 [5], la evolución de los materiales compuestos en la industria aeroespacial ha sido exponencial. Actualmente existen aviones como el Boeing 787 Dreamliner o el Airbus A350 XWB con un 50% y un 53%, respectivamente, de peso en materiales compuestos avanzados [6]. En la Figura 1 se distingue la evolución del uso de compuestos en la fabricación de aeronaves.



**Figura 1: Crecimiento del uso de material compuesto en la aviación [7]**

<sup>1</sup> Debido a su naturaleza heterogénea, proporcionan mecanismos de absorción de energía a escala microscópica, lo cual lo hace comparable a la deformación plástica [5].

### **1.3. Métodos de fabricación y aplicación de CFRP**

Dentro de la industria aeronáutica existen numerosos métodos de fabricación y aplicación de fibras que varían en función de los requerimientos de las piezas deseadas. En esta sección nos centraremos en las técnicas de apilado de láminas. Los componentes fabricados con laminados tienen un peso menor y una mayor resistencia específica en comparación con la mayoría de las estructuras fabricadas con materiales homogéneos. La selección del método de laminado depende del tipo de materiales utilizados, la forma y dimensiones deseadas del producto, así como los requisitos específicos de utilidad [8]. Por esta razón, se pueden distinguir los siguientes métodos para obtener laminados:

#### ***1.3.1. Apilado manual (Hand Lay-Up)***

Técnica en la que se apilan láminas de tejidos de fibra sobre un molde y se aplica resina en la interfaz de cada una, compactándolas con un rodillo aireador que extrae el aire estancado entre láminas. Se aplican las láminas necesarias hasta llegar al grosor de la pieza deseado.

#### ***1.3.2. Resin Transfer Molding o Light Resin Transfer Molding (RTM o LRTM)***

La inyección de resina en molde cerrado (*RTM*) es un método de fabricación de laminados en formas cerradas, que consiste en forzar la resina catalizada en un molde cerrado herméticamente, previamente lleno de láminas de refuerzo. La tapa del molde se fabrica de manera similar al molde principal, y está compuesto por refuerzos y nervios de acero que permiten el uso de alta presión de inyección [9]. El moldeo ligero por transferencia de resina (*LRTM*) es una variante del método *RTM* que utiliza una tapa de molde ligera y semi-flexible que se sujeta mediante la aplicación de vacío entre las juntas colocadas alrededor del perímetro del molde [10]. La presión de inyección de resina es relativamente baja, y todo el proceso se realiza bajo presión negativa. El método *RTM/LRTM* permite aumentar la proporción de refuerzo en la masa total del compuesto (más del 60%) en comparación con, por ejemplo, el apilado manual (*hand lay-up*).

#### ***1.3.3. Pultrusión o bobinado de filamentos (Pultrusion o Filament Winding)***

La Pultrusión es un proceso de fabricación utilizado para producir perfiles largos y continuos de materiales compuestos, como polímeros reforzados con fibra de vidrio o



fibra de carbono [11]. En este proceso, los filamentos de refuerzo, generalmente en forma de fibra continua, se impregnan con resina y se tiran a través de una matriz de formación. A medida que los filamentos impregnados pasan a través de la matriz, se aplican calor y presión para catalizar la resina y solidificar el material. El perfil resultante se estira a través de un dispositivo de tracción y se corta a la longitud requerida.

El bobinado de filamentos es un proceso utilizado para fabricar componentes cilíndricos o esféricos, como tanques, tuberías y recipientes a presión, utilizando filamentos de refuerzo y resina [12]. En este proceso, los filamentos de refuerzo se impregnan con resina y se enrollan en capas sobre un mandril o molde giratorio. A medida que se añaden capas adicionales de filamentos, se aplican presión y calor para curar la resina y crear una estructura sólida. Una vez que se ha completado el bobinado de filamentos, el componente se extrae del mandril y se somete a procesos adicionales, como el mecanizado o el acabado superficial.

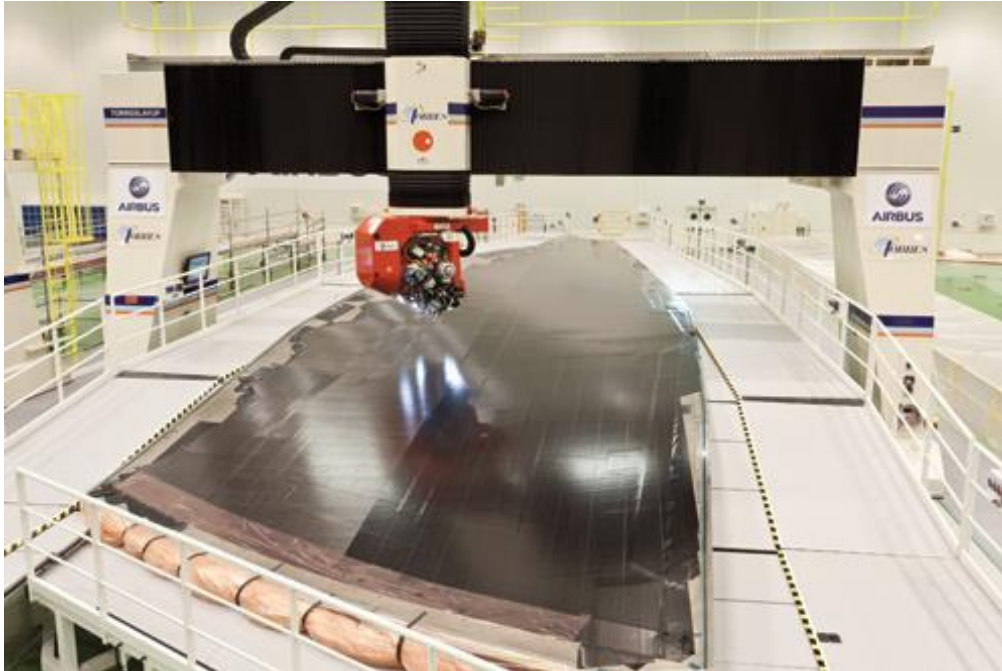
#### ***1.3.4. Procesos ATL y AFP***

Además de los procesos descritos anteriormente, en la industria aeroespacial por lo general se fabrican piezas de grandes dimensiones, con lo cual se utilizan sistemas de aplicación de fibra para incorporar láminas preimpregnadas con resina con un bajo grado de curado sobre los moldes deseados para posteriormente proceder a su curado completo. Los dos sistemas de aplicación de fibras más comunes en la industria aeronáutica son el *Automated Tape Laying* (ATL) y el *Automated Fiber Placement* (AFP).

El sistema ATL y el sistema AFP son técnicas de fabricación automatizadas utilizadas en la producción de materiales compuestos. Ambos sistemas utilizan cintas de fibra de carbono impregnadas con resina para construir piezas grandes y de relativa baja curvatura, como las que se encuentran comúnmente en la industria aeroespacial.

En el sistema ATL, las cintas de fibra de carbono son alimentadas a través de una cabeza de colocación automatizada, que se mueve en un patrón preestablecido para depositar las cintas de manera precisa y controlada en una herramienta de molde. El proceso de colocación es automatizado y controlado por un programa informático, lo que permite producir piezas de alta calidad y precisión.

Consta de un carrete o carretes de cinta, una bobinadora, guías de devanado, una herramienta de compactación, un sensor de posición y un cortador de la cinta. Es idóneo para la fabricación de piezas de grandes tamaños, con ligero contorno, ya que es capaz de laminar a alta velocidad y calidad. [17]



**Figura 2: Procesado ATL para el *wing lower cover* del A350 XWB [15]**

Por otro lado, el sistema AFP utiliza una técnica similar pero más precisa. El sistema AFP utiliza varios rollos de diferentes tamaños para cubrir las curvaturas más acusadas, mientras que el ATL utiliza un único rollo de cinta de una amplitud mayor. En este sistema, las fibras son alimentadas a través de una cabeza de colocación, que se mueve en un patrón preestablecido para colocar las fibras en el lugar correcto. Este proceso permite un mayor control sobre la dirección y la orientación de las fibras, lo que permite producir piezas aún más precisas y resistentes.

Este sistema dispone de un mandril, que extrae bandas pre-impregnadas de varios bobinados de fibras que a través del cabezal se aplican sobre la superficie y se cortan de manera precisa. Además, el cabezal es posible manejarlo con un brazo robótico, permitiendo hasta 7 grados de libertad de movimiento. Son capaces de aplicar 32 bandas simultáneamente sobre la estructura, con espesores desde los 2 o 3 a los 13 mm [17].



**Figura 3: Procesado AFP para el cono de cola del A350 XWB [15]**

En resumen, el AFP es idóneo para piezas de un tamaño considerable y curvaturas elevadas, como puede ser el cono de cola, mientras que el ATL es más adecuado para estructuras amplias de ligera curvatura como las pieles del cajón del ala.

### ***1.3.5. Termoconformado***

Tras la descripción de los procesos utilizados para la fabricación y aplicación de laminados, es importante definir el proceso de termoconformado, ya que es el utilizado en este proyecto.

El proceso de termoconformado es una técnica de fabricación utilizada para dar forma a láminas de plástico calentadas. Esta técnica se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, desde la fabricación de envases y componentes de automóviles hasta la creación de piezas de plástico para productos de consumo. En la industria aeronáutica también se hace un amplio uso de materiales compuestos de matriz termoplástica fabricados con esta técnica, sin embargo, su aplicación son revestimientos o componentes

de interior, los cuales no sufren apenas esfuerzos o tensiones estructurales. El proceso se describe a continuación.

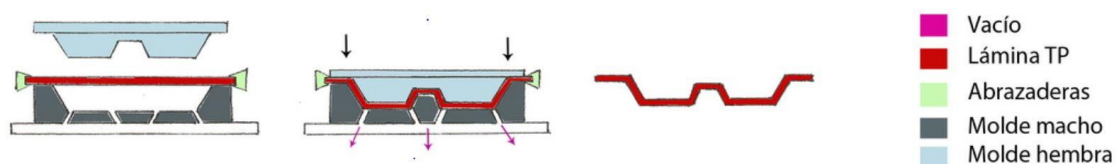
**1. Preparación del Material:** El proceso comienza con la selección del material termoplástico adecuado. Los plásticos termoplásticos tienen la capacidad de ablandarse y moldearse cuando se calientan ya que son altamente maleables y son reprocesables. Algunos ejemplos comunes incluyen el poliestireno, el PVC, el polipropileno y el PET.

**2. Calentamiento:** Las láminas de plástico se calientan en un horno o en una estación de calentamiento hasta que alcanzan la temperatura de termoconformado óptima. El calor ablanda el material y lo hace maleable.

**3. Conformado:** Una vez que las láminas de plástico están lo suficientemente calientes, se colocan sobre un molde que tiene la forma deseada. Un mecanismo de presión o vacío se utiliza para forzar el material contra el molde, tomando su forma. Puede haber variaciones en la técnica de formado, como el termoconformado al vacío o el termoconformado con presión positiva, dependiendo de las necesidades específicas del producto.

**4. Enfriamiento:** Una vez que la lámina ha adoptado la forma del molde, se enfría rápidamente para que el plástico recupere su rigidez. Esto generalmente se hace con la ayuda de aire o agua fría.

**5. Retirada del Producto:** La pieza termoformada se retira del molde. Dependiendo de la aplicación, puede requerir recortes o cortes adicionales para obtener la forma final deseada.



**Figura 4: Esquema de proceso de termoconformado con molde hembra y macho, y aplicación de vacío. [18]**

El proceso de termoconformado ofrece ventajas como la eficiencia en costos, la flexibilidad de diseño y la capacidad de producir piezas de alta calidad en grandes

volúmenes. Sin embargo, también tiene limitaciones, como la incapacidad de producir piezas extremadamente complejas o de paredes gruesas. Estas limitaciones y ventajas deben considerarse al elegir el termoformado como método de fabricación. [19]

### ***1.3.6. Mejoras de las matrices poliméricas con enlaces covalentes reversibles en procesos de fabricación***

Descritos los procesos actuales de fabricación y aplicación de fibras en la industria, cabe destacar las ventajas que supondría alcanzar propiedades termoplásticas para la producción de superficies aeronáuticas. Los polímeros termoestables no tienen la capacidad de termoconformarse, ya que una vez termina su proceso de curado, elevadas temperaturas degradarían el material. Sin embargo, en los polímeros termoplásticos no ocurre de la misma manera.

Si alcanzamos dichas propiedades, se podrían fabricar piezas planas, con un proceso de Pultrusión o apilado manual, y conformarlas con aplicación de calor y presión, como se define en el apartado 1.3.5. La aplicación de matrices vitriméricas o CANs pretende alcanzar en cierta manera estas propiedades, pero manteniendo las propiedades intrínsecas de las matrices termoestables como el epoxi.

Según el estudio de investigación de H. C. Kim et al. (2020), el proceso de termoconformado permite fabricar piezas con geometrías complejas y superficies curvas de alta calidad. Además, el proceso permite producir piezas con una orientación precisa de las fibras, lo que mejora la resistencia mecánica de la estructura.

Asimismo, para el termoconformado se requiere maquinaria de menor costo y menos automatización que en los procesados ATL o AFP, dando así cavidad a un mayor rango de empresas para utilizar material compuesto de calidad en sus productos. Es altamente personalizable y se pueden conseguir una amplia gama de acabados y texturas. Tiene una menor huella de carbono y genera menos residuos que los otros procesados, ya que gasta menor energía en producir las piezas. Permite la producción en masa de láminas de FRP curadas para su posterior transporte y aplicación in situ en la fábrica, sin la necesidad de conservación de preimpregnados a temperaturas criogénicas. A su vez, supone un ahorro en tiempo y energía impresionantes en comparación con el curado en autoclave.

En resumen, las empresas punteras están trabajando en tecnologías más eficientes para satisfacer la alta producción aeronáutica prevista en las próximas décadas. Estas tecnologías deben ofrecer bajas emisiones, altas velocidades y mayor calidad de producción. Para alcanzar estas características, se está investigando la CANs, las cuales logran alcanzar las excelentes propiedades mecánicas de las matrices termoestables y las características térmicas de las matrices termoplásticas. Este factor podría mejorar significativamente la tecnología actual, por lo tanto, el presente proyecto se centrará en investigar las propiedades de estos innovadores materiales.

## 1.4. Vitrimeros epoxi

Los desafíos que enfrentan los materiales epoxi debido a las fuerzas y condiciones extremas a las que están expuestos, causan daños mecánicos como fisuras o fracturas que disminuyen su vida útil. Monitorizar y reparar estas microfisuras es un desafío debido a la naturaleza insoluble e infusible de las resinas epoxi, lo que las hace difíciles de reciclar o reconfigurar. Como resultado, muchos de estos materiales dañados o viejos son desechados por incineración o enterrados en vertederos, lo que causa graves problemas ambientales y un desperdicio de recursos.

Por este factor, en las últimas décadas se ha progresado en la investigación para la búsqueda de resinas reprocesables, reciclables y reparables con la aplicación de enlaces reversibles a las cadenas poliméricas de los termoestables.

Las reacciones químicas que se utilizan para producir vitrimeros son similares a las que se utilizan para producir polímeros termoestables, pero con algunas diferencias importantes.

En la síntesis de vitrimeros, se utilizan monómeros que tienen grupos químicos capaces de formar enlaces covalentes reversibles (como enlaces disulfuro o enlaces boroxina), que pueden deshacerse y rehacerse bajo ciertas condiciones. Estos grupos químicos se conocen como "puntos de reactividad dinámica" y permiten que los vitrimeros puedan ser procesados y reparados de manera similar a los materiales termoplásticos, pero con las propiedades mecánicas y térmicas mejoradas de los materiales termoestables. [20]

Por el contrario, en la síntesis de polímeros termoestables, se utilizan monómeros que contienen grupos químicos que forman enlaces covalentes irreversibles durante la polimerización, como en el caso de la resina epoxi o la resina fenólica. Estos enlaces irreversibles proporcionan una estructura molecular estable y resistente al calor, pero al mismo tiempo limitan la capacidad del material para ser procesado y reparado posteriormente.

Al fin y al cabo, las reacciones para producir vitrimeros implican la formación de enlaces covalentes reversibles en la estructura molecular del material, lo que permite una mayor flexibilidad en el procesamiento y reparación del compuesto.



#### ***1.4.1. Tipos de enlaces y características***

Dentro de los grupos de vitrimeros, se pueden dar enlaces reversibles no covalentes (ej. puentes de hidrógeno [22], enlaces iónicos [23]) o enlaces reversibles covalentes (ej. Enlaces disulfuro [24], enlaces formados por reacciones Diels-Alder [25] o Transesterificación [26]).

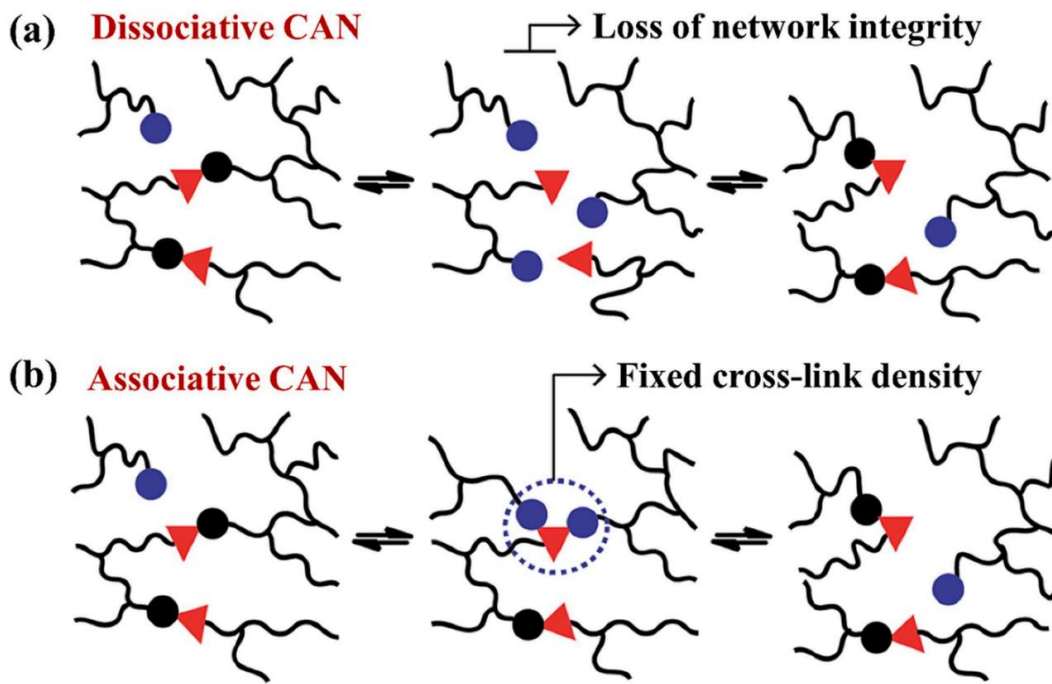
Los enlaces no covalentes son frágiles y tienen comportamientos similares a las cadenas termoplásticas, por lo que no son los más idóneos para fabricar una matriz que tenga que soportar grandes tensiones. Sin embargo, los enlaces covalentes, más conocidos como CANs, tienen buenas propiedades mecánicas y hacen que los termoestables adquieran características plásticas mediante ciertos estímulos.

Según la fuente bibliográfica de Ma et al. (2017), los CANs se pueden clasificar en dos tipos: asociativos y disociativos.

El primer grupo de CANs, se basa en un mecanismo disociativo en el que los enlaces covalentes rompen para volver a formarse en un lugar diferente (Figura 5.a). Este mecanismo produce una caída en la densidad de entrecruzamiento de la red debido a la rotura del enlace en primera instancia.

El segundo grupo de CAN implica un mecanismo asociativo que se caracteriza por una densidad de entrecruzamiento fija. En este proceso los enlaces covalentes rompen únicamente cuando se ha formado otro como se ilustra en la Figura 5.b, haciendo que esta red sea fija y dinámica al mismo tiempo.



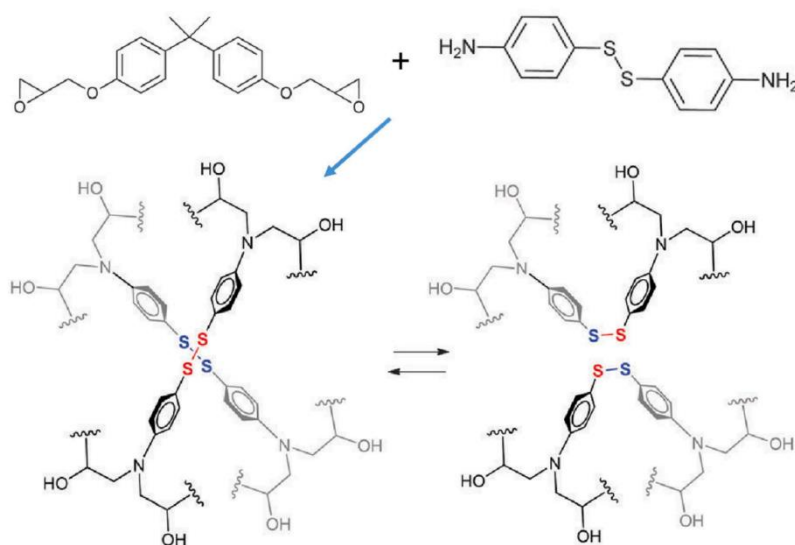


**Figura 5: CAN asociativo y CAN disociativo basados en las reacciones de intercambio que proceden, respectivamente, con o sin una pérdida temporal de densidad de entrecruzamiento. [20]**

Los Vitrímeros son un nuevo tipo de resina descubierta por Leibler en 2011 [32] y pertenece al grupo de CANs asociativas. Estos presentan un comportamiento más adecuado para el uso como matriz de refuerzos para aplicaciones aeronáuticas. A pesar de tener una red de entrecruzamiento fija, la reversibilidad de sus enlaces presenta buena capacidad de reprocesado y reparación. A su vez, debido a la reordenación de sus enlaces, durante la deformación, alcanzan mejores resistencias a fatiga.

En particular, la matriz tratada durante este proyecto se compone de enlaces disulfuro, que mantienen una buena estabilidad térmica y excelente resistencia a oxidación, debido a la estabilidad de sus enlaces en comparación con otros enlaces covalentes.

Los vitrímeros formados por disulfuros aromáticos como endurecedor, han sido los más estudiados e utilizados en investigaciones, debido a la similitud de propiedades que guardan con las resinas utilizadas actualmente en aplicaciones aeronáuticas o automovilísticas [32]. A su vez, este tipo de resina permite la utilización de endurecedor sin necesidad de catalizador, lo cual, facilita el proceso de obtención de esta. Además, debido a que su estructura es uniforme y está compuesta por una sola fase, es posible conseguir unas propiedades mecánicas sobresalientes, con un método de producción simple.



**Figura 6: Síntesis de la red y su reacción intercambiable basada en enlaces disulfuro (4-AFD). [20]**

En la actualidad, el 4-aminofenil disulfuro (4-AFD) es el agente de curado más utilizado para la obtención de vitrimeros con enlaces disulfuro, según la literatura especializada [34]. Existe otro compuesto llamado 2-aminofenil disulfuro (2-AFD), que es un isómero del 4-AFD, pero con enlaces en una posición diferente (-orto en lugar de -para). Sin embargo, este último no ha recibido tanta atención en la investigación científica hasta el momento.

Aunque ambos compuestos son capaces de formar enlaces disulfuro reversibles, su reactividad puede ser diferente debido a las diferencias en la posición de sus grupos funcionales. Además, también pueden presentar diferencias en sus propiedades fisicoquímicas y en su capacidad para mejorar las propiedades de los materiales poliméricos.

Sin embargo, el 2-AFD presenta una ventaja económica frente al 4-AFD. Según la página web de Sigma-Aldrich, el 4-AFD tiene un costo de 2.090 €/100g [35] y el 2-AFD de 1.120€/100g [36].

Para mezclar con el endurecedor, se hace uso de DGEBA, que es una de las resinas epoxi más utilizadas en la industria. Es un líquido viscoso de color amarillo pálido que se compone de dos anillos de bisfenol-A unidos por un éter y con dos grupos epóxido en cada anillo. Es conocido por su alta resistencia química, resistencia a la temperatura y excelentes propiedades mecánicas.



viscosidad mayor de  $10^{12} Pa \cdot s$  [41], y representa la temperatura por encima de la cual los enlaces disulfuro del polímero se rompen y reforman en un nuevo arreglo químico, lo que da lugar a una reversibilidad en las propiedades mecánicas y viscoelásticas del material. Esto significa que un vitrímico puede ser moldeado y, posteriormente, recuperar su forma original al ser expuesto a una temperatura superior a su  $T_v$ . Este proceso puede ser repetido varias veces, lo que permite la creación de materiales con propiedades excepcionales como la autorreparación y el reciclado.

En resumen, las temperaturas características de los vitrímicos ( $T_g$  y  $T_v$ ) son fundamentales en la caracterización y aplicación de estos materiales. La  $T_g$  define el punto de transición del estado vítreo al estado gomoso, lo que permite el procesamiento y moldeado de los vitrímicos, mientras que la  $T_v$  representa la temperatura a la cual los enlaces disulfuro se rompen y reforman, permitiendo la reversibilidad de las propiedades mecánicas y viscoelásticas del material.

Es importante tener en cuenta que la  $T_g$  y  $T_v$  son dos temperaturas críticas en los materiales vitriméricos y están directamente relacionadas con la movilidad molecular del material.

En el caso de que la temperatura de la muestra se eleve gradualmente, pueden darse diferentes situaciones. En el caso de que se alcance en primer lugar la  $T_v$ , se produciría la ruptura de enlaces químicos de la red polimérica, y la probeta tendría un estado de fragilidad elevada. En este punto, la movilidad molecular aumenta significativamente, sin embargo, se ve envuelta en una matriz vítrea que limita significativamente el movimiento de las cadenas.

Posteriormente, a medida que la temperatura continúa aumentando, se alcanzará la  $T_g$ , o temperatura de transición vítrea, que es la temperatura en la cual el material pierde su rigidez y comienza a comportarse como un líquido viscoso. La  $T_g$  está relacionada con la transición de una red de polímeros rígida a una red de polímeros flexibles, o elastómeros y se debe al aumento de la movilidad molecular en la red.

Según el proceso descrito, la función de la viscosidad en función de la temperatura seguirá la ley de Arrhenius [40]:

$$\mu(T): \mu_{\infty} e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1)$$

donde  $\mu_{\infty}$  es la viscosidad en  $T = \infty$ ,  $E_a$  es la energía de activación y  $R$  es la constante universal de gases.

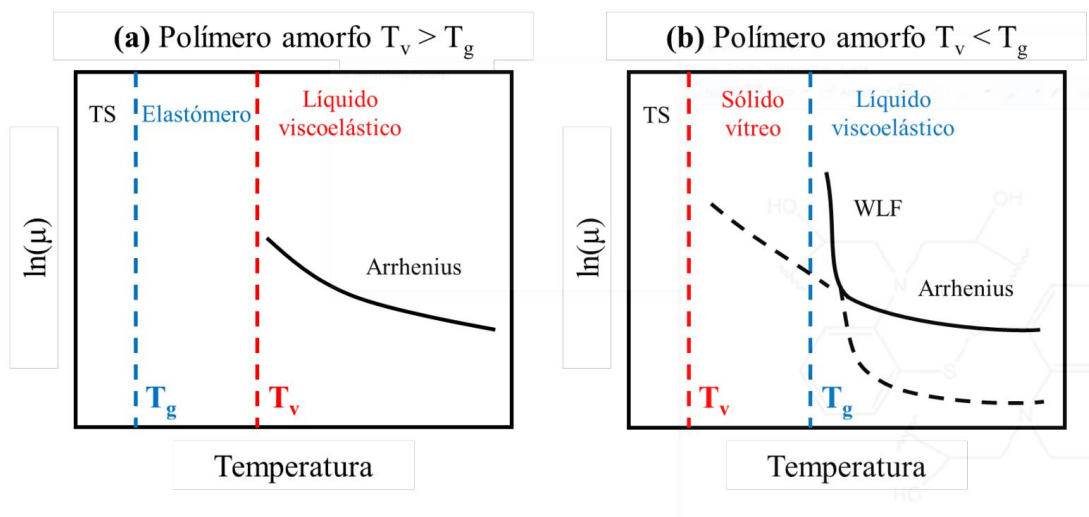
En el caso de que la  $T_g$  del material sea inferior a la  $T_v$ , la red polimérica se comportará como un material elástico y deformable, pero con una movilidad molecular muy lenta (similar a la de un termoplástico) hasta que se alcance la  $T_v$ . A partir de este punto, la red polimérica se vuelve más viscosa, lo que resulta en una mayor deformación, pero también en una reducción de la rigidez del material.

En este último caso, la viscosidad seguirá la ley de Williams-Landel-Ferry (WLF) [42]:

$$\mu(T): \mu_0 10^{\left(\frac{C_1(T-T_{ref})}{C_2+T-T_{ref}}\right)} \quad (2)$$

donde  $T_{ref}$  es la temperatura de referencia, y  $C_1$  y  $C_2$  son constantes empíricas para ajustar la superposición de la viscosidad.

Para polímeros amorfos, los comportamientos analizados anteriormente vienen descritos en la siguiente ilustración.



**Figura 8: Viscosidad en función de la temperatura para diferentes tipos de vitrimeros. a)  $T_g < T_v$ .**

**b)  $T_g > T_v$  [65]**

En el caso particular de los vitrimeros basados en enlaces aromáticos, se rigen por el comportamiento ilustrado en la Figura 8.b. Es decir, el objetivo es superar la  $T_g$  para obtener el máximo flujo entre las cadenas poliméricas los enlaces disulfuro se rompen y reforman reversiblemente, lo que permite la reestructuración molecular y el flujo del polímero a nivel macroscópico. Esta capacidad de reordenamiento molecular se debe a la presencia de grupos disulfuro (-S-S-) en la estructura polimérica. A medida que la temperatura aumenta más allá de la  $T_g$ , los enlaces disulfuro se vuelven más propensos a romperse, lo que facilita la relajación molecular y la fluidez del polímero.

Para hallar esta temperatura característica se debe hacer un análisis térmico (DMTA), en el que se compara el módulo elástico o viscoso, con el módulo de pérdidas, y se halla el punto de cruce entre ambos. Este proceso se detallará más en profundidad en el apartado experimental 3.3.3.

#### **1.4.3. Fabricación de materiales compuestos con vitrimeros**

En los últimos años, se han aplicado varios compuestos vitrimeros con diversas formulaciones dinámicas y monómeros sintéticos o naturales en refuerzos continuos de fibra de vidrio o carbono, mostrando prometedoras propiedades mecánicas en comparación con sus contrapartes termoestables. Algunas formulaciones de vitrimeros presentan propiedades atractivas como una alta resistencia a la tracción, resistencia al cizallamiento interlaminar o temperaturas de transición vítrea elevadas, como se distingue

en la Tabla 2. Sin embargo, todavía existe una brecha entre su rendimiento y los compuestos termoestables estructurales de categoría aeroespacial actuales. Aún no se han informado formulaciones de vitrímeros capaces de ser utilizadas en aplicaciones aeroespaciales, pero ya hay diversas investigaciones en curso, financiadas por grandes multinacionales, como Airbus, para conseguir una óptima aplicación de esta nueva tecnología.

*Tabla 2: Resumen de propiedades reportadas de algunos compuestos vitrímeros y referencias aeronáuticas de compuestos termoestables [53]*

Referencia	Fibra	Resina/monómero	Sistema dinámico / Endurecedor	Módulo a tensión [GPa]	Resistencia a tensión [MPa]	Módulo a flexión [GPa]	Resistencia a flexión [MPa]	Tg [°C]
Ruiz, A.	Vidrio	DGEBA	4-AFD	-	-	-	595 ± 39	130
Si, H.	Carbono	Bis (4-glycidioxyphenyl) disulfide	4-AFD	10.5	334.5 ± 87.7	-	-	147
Yuan, Y.	Tejido de carbono T300-1000 (119 g/m <sup>2</sup> )	Poly (hexahydrotriazine)	2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane	68.3	741.2	54.8	829.7	198.2
	Carbon UD HS (200 g/m <sup>2</sup> )			141.7	1806.6	127.4	1241.2	199.5
Wang, S.	Carbono – tejido plano	Vanilin epoxi	Diamine 4,4'-methyl-enebiscyclohexanamine	35.5 ± 2.4	763 ± 71	-	-	172
Estándar de referencia aeronáutica	Carbono – 5HS (prepeg)	Hexply 914	-	70	631	61	912	190
	Hexply Carbono – 8HS 6K (prepeg)	Hexply 8552	-	86	1014	-	-	200
	Carbono UD (prepeg)	Epikote 475	-	-	-	60	1020	190
	Carbono - 5HS (370 g/m <sup>2</sup> )	RTM6	-	69	1180	-	-	-

## 2. Objetivos

El principal objetivo de este proyecto es la **demostración de la termoconformabilidad de placas CFRP, previamente curadas, haciendo uso de la resina dinámica expuesta anteriormente, compuesta por DGEBA y 2-AFD.**

Para la consecución de este objetivo principal se establecen los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluación de las propiedades termomecánicas de las placas CFRP mediante análisis termomecánico dinámico (DMTA).
2. Evaluación de propiedades físicas y flexivas de los laminados mediante pruebas de densidad y ensayos a flexión, respectivamente.
3. Análisis de la viabilidad y calidad del termoconformado de las láminas mediante el uso de moldes con diferente curvatura y el posterior estudio microestructural de la probeta.



## 3. Metodología

### 3.1. Diseño experimental

Para la fabricación de los paneles CFRP se hace uso del monómero epoxi DGEBA, junto con el agente de curado 2-AFD,. Se parte de la base estequiométrica de la reacción y se añaden contenidos en exceso de 2-AFD en diferentes muestras, para comprobar el efecto de dicho agente en la capacidad de termoconformado. El contenido estequiométrico ( $R=1$ ) en relación con el peso, es de 100:36,5g de DGEBA y 2-AFD, respectivamente [39]. A partir de aquí, se fabrican laminados CFRP de diferentes tamaños y composiciones poliméricas. Los estudios analizados que hacen uso de AFD como endurecedor de una resina epoxi, añaden un exceso de este, respecto a la relación estequiométrica ( $R = 1$ ), para alcanzar las propiedades de reprocesado deseadas [30]. Sin embargo, un gran contenido de AFD sin reaccionar puede inducir efectos relevantemente negativos en las redes poliméricas que afecten a su comportamiento mecánico y térmico, por lo que es necesario comprobar el efecto de dicho agente en la capacidad de termoconformado.

Se hace uso de tejido de fibra de carbono 5HS, y se fabrican paneles con 4, 6 y 8 capas de grosor. Las resinas utilizadas son resinas de relación estequiométrica ( $R=1$ ), y con excesos del 5% de 2-AFD ( $R=1.05$ ), del 10% 2-AFD ( $R=1.10$ ), y del 20% de exceso de 2-AFD ( $R=1.20$ ), cuya nomenclatura utilizada a lo largo del ensayo se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Placas CFRP ensayadas durante la experimentación

Agente Endurecedor / Capas	Contenido en Exceso de AFD (%)	Muestra Ensayada
2-AFD / 4	EST	CFRP-2-AFD-4C-EST
	5	CFRP-2AFD-4C-5%
	10	CFRP-2AFD-4C-10%
	20	CFRP-2AFD-4C-20%
2-AFD / 6	EST	CFRP-2-AFD-6C-EST
	5	CFRP-2AFD-6C-5%
	10	CFRP-2AFD-6C-10%
	20	CFRP-2AFD-6C-20%
2-AFD / 8	EST	CFRP-2-AFD-8C-EST
	5	CFRP-2AFD-8C-5%
	10	CFRP-2AFD-8C-10%
	20	CFRP-2AFD-8C-20%

El experimento en su totalidad se ha compuesto por las pruebas definidas en la Figura 9:



Figura 9: Esquema de procesos experimentales.

## 3.2. Materiales

Como previamente analizado, los materiales utilizados en este proyecto son obtenidos en Sigma-Aldrich:

- DGEBA: formulación  $C_{21}H_{24}O_4$ , costo 304€/100g. [35]
- 2-AFD: formulación  $(H_2NC_6H_4)_2S_2$ , costo 1.112€/100g. [36]

La DGEBA es conservada en una cámara de vacío a 60°C y el 2-AFD se conserva en estado sólido pulverulento en un bote de 500g de capacidad.

El refuerzo utilizado es fibra de carbono tejida en configuración satén 5HS.

## 3.3. Proceso experimental

### 3.3.1. Fabricación de placa CFRP

Como se ha mencionado anteriormente, se escoge el tejido de fibra de carbono 5HS para la fabricación de los laminados. Se cortan alrededor de 80 capas de 200x200mm para realizar todas las fabricaciones necesarias.

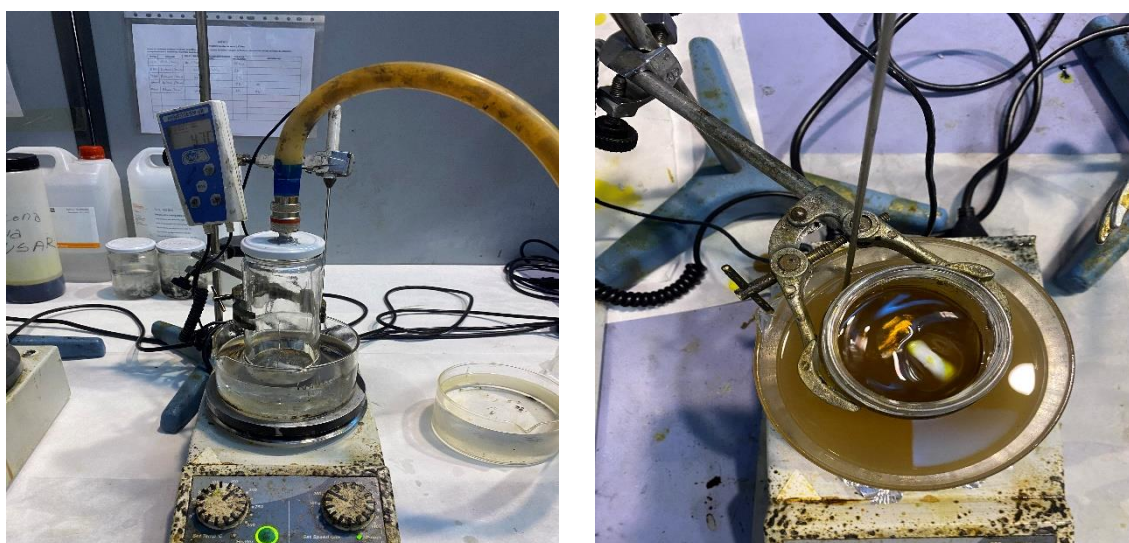
A la hora de la fabricación del panel CFRP, se sigue el mismo procedimiento tanto para 4, como para 6 y 8 capas. Se pesan las láminas de fibra vírgenes para calcular el polímero correspondiente para la fabricación, que se corresponde con una relación del 50%/50% del peso fibra/resina. Para la obtención de la matriz del refuerzo, se calcula según relación estequiométrica (100:36,5g DGEBA/2-AFD, respectivamente), de grupos epoxi y amina durante la reacción.

En la Tabla 4 se recogen los valores reales de peso de matriz y refuerzo antes de proceder con la fabricación de la placa:

*Tabla 4: Cantidades medidas de refuerzo y matriz, antes de la fabricación de los paneles CFRP.*

Agente Endurecedor / Capas	Muestra Ensayada	Fibra (g)	DGEBA (g)	2-AFD (g)	Matriz (g)
2-AFD / 4	CFRP-2-AFD-4C-EST	42,00	32,97	12,03	45,00
	CFRP-2AFD-4C-5%	47,60	37,04	14,20	51,24
	CFRP-2AFD-4C-10%	49,34	36,63	14,71	51,34
	CFRP-2AFD-4C-20%	45,73	36,63	16,04	52,67
2-AFD / 6	CFRP-2-AFD-6C-EST	71,30	62,27	22,73	85,00
	CFRP-2AFD-6C-5%	65,19	58,60	22,46	81,06
	CFRP-2AFD-6C-10%	62,38	59,60	23,93	83,53
	CFRP-2AFD-6C-20%	67,30	65,80	28,82	94,62
2-AFD / 8	CFRP-2-AFD-8C-EST	90,90	73,26	26,74	100,00
	CFRP-2AFD-8C-5%	89,31	73,26	28,08	101,34
	CFRP-2AFD-8C-10%	88,76	73,26	29,41	102,67
	CFRP-2AFD-8C-20%	87,93	73,26	32,09	105,35

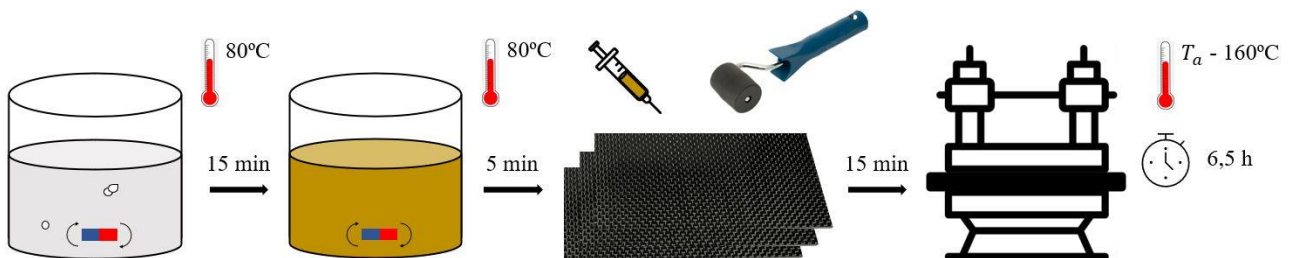
Una vez pesada la DGEBA en la báscula, es introducida en el agitador magnético a 80°C. Se introduce un imán y se activa la bomba de vacío para desgasificar el polímero durante 15 minutos, con el objetivo de eliminar posible aire atrapado. Una vez desgasificado, se añade progresivamente la cantidad calculada de AFD, y se procede a mezclar el vitrímero durante 5 minutos a la misma temperatura, tal y como se aprecia en la Figura 10.



**Figura 10: Agitador magnético a) durante desgasificación de DGEBA y b) durante mezclado de DGEBA con 2-AFD**

Para realizar la placa de CFRP, se corta una lámina de tejido antiadherente de gran dimensión. Sobre esta lámina, se coloca un *peel ply* de dimensión ligeramente superior al laminado, para mejorar el acabado superficial tras el curado.

Al finalizar la mezcla, se pesan las capas de fibra de 200x200mm por separado (en torno a unos 12g) y, con una jeringuilla, se aplica resina entre capas, acorde a su peso. Con un rodillo aireador, se extiende la resina por la placa para expulsar el aire contenido entre ellas. La configuración de las capas es 0/90°. Al finalizar, se cierra el envoltorio, tal y como se muestra en la Figura 12. y se introduce en la prensa de platos calientes para el curado y consolidación del laminado CFRP. En la Figura 11 se definen los pasos seguidos para alcanzar el curado de la pieza.



**Figura 11: Esquema de fabricación de laminado CFRP.**

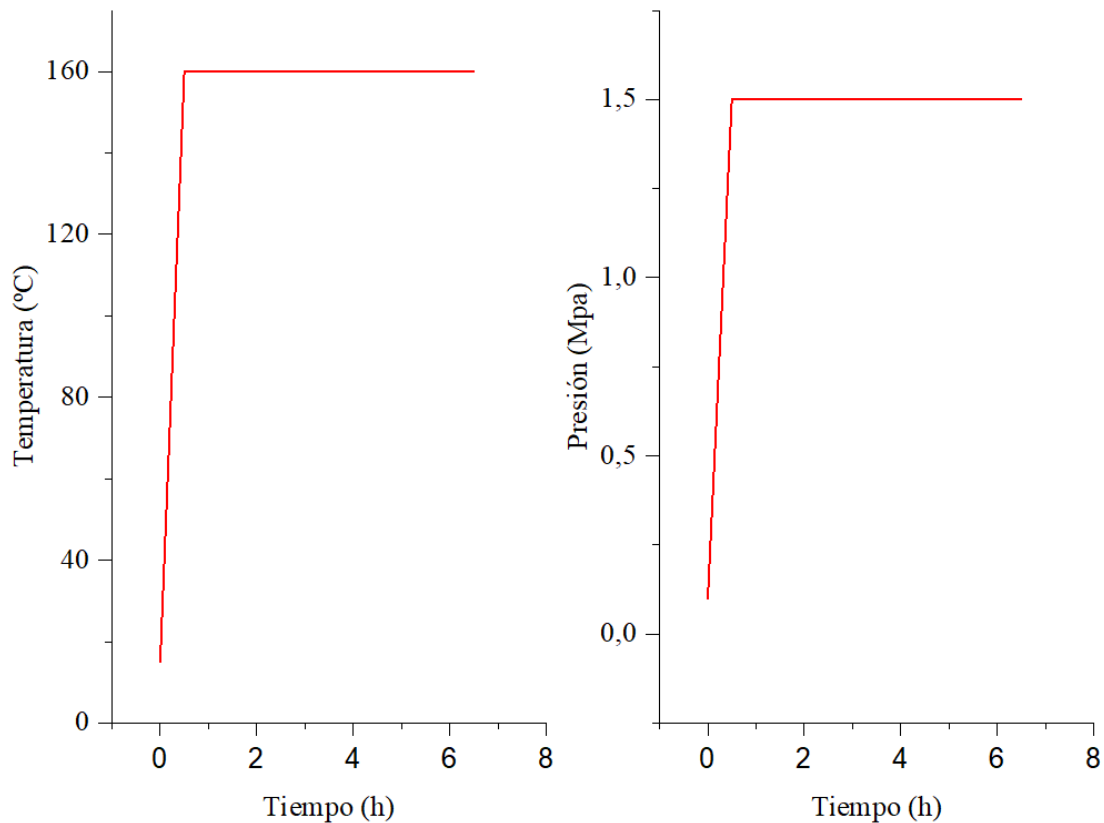


**Figura 12: Laminado CFRP impregnado de resina, previo al curado.**

En la prensa de platos calientes, se programa una rampa de presión y temperatura, de  $P_{atm} \rightarrow 1,5 \text{ bar}$  y  $T_a \rightarrow 160^\circ\text{C}$ , respectivamente, durante 30 minutos. Luego se

mantienen dichas condiciones durante 6 horas para consolidar la pieza. En la Figura 13 se ilustra el esquema del ciclo.

Al finalizar el programa, se retira el agente desmoldeante y el *peel ply* para proceder a mecanizar la pieza.



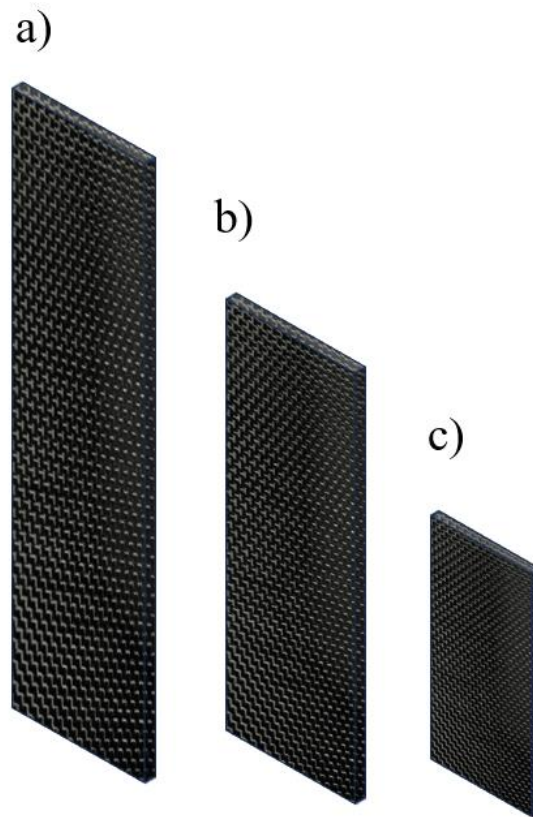
**Figura 13: Ciclo térmico de curado de placa CFRP en prensa de platos calientes.**

### **3.3.2. Extracción de probetas**

Para realizar los ensayos mecánicos y físicos propuestos, se hace uso de la fresadora ICP 4030 para el corte de probetas. Se trata de una fresadora que realiza un mecanizado por control numérico (CNC), con una broca helicoidal de acero de 4mm. Se utiliza el programa *CUT 2D* para programar el corte y las dimensiones de las probetas. Por laminado, se cortan unas 15 probetas, 10 para ensayos de reprocesado, de 50x13mm (Figura 14.a), 3 para ensayos DMTA de 35x12,7mm (Figura 14.b) y 2 para ensayos de densidad de 20x10mm (Figura 14.c). El grosor de las probetas depende del laminado



cortado, siendo las placas de 8 capas de 2mm de espesor, 6 capas 1,5mm de espesor y 4 capas 1mm de espesor, aproximadamente.



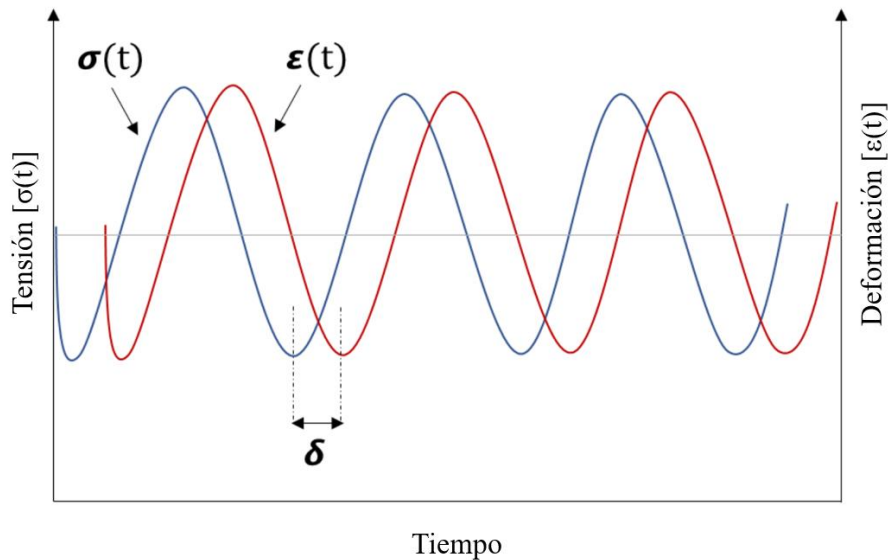
**Figura 14: Referencia de tamaño de probetas ensayadas a escala 1:4. a) Termoconformado b) DMTA y c) Densidad.**

Al finalizar el programa, se realiza un pulido para mejorar el acabado superficial de las probetas.

### **3.3.3. Análisis termomecánico (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA*)**

El análisis termomecánico dinámico (DMTA) consiste en un estudio de las propiedades mecánicas en función de la temperatura. Es un sistema en el que, a través de un actuador, se aplica una fuerza de flexión, de carácter sinusoidal, sobre el extremo de la probeta y se calcula el tiempo de la respuesta, así como la deformación obtenida en el extremo contrario. Este proceso es continuo y se repite para los diferentes valores de temperatura a los que es sometido la probeta. De esta manera, se obtiene información sobre su respuesta elástica (en fase con la carga aplicada) y su respuesta viscosa (desfasada). En la Figura 15 se observa un ejemplo de la entrada y la respuesta sinusoidal de un sistema DMTA.

Dependiendo de las propiedades del material la respuesta al estímulo ejercido será diferente. Por ejemplo, si se trata de un polímero muy elástico, la respuesta en el extremo contrario de la probeta será instantáneo, mientras que, para un material muy viscoso, la respuesta tendrá un retardo considerable, tal y como se observa en la Figura 15.



**Figura 15: Curva tensión-deformación en ensayo DMTA [43].**

La deformación aplicada a la muestra,  $\varepsilon(t)$ , sigue la expresión:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

, donde  $\varepsilon_0$  es la amplitud de la deformación,  $\omega$  es la frecuencia de la oscilación y  $t$  es el tiempo. La tensión resultante,  $\sigma(t)$ , tiene la misma frecuencia, pero un retraso en fase,  $\delta$ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

Si se relacionan las ecuaciones (3) y (4), la expresión se puede reescribir como sigue:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad (5)$$

La ecuación (5) indica que la tensión tiene dos componentes:  $\sigma_0 \cos \delta$ , que está en fase con la deformación, y  $\sigma_0 \sin \delta$ , que está fuera de fase  $\pi/2$  con la deformación. Es decir, el



módulo total lo describiría una parte real y otra imaginaria [44], que para pequeñas amplitudes de deformación y polímeros independientes del tiempo (régimen viscoelástico lineal), la tensión resultante se puede escribir en términos del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y del módulo de pérdida dinámica ( $E''$ ):

$$E = E' + iE'' \quad (6)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (7)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (8)$$

El módulo de almacenamiento  $E'$  representa la respuesta elástica o la capacidad de almacenar energía del material, mientras que el módulo de pérdida  $E''$  representa la respuesta viscosa o la capacidad de perder energía del material. La relación entre ambos módulos determina las capacidades de amortiguamiento del polímero:

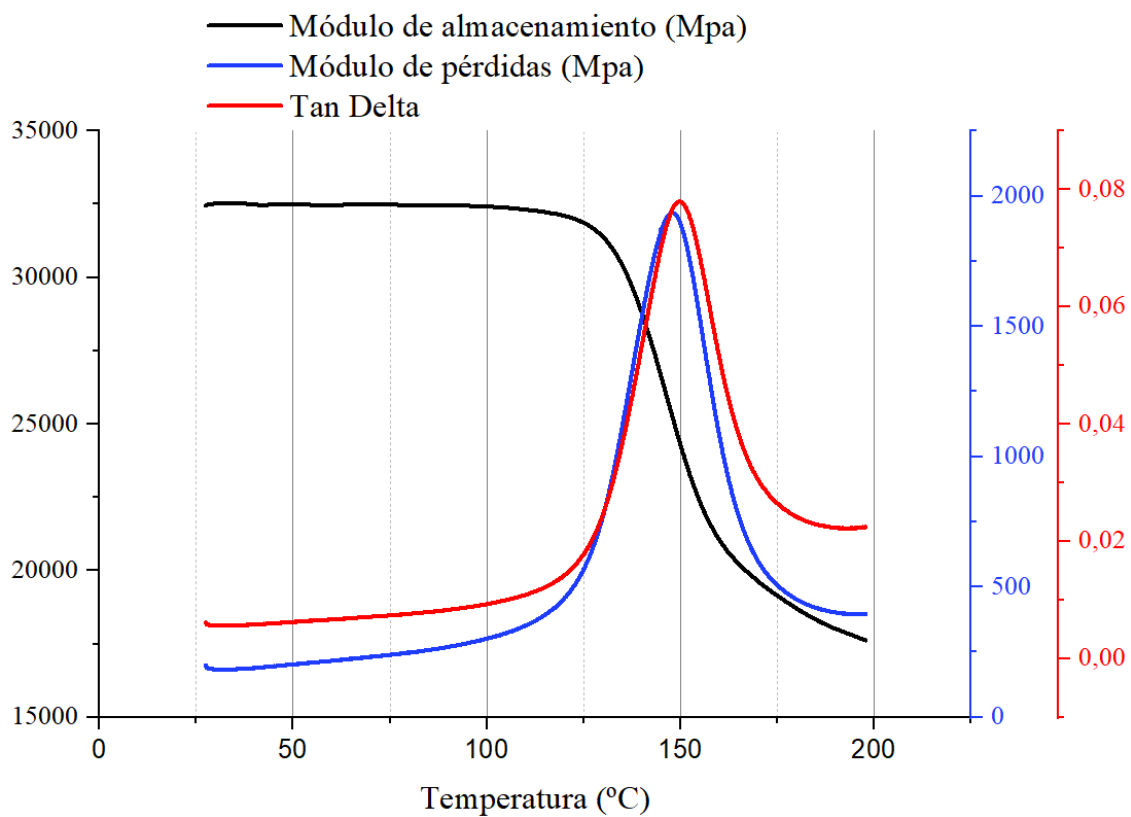
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (9)$$

Para este proyecto se realizan pruebas oscilatorias con un equipo DMA Q800 (TA Instruments New Castle, DE, USA) según la norma ASTM 5418, a una frecuencia fija de 1 Hz y un calentamiento dinámico que oscila desde 25 a 200°C a un ratio de 2 °C/min, para determinar los parámetros termomecánicos del polímero. Se selecciona el modo *dynamic single cantilever* con probetas de dimensiones 35 x 12,7 x 1 mm<sup>2</sup>. En la siguiente figura se puede observar un ensayo DMTA realizado en una probeta CFRP, con matriz dinámica basada en enlaces disulfuro (DGEBA + 2-AFD), para un laminado de 4 capas en condición estequiométrica.

---

<sup>2</sup> El grosor de las probetas es de aproximadamente 1mm ya que se utilizan los laminados de 4 capas para el ensayo. El grosor es medido con precisión con el calibre para cada prueba.

El objetivo de dicho ensayo es hallar la  $T_g$  del polímero para conocer la temperatura más idónea para el termoconformado. Como se ha tratado en el apartado 1.4.2, la  $T_g$  es superior a la  $T_v$ , propia de los vitrímeros basado en enlaces disulfuro. Con lo cual, para  $T > T_g$ , las cadenas poliméricas tendrán la suficiente movilidad molecular como para permitir la flexión del tejido de fibra.

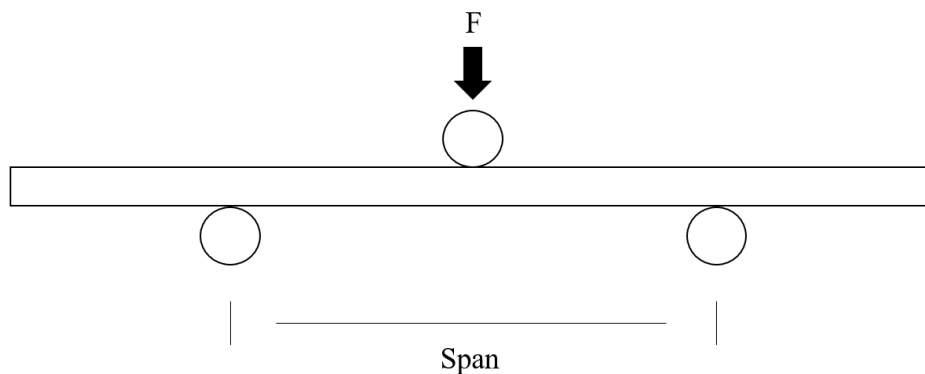


**Figura 16: Ensayo DMTA para probeta CFRP, con matriz vitrímica**

En la Figura 16, se observan las tres curvas analizadas previamente y su comportamiento típico con el aumento de la temperatura. En este caso, se puede comprobar como el material empieza a perder rigidez entorno a los 125°C, ya que aumenta el módulo de pérdidas y disminuye el módulo de almacenamiento del material. La  $\tan \delta$  es directamente proporcional e inversamente proporcional a los módulos mencionados, respectivamente, y su valor máximo corresponde con la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ .

### 3.3.4. Ensayo de flexión a 3 puntos

Los ensayos a flexión a 3 puntos para compuestos rígidos o semirrígidos se rigen por la norma ASTM D790, que es la que se ha utilizado para realizar las pruebas. El objetivo de este ensayo es obtener el módulo de flexión y la tensión máxima soportada por la probeta [45]. Para ellos se ha hecho uso de una Zwick Roell Z100, con puente de flexión en tres apoyos y capacidad para variar la distancia entre los mismos, cuenta una célula de carga de 5 kN.



**Figura 17: Esquema de funcionamiento del ensayo de flexión a 3 puntos.**

La carga es aplicada por el apoyo superior, ejerciendo una fuerza sobre la probeta, y los apoyos inferiores se mantienen fijos, como se puede apreciar en el esquema de la Figura 17. Las probetas ensayadas guardaban unas dimensiones de 50x13 mm, que son las mismas probetas que se usan para las pruebas de termoconformado. El espesor es variable y depende del número de capas del laminado. Para probetas extraídas de la placa de 4 capas, el espesor calculado es de alrededor de 1 mm, 6 capas 1,5 mm y 8 capas 2 mm. Con estas medidas, se calcula la distancia entre apoyos inferiores, según la norma empleada:

$$Span(mm): 16 \cdot e \quad (10)$$

Siendo el *Span* la distancia previamente descrita y *e* el espesor de la pieza.

El *Span* utilizado para las probetas de 4, 6 y 8 capas fue de 16, 24 y 32 mm respectivamente. Los datos de tensión y deformación se pueden calcular a partir de las siguientes expresiones:

$$\sigma(MPa) = \frac{1,5 \cdot F \cdot Span}{a \cdot e^2} \quad (11)$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{6 \cdot d \cdot e}{Span^2} \cdot 100 \quad (12)$$

Siendo  $\sigma$  la tensión aplicada,  $a$  y  $e$  el ancho y espesor de la probeta, respectivamente,  $F$  la fuerza instantánea,  $\varepsilon$  la deformación axial y  $d$  el desplazamiento del puente.

De los resultados se obtiene la tensión máxima soportada por la probeta, y la deformación sufrida hasta dicho punto. Así mismo, de la gráfica de tensión-deformación se puede extraer el módulo de flexión, que correspondería con la pendiente de la recta del tramo lineal.

Con el fin de minimizar los errores durante el ensayo, se realizaron tres ensayos por cada condición. Esto se debe a que durante la fabricación de la placa es posible que se presenten excesos o falta de resina en ciertos puntos, lo que podría afectar los resultados. A partir de estas tres pruebas, se calcula la media y la desviación estándar para obtener un valor más preciso y representativo. De esta manera, se busca obtener resultados confiables y cercanos a la realidad.

### **3.3.5. Pruebas de termoconformado en estufa**

Para llevar a cabo las pruebas de reprocesado térmico, se utilizan las estufas Carbolite PN30.

El proceso consiste en calentar la estufa a una temperatura superior a la temperatura de gelificación obtenida a través de los análisis DMTA. Las temperaturas de la estufa debían oscilar entre los 160°C y 210°C, debido a la temperatura de transición vítrea de la matriz, la cual se detalla en profundidad en el apartado 4.1.

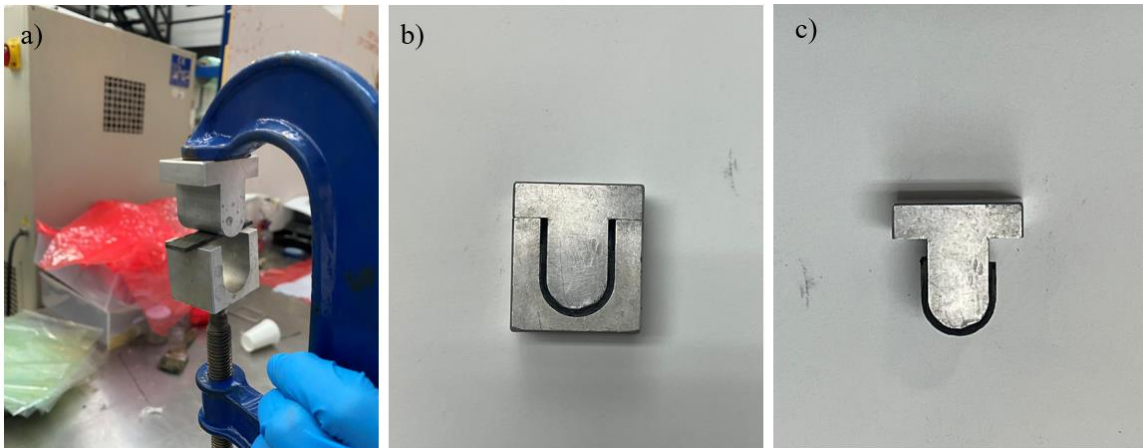
Una vez que se alcanza la temperatura deseada, se introducen las probetas con los moldes metálicos utilizados en los ensayos, descritos más adelante.

Las probetas se fijan en los moldes con la ayuda de gatos, que se colocan en la estufa junto con las piezas sobre una placa plana metálica precalentada. Tras ensayos de prueba

y error, se determinó un intervalo de aplicación de fuerza de 15-20 minutos, durante el cual se producía la suficiente relajación de la matriz que las fibras no sufrieran una tensión excesiva. Tras dicho intervalo, el gato se ajusta ligeramente hasta notar resistencia de la probeta. Este proceso se repite hasta que se llega al límite del molde, y se deja durante 30 minutos más en la estufa para asentar el conformado.

Finalmente, para que la probeta se ajuste al molde, debe enfriarse por debajo de la  $T_g$  para garantizar la liberación completa de tensiones debido a la reestructuración de las cadenas poliméricas y enlaces disulfuro dinámicos [54]. Se puede provocar un descenso de la temperatura por contraste con el ambiente, en el que el molde adquiere lentamente la temperatura ambiente para poder retirar la probeta o un descenso paulatino de la temperatura en estufa, hasta finalmente extraer la probeta cuando alcance la temperatura ambiente. Sin embargo, un tratamiento térmico muy duradero puede provocar una contracción de la matriz debido a la alta cristalización. En este proyecto se ha optado por el temple como método para enfriar el compuesto tras el reprocesado, ya que según fuentes bibliográficas [55], con el temple se promueve la formación de enlaces intermoleculares más fuertes y una mayor densidad de reticulación, que provoca mayor resistencia y rigidez. Cabe destacar, que el uso del temple permite disminuir aún más los tiempos de fabricación, mejorando así la eficiencia en producción.

En la Figura 18 se muestran escenas del proceso de termoconformado, donde se puede apreciar parte del equipamiento utilizado. A parte del gato mostrado en la Figura 18.a, también se hace uso de gatos con una mayor capacidad de fijación de la probeta.



**Figura 18: Termoconformado CFRP en estufa Carbolite PN30. a) ajuste del gato con molde de 180°C para ser introducido en estufa. b) Probeta totalmente comprimida en molde tras realizar el temple. c) Probeta ajustada al molde tras realizar el templado.**

El procedimiento para evaluar el nivel de adaptación al molde implica obtener ilustraciones de la sección transversal de todas las probetas reconformadas y comparar el ángulo obtenido con respecto al ángulo del molde. Los moldes utilizados en el ensayo y sus correspondientes ángulos son los siguientes:

- Molde en forma de semielipse (135°)
- Molde en forma de U (180°)
- Molde en forma de S (360°)<sup>3</sup>

Se utiliza el programa ImageJ para medir el ángulo de la probeta, y se aplica la siguiente expresión para calcular el porcentaje de adaptación al molde.

$$\%Ad = \left(1 - \frac{A_m - A_p}{A_m}\right) \cdot 100 \quad (13)$$

Siendo %Ad la adaptación al molde,  $A_m$  el ángulo del molde y  $A_p$  el ángulo de la probeta tras ser reprocessada<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> Tiene 360° ya que se considera como 180° grados cada extremo de la S. Se miden los dos extremos de la probeta como ángulos independientes y luego se suman para comparar la adaptación al molde completo.

<sup>4</sup> Se considera que la superficie de las probetas tras el curado es totalmente plana, con lo cual su ángulo inicial es nulo.

Es importante considerar los posibles fallos durante el reprocesado de la pieza para asegurar su calidad y rendimiento. Debido a las propiedades intrínsecas del CFRP, este no puede ser elongado durante el procesado. Por este motivo, el deslizamiento de capas o el *ply sliding* es esencial para mantener la orientación de las fibras y prevenir daños [56]. Sin embargo, en dobleces asimétricos, puede ocurrir cizallamiento en los bordes, lo cual puede resultar en deformación, rotura de fibras y formación de arrugas o *ply wrinkling*. La viscosidad de la matriz de polímero también es importante, ya que una viscosidad alta puede deformar las fibras y una viscosidad baja puede causar penetración de la matriz y una distribución no uniforme del refuerzo de fibra. En la Figura 19, se exponen los posibles fallos que puede causarse el este tipo de ensayos.

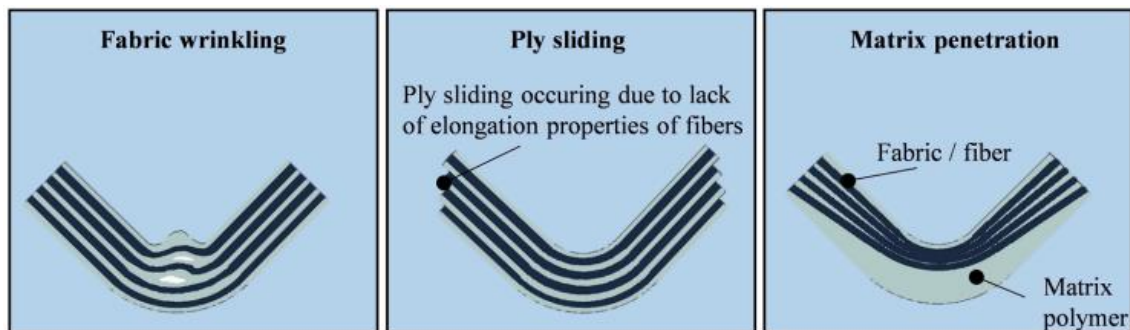


Figura 19: Efectos típicos durante el termoformado de compuestos CFRP [56].

### 3.3.6. Memoria de forma

La memoria de forma es una propiedad presente en diversos tipos de materiales, principalmente en los metales, que permite recuperar la forma original de un material que ha sido deformado térmica o mecánicamente a través de un estímulo específico, como puede ser calor, pH, o electricidad [48].

En el contexto de este proyecto, se estudia la posibilidad de que determinadas probetas termoconformadas de CFRP puedan exhibir esta propiedad. Para ello, se coloca la muestra sobre una placa metálica en la estufa, manteniéndola a la misma temperatura a la que fue moldeada (190°C) durante 1 hora, para comprobar si la matriz dinámica utilizada proporciona dicha propiedad al laminado CFRP. Este ensayo es de vital importancia para conocer la capacidad del material de recuperar su forma original después de ser sometido a una deformación, lo que podría ser útil en diversas aplicaciones industriales.

Como en la sección anterior, el ángulo de memoria de forma se mide con el programa ImageJ y se calcula su recuperación como,

$$\%R = \left( \frac{A_p - A_r}{A_p} \right) \cdot 100 \quad (14)$$

Siendo %R la recuperación de la forma original,  $A_p$  el ángulo de la probeta tras ser reprocesada y  $A_r$  el ángulo de la probeta tras la aplicación de la memoria de forma explicada anteriormente.

### 3.3.7. *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Para evaluar el efecto del termoconformado en la microestructura de las probetas de CFRP, se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El funcionamiento básico del SEM consiste en emitir un haz de electrones que se dirige hacia la muestra, la cual se encuentra en un ambiente de alto vacío para evitar la dispersión de los electrones. Al interactuar con la muestra, los electrones experimentan diferentes fenómenos, como la dispersión elástica e inelástica, la emisión de electrones secundarios y la emisión de rayos X. Estas señales se recopilan mediante detectores y se procesan para generar imágenes de la superficie de la muestra [46].

En comparación con microscopios convencionales, el SEM es capaz de profundizar más a escalas micro y nanoestructural, con lo cual, proporciona una ventaja considerable para analizar posibles delaminaciones, fracturas y más defectos de las probetas ensayadas.

El dispositivo para realizar el ensayo SEM es de la marca *Hitachi* modelo S-3400N, y el objetivo es analizar en detalle la calidad interlaminar e intralaminar de las probetas tras la prueba de reprocesado en estufa. Para ello se requiere una fase previa de desbastado y pulido sobre la cara del espesor que se quiere analizar.

En el presente estudio, se seleccionan dos probetas que han mostrado resultados destacados en términos de conformado, junto con otras dos probetas en las que se puede observar visualmente una delaminación significativa. El propósito de esta selección es realizar una comparación entre las muestras y evaluar de manera objetiva si las probetas identificadas buen estado, a simple vista, realmente cumplen con dicha condición.



En el proceso de desbastado y pulido de las probetas, se emplean diversos papeles abrasivos flexibles que se caracterizan por tener una distribución gradual de partículas en su superficie de 600-800-1200-4000 y pulido de 1 micra. Inicialmente, se utiliza un papel abrasivo con una menor cantidad de partículas, lo que permite un lijado más agresivo. A medida que se avanza en el proceso, se emplean papeles abrasivos con una mayor concentración de partículas, lo que resulta en un lijado más suave y refinado.

Para lograr el pulido final de las probetas, se recurre a un abrasivo flexible con partículas de tamaño micrométrico, el cual es lubricado con un compuesto de diamante. Este proceso se lleva a cabo utilizando una máquina de pulido como la Wirst Buehler Phoenix Beta. Finalmente, se examina de manera visual la superficie pulida de las probetas utilizando un microscopio Olympus para verificar la calidad superficial y asegurar un acabado óptimo.

Este enfoque meticuloso en el desbastado y pulido de las probetas permite obtener una superficie libre de imperfecciones y garantiza la calidad de la muestra para su posterior análisis en el SEM.

### 3.3.8. *Medida de densidad*

Se realizan medidas de densidad de cada condición fabricada, con el objetivo de hallar la cantidad de refuerzo y matriz que contienen las piezas, a la misma vez, que la densidad conjunta de la misma. En general, se considera que una relación entre el 50% y el 70% de fibra de carbono es óptima para obtener buenas propiedades mecánicas [47].

Para ello se emplea la balanza *Mettler Toledo AX205*, con una precisión de un orden de 0,011 mg. Esta emplea el principio de Arquímedes, el cual indica que, mediante el pesaje de la pieza en dos fluidos de densidad conocida, se logra obtener su densidad, ya que todo cuerpo sumergido en un líquido experimenta una fuerza normal equivalente al peso del volumen desalojado. Se emplea el aire y el agua como fluidos diferenciadores.

Para la obtención de la densidad se aplica la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_l} (\rho_l - \rho_a) + \rho_a \quad (15)$$

Siendo  $\rho$  la densidad de la pieza,  $\rho_a$  la densidad del aire,  $\rho_l$  la densidad del agua,  $m_a$  la masa de la pieza medida en aire,  $m_l$  la masa de la pieza medida en agua.

A su vez, una vez se obtengan los datos de densidad, aplicamos la regla de las mezclas para diferenciar entre la fracción volumétrica de refuerzo y de matriz de la pieza:

$$\rho = V_r \cdot \rho_r + V_m \cdot \rho_m \quad (16)$$

Siendo  $\rho_r$  la densidad del refuerzo,  $V_r$  la fracción volumétrica del refuerzo,  $\rho_m$  la densidad de la matriz y  $V_m$  la fracción volumétrica de la matriz.

La densidad de fibra es conocida ( $\rho_r = 1,7715 \text{ g/cm}^3$ ) y la densidad de la matriz es extrapolada de fuentes bibliográficas [64], y es variable según el contenido de 2-AFD ( $\rho_{m\_EST} = 1,2161 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{m\_5\%} = 1,2235 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{m\_10\%} = 1,2301 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_{m\_20\%} = 1,2418 \text{ g/cm}^3$ )

Despejando de la ecuación X se obtiene la fracción volumétrica de fibra,

$$V_r = \frac{\rho - \rho_m}{\rho_r - \rho_m} \quad (17)$$

Esta expresión indica que a medida que aumenta la densidad, la fracción de fibra de la pieza disminuye, afectando a las propiedades mecánicas y térmicas del material. Un contenido muy alto de AFD, sería perjudicar dichas propiedades. Este es uno de los motivos por los que se decide estudiar el efecto de este compuesto CAN hasta un contenido de 20% en exceso de AFD, ya que aumentar por encima de dicho límite iría en detrimento de las propiedades mecánicas del compuesto.

Las probetas ensayadas guardan unas dimensiones de 20x10 mm, que es el estándar que requiere la balanza para poder hacer las mediciones.

## 4. Resultados y análisis

En el apartado se presentarán y analizarán los datos obtenidos a través de la experimentación en los diferentes ensayos realizados. Se detallarán los valores de los ensayos físicos, térmicos y mecánicos para las diferentes probetas fabricadas. También se compararán las propiedades obtenidas en las diferentes pruebas para evaluar la influencia de las diferentes condiciones impuestas en la fabricación de los laminados. Se analizarán los resultados desde un punto de vista teórico y práctico, y se buscará establecer relaciones entre los datos obtenidos y la bibliografía revisada en la introducción, con el fin de establecer conclusiones y posibles aplicaciones de los resultados hallados.

### 4.1. Ensayo DMTA

Los resultados del ensayo DMTA realizado permiten determinar la  $T_g$  de los laminados para orientar una correcta temperatura para las pruebas de reconformado. Se realiza un estudio para diferentes concentraciones del isómero 2-AFD ( $R=1.00$ ,  $R=1.05$ ,  $R=1.10$  y  $R=1.20$ ). Dado que el objetivo de estos ensayos se centra en el análisis de la influencia de la matriz sobre el compuesto, a un nivel comparativo entre las distintas concentraciones de 2-AFD, se obvian los resultados de los laminados de 6 y 8 capas y se realiza el análisis de DMTA únicamente sobre los laminados de 4 capas.

Se extraen 2 gráficas, una representa el módulo de almacenamiento y otra la  $\tan \delta$ , definidas en la Figura 20.a y Figura 20.b, respectivamente.

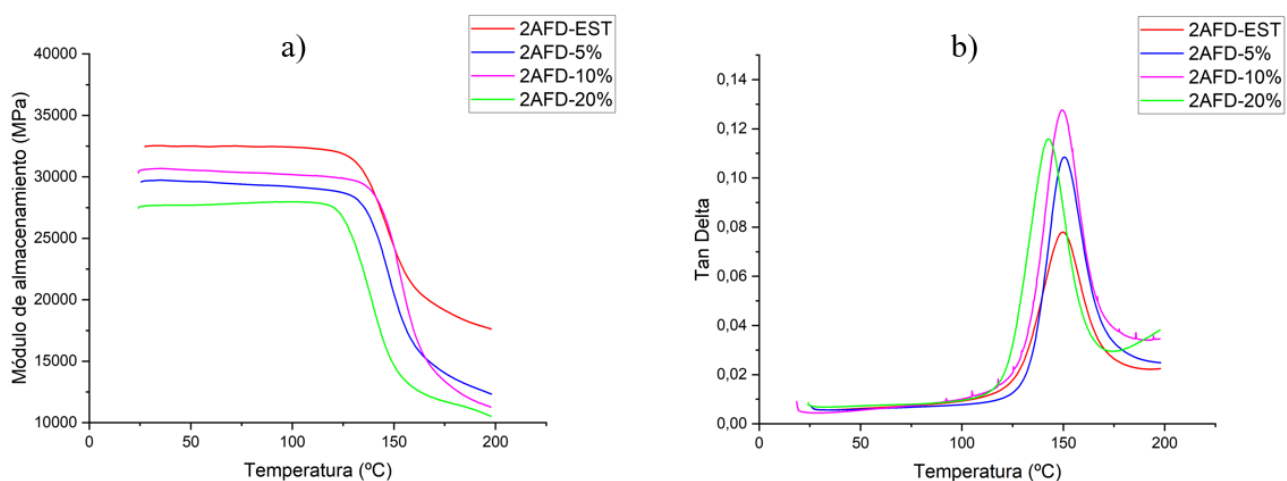


Figura 20: Resultados DMTA de a) módulo de almacenamiento y b)  $\tan \delta$  para diferentes concentraciones de 2-AFD

En relación con el módulo de almacenamiento, en la Figura 20.a se puede apreciar una tendencia decreciente para valores de temperatura ambiente (20-25°C) a medida que aumenta la concentración de AFD. Esto es debido a que al incrementar la ratio de aminas por grupos epoxi ( $-NH_2/epoxi$ ), desciende la densidad de entrecruzamiento de la red y se debilita [51]. Alrededor de los 150°C, el módulo de almacenamiento sufre un cambio de tendencia, como se aprecia en la Figura 20.a, indicando la pérdida de rigidez con el paso de la región vítrea a la región gomosa del material al superar la temperatura de transición vítrea.

Comparando los resultados del módulo de almacenamiento con la  $\tan \delta$ , ilustrada en la Figura 20.b), los resultados son congruentes, ya que el valor máximo de las curvas se obtiene para una temperatura que ronda los 150°C, que es considerada la temperatura de transición vítrea. Tras alcanzar el valor pico se consigue un estado flexible y maleable, es decir, se alcanzaría la  $T_g$ , tal y como se detalla en el apartado 1.4.2. Para valores de  $R=1.00$ , 1.05 y 1.10, los máximos oscilan en temperaturas similares de 150°C, sin embargo, cuando se aumenta considerablemente el contenido de AFD, hay un declive en su  $T_g$ , de aproximadamente 8°C, como se distingue en la Tabla 5. El hecho de aumentar la ratio de aminas de la red, fomenta la aparición de más enlaces dinámicos sin reaccionar, lo que provoca una red menos entrecruzada y, por ende, una reducción sensible de la  $T_g$ .

*Tabla 5: Resultado de  $T_g$  para ensayos DMTA*

<b>Probeta</b>	<b>R</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
CFRP-2-AFD-4C	1.00	149,80
	1.05	150,63
	1.10	149,54
	1.20	142,71

Como se hace alusión en diferentes fuentes bibliográficas donde también se analiza el comportamiento térmico de esta matriz vitrímica, se verifica que cuando hay una equivalencia 1:1 entre los grupos epoxi y grupos amina, no hay aminas libres, y en este caso la tasa de intercambio es mucho más baja que en presencia de aminas libres, siendo

este fenómeno más pronunciado en los vitrímeros orto, como es el caso del 2-AFD. Curiosamente, la inclusión de grupos de amina libre, a través de un exceso de AFD, reduce la energía de activación y acelera la reacción de intercambio de enlaces, reduciendo el tiempo de relajación como si se tratara de un catalizador interno [50].

Dicha energía de activación se reduce ya que se requiere menos esfuerzo térmico para romper los enlaces disulfuro, con lo cual se puede conseguir un ahorro energético en el caso de reprocesado a partir de un laminado plano o en aplicaciones de autoreparación.

Sin embargo, cabe mencionar que un descenso en la  $T_g$  supone un descenso de la temperatura en servicio del material, ya que consideramos esta temperatura característica como un límite de operatividad de este. En la Figura 20.a) se puede diferenciar que el cambio de tendencia del módulo de almacenamiento del material ocurre a diferente temperatura para  $R=1.00$  que para  $R=1.20$  (epoxi/amina). Este factor limita posibles aplicaciones en superficies de alta carga térmica, donde se requiere que el material mantenga su rigidez y resistencia mecánica a elevadas temperaturas.

En la Figura 20.b) se observa que las curvas de la  $\tan \delta$  presentan una anchura constante para las diferentes relaciones de agentes de curado. Esta observación evidencia la propiedad de homogeneidad de la red polimérica distribuida en las probetas [44], es decir, que no se ve afectada por cambios en contenido de endurecedor. Este resultado es relevante, ya que garantiza la consistencia y estabilidad de las propiedades del polímero en diferentes formulaciones, lo cual es fundamental para su aplicación en diversos campos.

Para el proyecto se seleccionan temperaturas de conformado de entre 165 y 210°C porque es el tramo en el que los valores del módulo de almacenamiento se estabilizan y mantienen un valor constante, con lo que se deduce que todo el volumen de la probeta se encuentra en ese régimen gomoso y reversible.

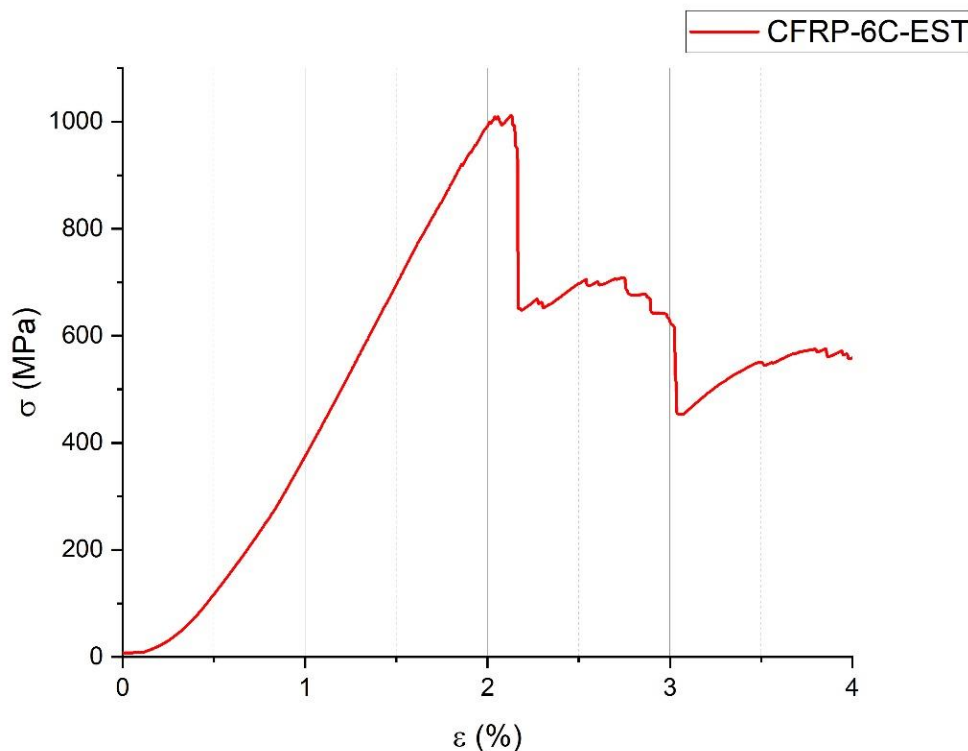
## 4.2. Ensayo de flexión a 3 puntos

La realización de pruebas de flexión a 3 puntos en probetas con diferentes relaciones amina/epoxi ( $R=1.00$ ,  $R=1.05$ ,  $R=1.10$  y  $R=1.20$ ) proporciona resultados sobre las características que guarda cada probeta en relación con sus propiedades mecánicas. Estas pruebas permiten evaluar la resistencia y la capacidad de deformación de los materiales

bajo carga. Se extraen las gráficas de tensión/deformación ( $\sigma/\varepsilon$ ) para posteriormente obtener el módulo de flexión ( $E_f$ ) y la tensión máxima soportada por la probeta ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ).

De la gráfica se obtiene  $E_f$  extrapolando la pendiente de la zona lineal, calculada entre 1% y 1.5% de deformación, y la  $\sigma_{m\acute{a}x}$  del valor máximo de la función. En la Figura 21 se muestra la curva del ensayo de flexión con una probeta del laminado CFRP de 6 capas con relación amina/epoxi estequiométrica.

Se escoge esta prueba de ejemplo por haber sido la de mejor resultado entorno a propiedades mecánicas del laminado, alcanzando muy buena tensión máxima y módulo de flexión, comparable a propiedades de CFRP estándares de uso aeronáutico, descritas en la Tabla 2, como el 5HS (prepeg) junto con matriz Hexply 914 (matriz epoxi,  $T_g = 190^\circ$ ,  $E_f = 61 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{m\acute{a}x} = 1020 \text{ MPa}$  [52], [53]). En el Anexo 7.1 se muestran las gráficas para todas las condiciones ensayadas.



**Figura 21: Ensayo de flexión para probeta CFRP 6 capas R=1.00**

En este caso concreto se alcanza un valor de  $1011 \pm 62$  MPa como tensión máxima y  $64 \pm 2$  GPa de módulo de flexión, resultados muy similares a los del CFRP con matriz epoxi utilizado en aplicaciones aeronáuticas.

Para evaluar los resultados en la totalidad de condiciones, se calcula la media de los resultados obtenidos tanto para tensión máxima como para módulo a flexión, con la desviación típica correspondiente a su valor, como se muestra en la Figura 22 y Figura 23.

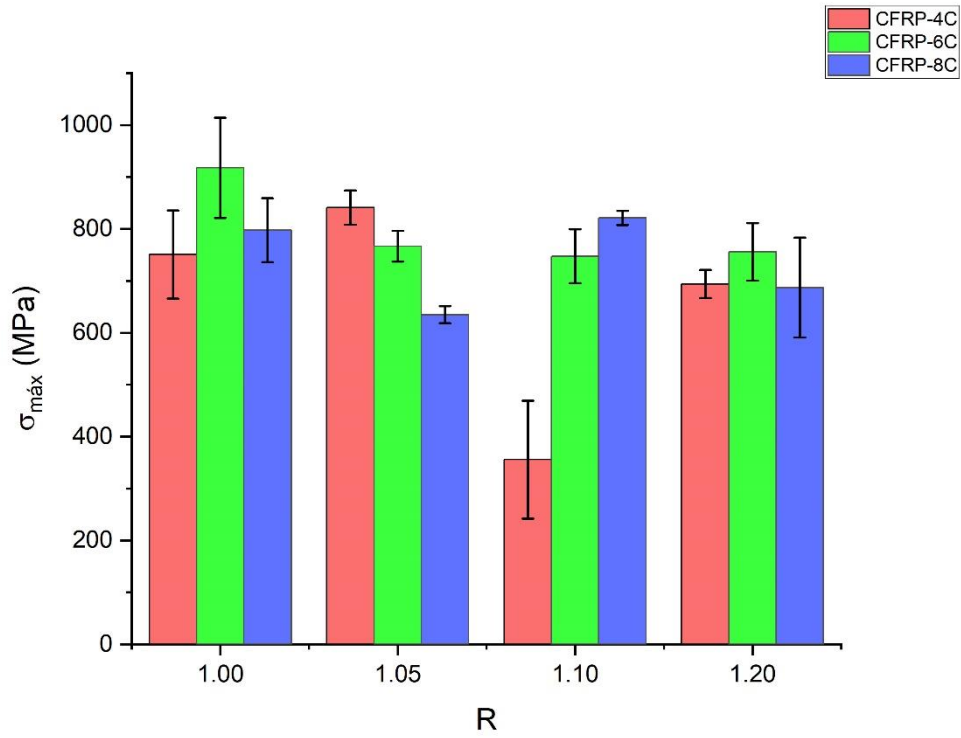


Figura 22: Tensión máxima en ensayo de flexión con probetas CFRP R=1.00, 1.05, 1.10 y 1.20

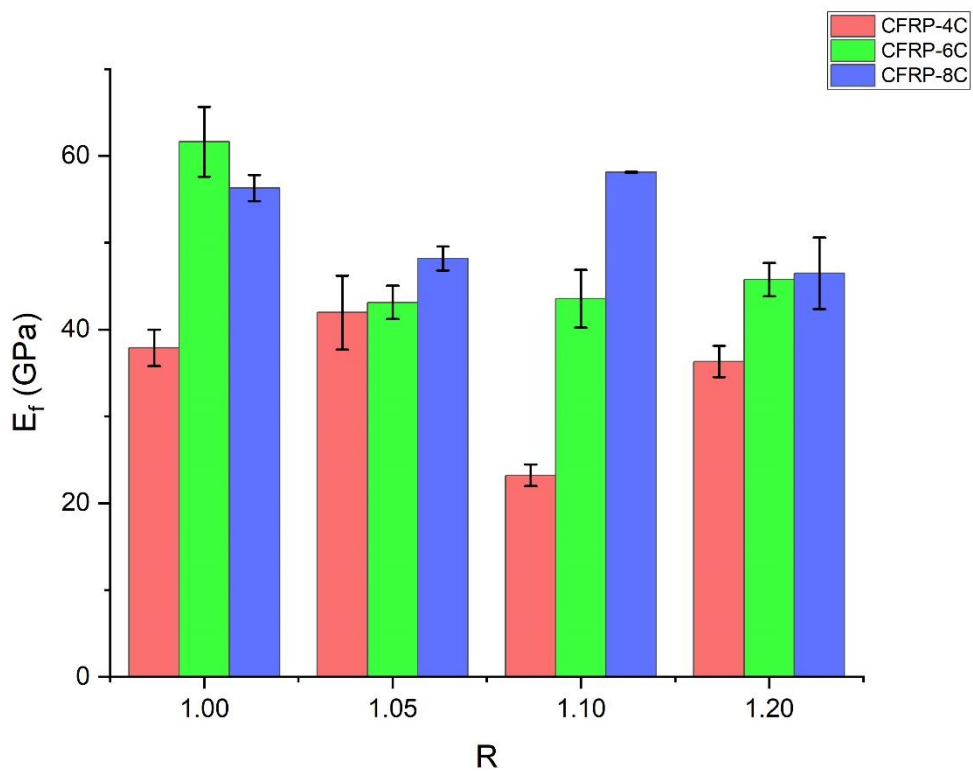


Figura 23: Módulo en ensayo de flexión con probetas CFRP R=1.00, 1.05, 1.10 y 1.20



Las probetas alcanzan su tensión máxima en valores de 1,7 – 2,5 % de deformación. En el estudio del laminado de 4 capas, el mejor comportamiento mecánico se obtiene para la condición de  $R=1.05$  ( $\sigma_{m\acute{a}x} = 841 \pm 33 \text{ MPa}$ ,  $E_f = 42 \pm 4 \text{ GPa}$ ) para las condiciones de curado estequiométricas y de un exceso de AFD del 20%, los resultados de módulo y tensión guardan características similares, sin embargo, para la condición de  $R=1.10$  las propiedades mecánicas descienden de manera anómala y drástica, pudiendo deberse a un exceso de porosidad en el laminado y una adherencia pobre de la matriz durante el proceso de fabricación de este sistema concreto<sup>5</sup>. De hecho, visualmente se observó que las probetas de este laminado presentaban un espesor superior al resto de laminados del mismo número de capas, con lo que se podría confirmar que la consolidación de este sistema no fue efectiva durante su fabricación.

Para la composición de CFRP-6C, se obtienen unas propiedades excelentes en condición estequiométrica ( $\sigma_{m\acute{a}x} = 918 \pm 96 \text{ MPa}$ ,  $E_f = 61 \pm 4 \text{ GPa}$ ), propias de un compuesto aeronáutico. A medida que aumenta el contenido de amina, la tensión y el módulo descienden hasta un valor aproximado de 800 MPa y 43 GPa, respectivamente, que se mantiene para  $R=1.05$ , 1.10 y 1.20.

Por último, el laminado CFRP-8C obtiene mejores propiedades en un contenido de 10% de exceso de amina ( $\sigma_{m\acute{a}x} = 821 \pm 14 \text{ MPa}$ ,  $E_f = 59 \pm 1 \text{ GPa}$ ). oscilan entre 634-821 MPa y 50-60 GPa.

Cabe mencionar que las principales diferencias se observan en el módulo a flexión, ya que en la tensión máxima soportada por la probeta es fluctuante y no se observan diferencias notables debido a los cambios de condiciones de CFRP, excepto para la condición de CFRP-4C-10%. Esto es debido a que el material es frágil y la resistencia máxima a flexión no define en gran medida las propiedades del material.

En teoría, al haber un descenso en la densidad de entrecruzamiento debido a un aumento de aminas primarias y secundarias, se puede dar el caso de un descenso de resistencia del material, provocando un declive en su  $\sigma_{m\acute{a}x}$  y  $E_f$ . Sin embargo, este comportamiento no se aprecia en los ensayos realizados, ya que no se sigue una tendencia clara a medida que aumenta el contenido de 2-AFD, lo que indica que el contenido de este no tiene un

---

<sup>5</sup> En la prueba de densidad se estudiará en más detalle las características físicas de los laminados.

impacto significativo en las propiedades mecánicas del compuesto, a temperatura ambiente.

Haciendo referencia al módulo de flexión, se aprecia una tendencia alcista en cuanto al número de capas, es decir, cuantas más capas tenga el CFRP, mejores son las propiedades. Este factor puede deberse a un mayor sangrado de resina, para laminados con menor número de capas, durante el curado. Al ser laminados muy delgados, puede producirse este suceso que empeoraría las condiciones de compactación y distribución de esta, provocando una menor adhesión entre capas y una menor rigidez y resistencia a deformación. Un claro ejemplo puede ser la probeta CFRP-4C-10%, donde se acentúa este suceso, y una excepción a la norma puede ser el compuesto CFRP-6C-EST.

### **4.3. Medida de densidad**

Los ensayos de densidad proporcionan información sobre el grado de compactación alcanzado durante la etapa de consolidación y curado.

La densidad media de las probetas ensayadas es de  $1,477 \pm 0,023 \text{ g/cm}^3$ , valor ligeramente inferior a densidades típicas de compuestos CFRP aeronáuticos, que oscilan entre 1,5 y 1,9  $\text{g/cm}^3$ .

Comparando los valores obtenidos en la Tabla 6, para laminados de 4 capas se puede observar una tendencia decreciente con el contenido de 2-AFD, resultando en una menor compactación a medida que aumenta la ratio de amina/epoxi.

En el caso de obtener una baja proporción de fibra, puede deberse a una alta proporción de resina o a un exceso de porosidad en la probeta adquirida durante el proceso de curado. Si hay poros presentes en el compuesto, estos ocupan parte del volumen total sin contribuir significativamente a la masa. Como resultado, la densidad aparente del compuesto se reduce.

Este puede ser el caso de la probeta CFRP-4C-10%, la cual, haciendo alusión a la Tabla 4, se le proporciona una menor cantidad de matriz por cantidad de fibra que a la probeta CFRP-4C-5%, y, sin embargo, la densidad de la primera es mucho menor que la del exceso de 5% de 2-AFD, sugiriendo que la calidad de dicho laminado es deficiente y de ahí los resultados desfavorables obtenidos en el ensayo de flexión.

*Tabla 6: Densidad y fracción volumétrica de fibra en laminados.*

Capas	R	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	S <sub>n-1</sub>	V <sub>r</sub>
4	1.00	1,565	0,026	0,63
	1.05	1,491	0,024	0,49
	1.10	1,289	0,034	0,11
	1.20	1,389	0,038	0,28
6	1.00	1,426	0,038	0,38
	1.05	1,469	0,017	0,45
	1.10	1,521	0,013	0,54
	1.20	1,527	0,017	0,54
8	1.00	1,487	0,031	0,49
	1.05	1,492	0,016	0,49
	1.10	1,524	0,024	0,54
	1.20	1,568	0,016	0,63

En 4 capas se aprecian diferencias importantes entre los contenidos de AFD. Esto puede deberse a que, debido al escaso espesor de las muestras, tengamos efectos de sobreesangrado mucho más evidentes y menos controlables, durante el proceso de curado. Esos efectos de sobreesangrado disminuyen a medida que aumentamos el contenido de AFD ya que la resina se vuelve más viscosa, mientras que en condiciones cercanas a la relación estequiométrica (R=1) se da un excesivo flujo de la matriz que puede provocar un exudado de esta.

En los otros casos (6 y 8 capas), los efectos de sobreesangrado no son tan evidentes y se mitigan en gran medida por un espesor más elevado, que hace que la migración de la resina del interior sea más complicada. Por este motivo, disminuye la porosidad y aumenta la compactación a medida que aumentamos en número de capas de los laminados.

#### **4.4. Ensayo de termoconformado**

Realizado el análisis de las propiedades mecánicas y térmicas de las probetas, se tienen las herramientas necesarias para experimentar con el reprocesado de los laminados. En

este estudio las técnicas utilizadas para el ajuste de las probetas a una forma preestablecida se realizan de acuerdo con métodos manuales y convencionales no industrializados. Este factor tiene ciertas ventajas como el abaratamiento de costes de producción, sin embargo, implica posibles deficiencias del producto final y aumenta tiempos de fabricación.

A grandes rasgos, como se detalla en el apartado 3.3.5, el procedimiento consiste en introducir la probeta, sujeta al molde, en la estufa y elevar la temperatura por encima de la  $T_g$  del material. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se aplica fuerza sobre el molde, utilizando un gato, para verificar si el compuesto se adapta adecuadamente a la forma del molde.

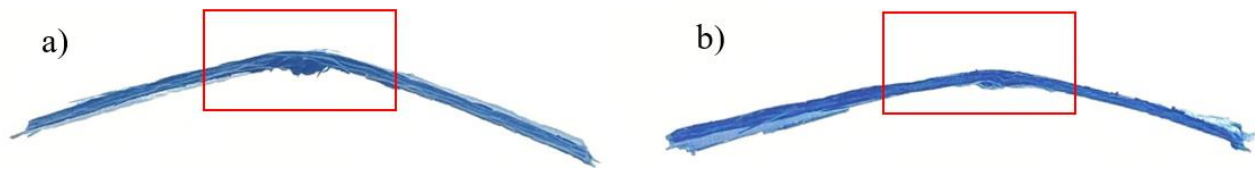
En particular se selecciona 190°C como temperatura fija de la estufa para las pruebas, ya que tras ensayos con temperaturas inferiores la relajación de la matriz era muy lenta y a temperaturas superiores se denotaba degradación de la matriz.

En los siguientes párrafos se presentan los resultados obtenidos de los diversos ensayos de termoconformado realizados. Los datos específicos sobre el porcentaje de adaptación al molde de las probetas ensayadas se encuentran detallados en la Tabla 7, Tabla 8 y Tabla 9.

#### **4.4.1. CFRP-4C**

##### ***R=1.00***

En las pruebas de reprocesado de los laminados de 4 capas en condición estequiométrica, se ensayan dos probetas con el molde menos agresivo (135°), las cuales sufren una fractura interlaminar muy clara, fallando por flexión en ambas ocasiones. En la Figura 24 se puede visualizar el efecto descrito.



**Figura 24: Probetas CFRP-4C-EST . a) y b) en molde de 135°. *Ply wrinkling* en zona central de las probetas CFRP-4C-EST.**

Haciendo alusión a lo definido anteriormente en el apartado 3.3.5, el efecto deseado sobre las capas del laminado es el *ply sliding*, ya que permite distribuir los esfuerzos de compresión en la zona central, mantener la orientación de las fibras y evitar daño a las mismas [56]. Para que surja este efecto, la viscosidad de la matriz no debe ser muy alta y los extremos de la probeta deberían visualizarse en escalón.

En la Figura 24, no se observa el efecto mencionado en las probetas sometidas a ensayo<sup>6</sup>, lo que resulta en la aparición de arrugas en la zona central debido a la compresión. Además, la baja proporción de endurecedor y el escaso espesor de la probeta contribuyen a una mayor viscosidad y menor resistencia, respectivamente, lo cual afecta al resultado del ensayo. Debido a estos resultados, se decide no realizar pruebas con moldes más agresivos bajo esta condición.

### ***R=1.05***

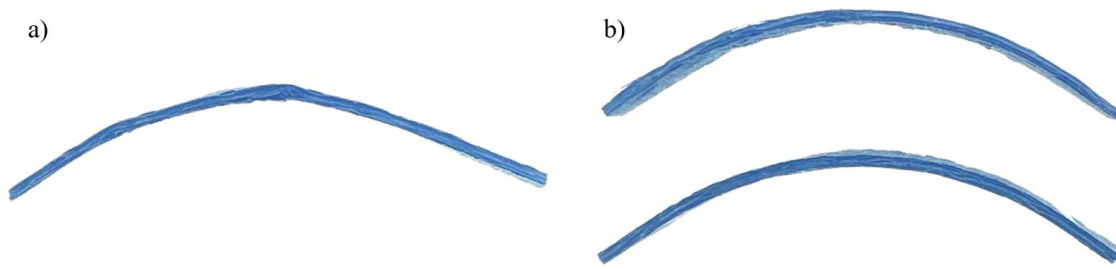
Los resultados obtenidos del conformado de las probetas con un exceso del 5% de 2-AFD son favorables en comparación con los anteriores. Para esta condición, además de las pruebas realizadas con las probetas en su estado original, se llevó a cabo el termoconformado con 2 probetas de 4 capas apiladas una encima de otra, en el molde de 135°. Con esto se pretende analizar la capacidad de la matriz a fluir entre probetas.

En el ensayo para la probeta individual (Figura 25.a) se distingue una mejor forma en comparación con las probetas anteriores, llegando a alcanzar un 47,41% de adaptación al molde. Sin embargo, el producto final sigue presentando ciertos defectos, albergando

---

<sup>6</sup> Cabe mencionar que es complejo ver el efecto escalón sobre los bordes de las probetas debido al tamaño y espesor de estas.

alguna fractura intralaminar y una deformación considerable en la zona central debido al esfuerzo de flexión del molde.



**Figura 25: Probetas CFRP-4C-5% a) sin apilado y b) apiladas tras ser reprocesadas (molde de 135°).**

El resultado de las probetas conformadas en conjunto es mejor que el de la probeta sola. En la Figura 25.b se puede observar una increíble adaptación al molde, sin denotar apenas imperfecciones a simple vista. El estado de las probetas cumple con mayor rigidez y forma que la probeta única, alcanzando un 57,04% de adaptación. Estos resultados se deben al deslizamiento de la capa entre laminados, que provoca una menor fricción interna en la probeta, distribuyendo mejor las cargas y amortiguando los efectos térmicos y mecánicos producidos por el molde.

En el experimento de la Figura 25.b, también se buscaba evaluar la adhesión de las probetas mediante el flujo polimérico generado al superar la temperatura de transición vítrea. Inicialmente, las probetas se encontraban unidas, pero al enfriar el compuesto, se aplicó una ligera fuerza para separarlas, y estas acabaron separándose. En este caso, el bajo ratio de amina/epoxi resultó en un flujo insuficiente para lograr una unión adecuada.

También se ensaya con un molde de 180° en esta condición ya que las pruebas anteriores fueron satisfactorias. En este caso, la adaptación al molde es de un 73,33% pero en la Figura 26 se observan defectos en la zona flectada durante el termoconformado.



**Figura 26: CFRP-4C-5% en molde de 180°. Fallo por flexión en zona central.**

### ***R=1.10***

En el ensayo con un exceso de 10% de 2-AFD, se utiliza un molde de 135°. Los defectos superficiales son notables tras el reconformado. A pesar de lograr una buena adaptación al molde de un 62,22%, la probeta es muy frágil, así como se adelantaba en el ensayo de flexión a 3 puntos, apartado 0. Esto podría deberse a problemas durante el proceso de fabricación que redundaron en una calidad mecánica muy pobre de este laminado.



**Figura 27: Probeta CFRP-4C-10% en molde de 135°**

En la Figura 27 se aprecia en detalle las deficiencias del conformado, ya que se distingue un reparto heterogéneo de la matriz por la probeta, con zonas visiblemente secas.

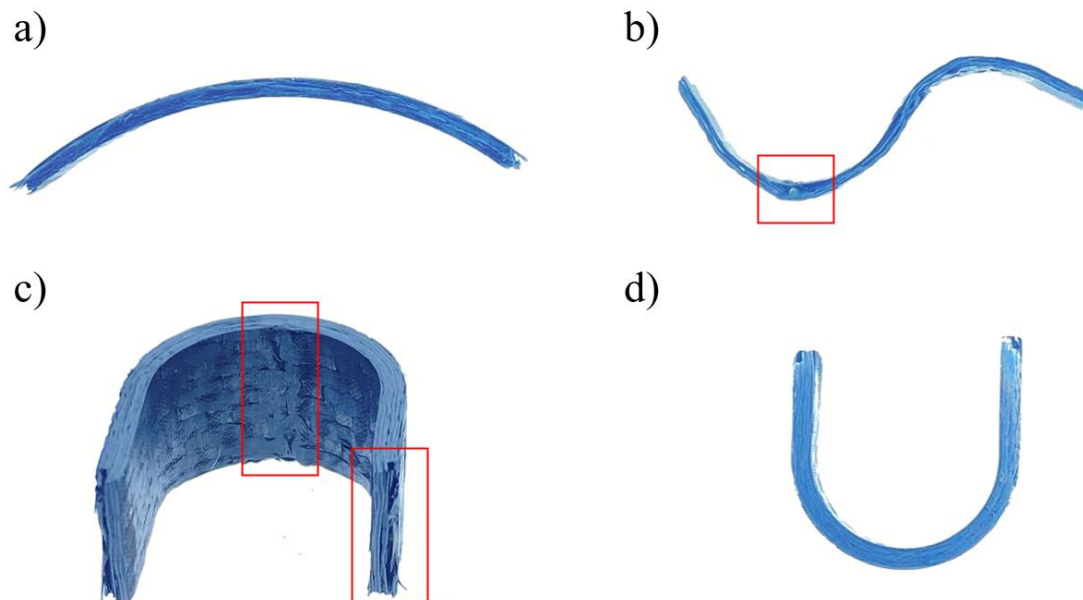
### ***R=1.20***

En el análisis para la condición de  $R=1.20$ , se realizan ensayos con los tres moldes disponibles, y debido al buen resultado del apilado de probetas en la condición de  $R=1.05$ , se decide realizar las pruebas con este método, excepto en el molde de 360°. En este caso

se cumple que los conformados de probetas apiladas quedan compactos formando una única pieza. Como se menciona anteriormente, al disponer de más aminas primarias y secundarias debido a la alta proporción de amina/epoxi, la viscosidad es menor y el flujo de la red polimérica entre laminados es superior para la temperatura dada, motivo por el cual los laminados quedan unidos una vez se realiza el temple.

Además, la adaptación al molde es buena, en especial para el conformado con molde de  $180^\circ$ , llegando a alcanzar un 99,44% de fijación.

En la Figura 28 se observan mejores propiedades visuales para las probetas apiladas que para la conformada en el molde de  $360^\circ$ , con una curvatura más suave, continuada y homogénea a lo largo de toda la probeta.



**Figura 28: Probetas CFRP-4C-20% en a) molde de  $135^\circ$  apiladas, b) molde de  $360^\circ$  (fractura frágil en curvatura) c) y d) molde de  $180^\circ$  apiladas en diferentes perspectivas (arrugas en zona central y delaminación en extremos).**

Como se ha comentado anteriormente, en las probetas apiladas se favorece el deslizamiento entre laminados, evitando de esta forma las tensiones interlaminares que sufren las probetas al termoconformarse individualmente. La calidad superficial y de forma, obtenida en la probeta ilustrada en la Figura 28.a es excelente, sin apenas arrugas a simple vista y con una buena compactación. En la Figura 28.b se diferencia una arruga y delaminaciones provocadas en los extremos de mayor curvatura de la probeta. Lo



mismo ocurre para el laminado ensayado en el molde de 180°, pero en menor proporción. Cabe destacar que esta última probeta, ilustrada en la Figura 28.c y Figura 28.d, demuestra una gran firmeza al tacto y al esfuerzo, por lo que se decide examinarla con más detalle a escala microscópica utilizando tecnología SEM, detallada en el apartado 3.3.7.

*Tabla 7: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP-4C en ensayos de reprocesado.*

Probeta	Ángulo del molde (°) - Test	Ad (%)
CFRP-4C-EST	135-1	X
	135-2	X
	180	-
	360	-
CFRP-4C-5%	135-1	47,41
	135-2	57,04**
	180	73,33
	360	-
CFRP-4C-10%	135-1	62,22
	135-2	-
	180	-
	360	-
CFRP-4C-20%	135-1	57,04*
	135-2	-
	180	99,44*
	360	58,33

- Ensayo no realizado

X Probeta rota durante ensayo

\* 2 Probetas de 4 capas apiladas y conformadas térmicamente.

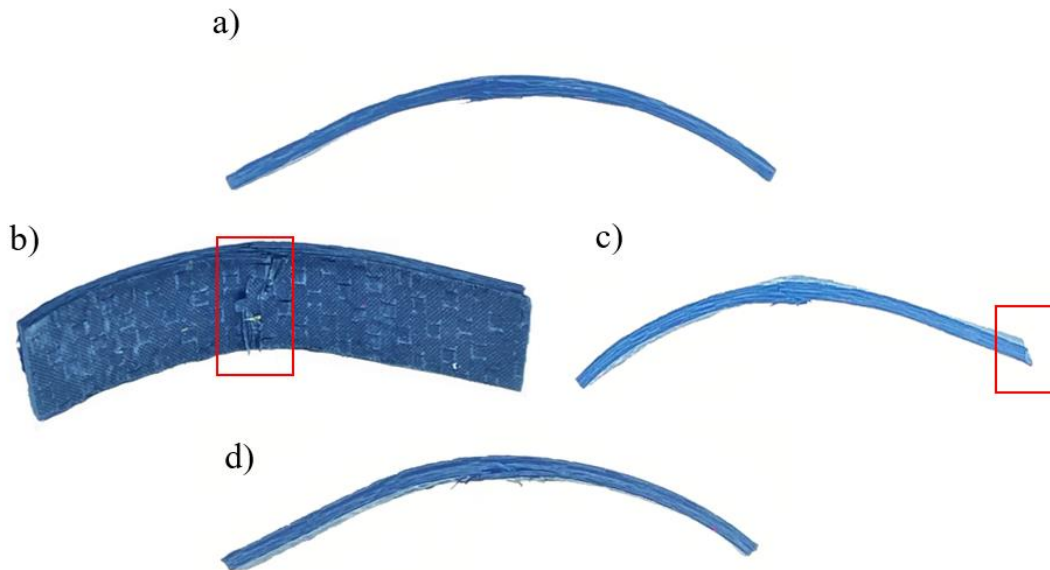
\*\* 2 Probetas de 4 capas apiladas y conformadas térmicamente, pero separadas naturalmente tras el reprocesado.

#### **4.4.2. CFRP-6C**

Para los laminados de 6 capas se realizan ensayos con el molde de 135° en todas las condiciones de contenido en AFD. Los resultados obtenidos son similares para todos los

ensayos, fallando por flexión en la zona central de la probeta, ya que se aprecian diferentes arrugas y fracturas en las probetas ensayadas.

***R=1.00 - R=1.05 - R=1.10***

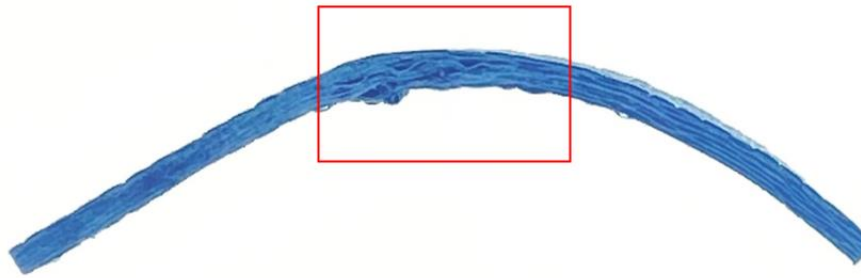


**Figura 29: Probeta CFRP-6C en molde de 135°. a) R=1.00, b) y c) R=1.05 (daño en zona central y *ply sliding* en extremo derecho) y d) R=1.10.**

En la Figura 29 se puede observar cómo se produce rotura frágil de fibras en la zona de mayor curvatura de las probetas. En la Figura 29.c se consigue el efecto de deslizamiento entre capas por el lado derecho de la probeta, sin embargo, los conformados con este molde presentan números fallos para los ensayos con laminados de 6 capas, fallando en la zona central. Como se muestra en la Tabla 8, el porcentaje de adaptación al molde es muy parecido para las condiciones expuestas en la Figura 29.

Cabe mencionar que a medida que se aumenta el contenido de 2-AFD, la pieza ha podido deslizarse más en la intercara de las láminas, induciendo más arrugas por compactación en la zona central y menos roturas frágiles. Así como se muestra en la Figura 30.

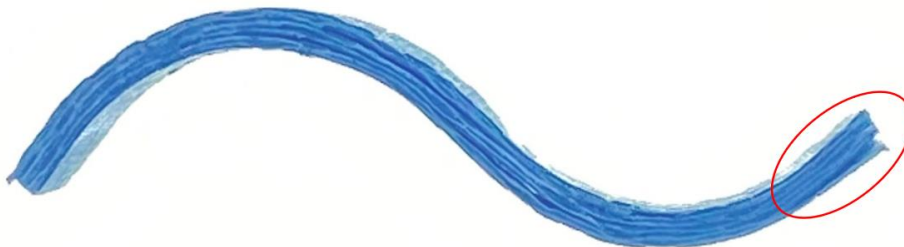
***R=1.20***



**Figura 30: Probeta CFRP-6C-20% molde 135°. Arrugas en zona central**

En este caso la fibra no llega a romper gracias al alto contenido de AFD, proporcionando mayor porcentaje de enlaces dinámicos que son capaces de fluir a la temperatura de reprocesado.

Los moldes con múltiples curvaturas provocan un efecto de cizalla mayor que en ocasiones es beneficioso para forzar el deslizamiento entre capas [56]. Por este motivo también se hace un ensayo con el molde de 360° para esta condición. Se comprueba que el efecto de este incremento de curvatura permite la distribución de esfuerzos sobre dos puntos del laminado permitiendo la mejora de la pieza final, como se aprecia en la Figura 31.



**Figura 31: CFRP-6C-20% molde 360°. Delaminación en extremo derecho.**

Los resultados son favorables en comparación a los obtenidos para el molde de 135°, pero siguen obteniéndose imperfecciones como la delaminación de la última capa de fibra en el extremo derecho de la probeta o el efecto acordeón ocasionado en el centro del laminado, que por el esfuerzo de compresión sufrido al no haber *ply sliding*, despega ligeramente las fibras en la zona central. Sin embargo, al hacer una comparativa con la Figura 30, la orientación de las fibras obtenidas en el ensayo con el molde de 360° es más uniforme.

*Tabla 8: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP-6C en ensayos de reprocesado.*

<b>Probeta</b>	<b>Ángulo del molde (°) - Test</b>	<b>Ad (%)</b>
CFRP-6C-EST	135-1	51,11
	135-2	-
	180	-
	360	-
CFRP-6C-5%	135-1	55,56
	135-2	-
	180	-
	360	-
CFRP-6C-10%	135-1	53,33
	135-2	-
	180	-
	360	-
CFRP-6C-20%	135-1	57,04
	135-2	-
	180	-
	360	52,22

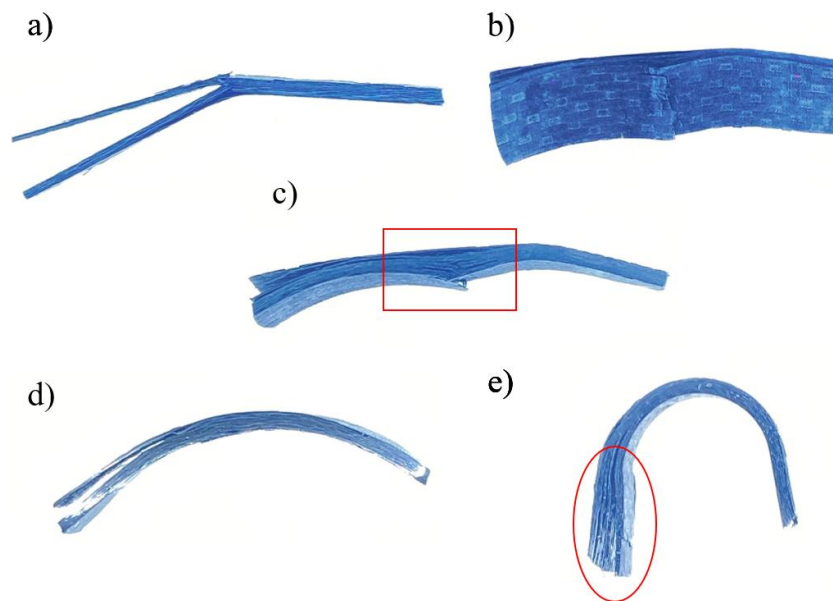
- Ensayo no realizado

#### **4.4.3. CFRP-8C**

A la hora de trabajar con laminados de 8 capas, los esfuerzos de cizalla producidos por el elevado número de planos que deben deslizarse entre sí, que aumentan por tanto las tensiones interlaminares sufridas, hacen complicado el termoconformado de estas probetas. Además, para la totalidad de condiciones, se produce un pandeo y una resistencia a flexión mayor en comparación con los laminados de menos capas, lo que dificulta el reprocesado, al ser necesarias fuerzas mucho mayores.

***R=1.00 - R=1.05 - R=1.10***

Para las condiciones con menor porcentaje de aminas en la matriz, la viscosidad es muy alta y la tensión producida en la zona central de las probetas hace que rompa la fibra. Además, se produce pandeo y una resistencia al avance tal, que provoca que se despeguen parte de las capas del laminado, generalmente en un único lado de la probeta. El deslizamiento entre capas es escaso y provoca que estas se despeguen directamente con una delaminación muy limpia.



**Figura 32: probetas CFRP-8C a) y b)  $R=1.00$  con molde de  $135^\circ$ , c)  $R=1.05$  con molde de  $135^\circ$ , d)  $R=1.10$  con molde de  $135^\circ$  y e)  $R=1.10$  con molde de  $180^\circ$ .**

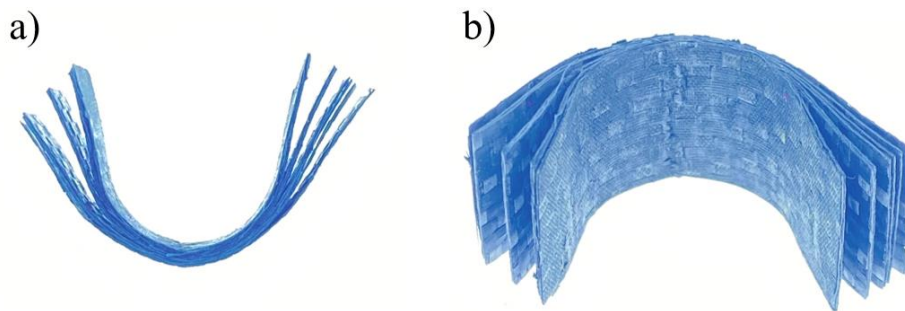
En la Figura 32.a, Figura 32.b y Figura 32.c se aprecia fractura intralaminar frágil en la zona central de las probetas debido a los altos esfuerzos compresivos soportados en dicha zona por la alta viscosidad del laminado. En los extremos sigue sin visualizarse deslizamiento, con lo cual la parte central sufre tensiones por encima del umbral de la fibra. Sin embargo, a diferencia de los laminados con menor número de capas, en la Figura 32.a, Figura 32.b y Figura 32.c, se distinguen delaminaciones más severas en los extremos de los compuestos.

Alternativamente a lo expuesto anteriormente, se producen menores tensiones centrales a medida que aumenta el contenido de 2-AFD, como se demuestra en la Figura 32.d y Figura 32.e. En la primera, la delaminación no es tan grave, llegando a separarse únicamente dos capas del laminado. Sin embargo, para curvaturas de mayor exigencia, el

pandeo de las capas externas provoca una delaminación en casi la totalidad de láminas como es el caso Figura 32.e.

### ***R=1.20***

El efecto descrito anteriormente se aprecia en mayor medida en la Figura 33, para una condición de 20% en exceso de 2-AFD.



**Figura 33: Probeta CFRP-8C-20% con molde de 180° (efecto libro)**

Ocasionado por el fallo de la interfase de las fibras, los extremos de la probeta actúan como un acumulador de tensiones, provocando la separación total entre fibra y matriz en esta zona [58]. En este ensayo coincide que el laminado alberga gran cantidad de capas, lo que provoca mayores tensiones interlaminares durante el reprocesado en comparación con sus homólogos de 4 y 6 capas, además, el contenido de AFD es alto, por lo que la viscosidad de la matriz no es suficiente para mantener adheridos los extremos, provocando el efecto de despliegue o *unfolding*<sup>7</sup>.

Además, para esta condición, se ensaya con el molde de 360° y se verifica que con dos puntos de flexión se logran repartir las cargas de manera más equilibrada mejorando el producto final del reprocesado, respecto del moldeado de 180°, como se puede comprobar en la Figura 34.

---

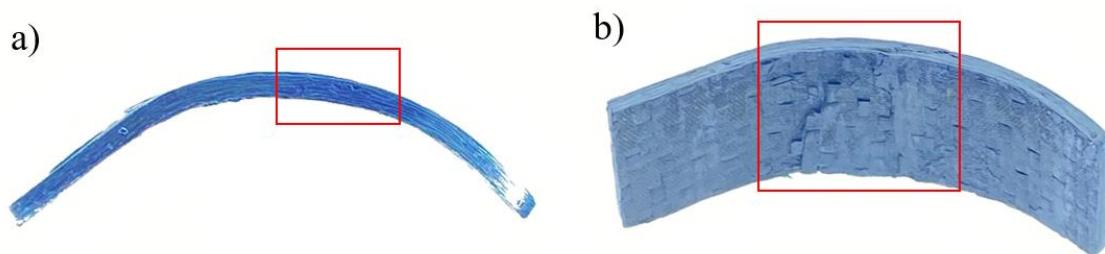
<sup>7</sup>Realmente el *unfolding* es más conocido como el efecto que se produce sobre laminados curvos cuando los esfuerzos de flexión soportados tienden a aplanarlos, sufriendo delaminaciones en la zona central. [59]. Sin embargo, cuando en un laminado plano se aplica una tensión perpendicular en la zona central, los bordes tienden a delaminar por ser concentradores de tensiones.



**Figura 34: Probeta CFRP-8C-20% con molde de 360°**

Sin embargo, el resultado es desfavorable respecto del mismo ensayo con el CFRP-6C-20%, ya que se acentúan las delaminaciones debido al mayor número de capas. Al haber más planos de deslizamiento, las tensiones sufridas durante el reprocesado son mayores que en el caso de 6 capas. Se pudo comprobar, observando los extremos de la pieza en la Figura 34, que el deslizamiento entre capas es nulo. La adaptación al molde obtenida es de un 48,61%.

Finalmente, el único resultado favorable de los ensayos con laminados de 8 capas es el procesado con el molde de 135°, ilustrado en la Figura 35.



**Figura 35: Probeta CFRP-8C-20% con molde de 135°<sup>08</sup>**

En este caso, la compactación en los extremos es buena, y a pesar de no observarse gran deslizamiento entre capas, no se obtienen tantas deformaciones en la zona central de la probeta, como sí se aprecian en su homólogo de 6 capas (Figura 30).

---

Las probetas en las que se ve reflejadas un brillo mayor son las estudiadas posteriormente con tecnología SEM. Este brillo se debe al devastado y pulido de las probetas para despejar de imperfecciones las mismas para su posterior análisis. Dichas probetas se distinguen en la Figuras 28.c, 28.d, 32.d, 32.e y 35.

No obstante, se detectan fallos por fractura intralaminar observando la cara de la probeta en la Figura 35.b). La adaptación al molde obtenida en este caso es de 75,00%, la mejor de entre todos los ensayos para este tipo de molde.

*Tabla 9: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP-8C en ensayos de reprocesado.*

Probeta	Ángulo del molde (°) - Test	Ad (%)
CFRP-8C-EST	135-1	X
	135-2	X
	180	-
	360	-
CFRP-8C-5%	135-1	X
	135-2	-
	180	-
	360	-
CFRP-8C-10%	135-1	X
	135-2	X
	180	X
	360	-
CFRP-8C-20%	135-1	75,00
	135-2	-
	180	X
	360	48,61

- Ensayo no realizado

X Probeta rota durante el ensayo

#### **4.4.4. Análisis SEM**

Para estudiar a escala microscópica los resultados del ensayo de reprocesado, se seleccionan las probetas más representativas de las condiciones planteadas, con buena apariencia y compactación, como lo son el CFRP-(4C+4C)-20% en molde de 180° y CFRP-8C-20% en molde de 135°, Figura 28 y Figura 35, respectivamente. Se pretende

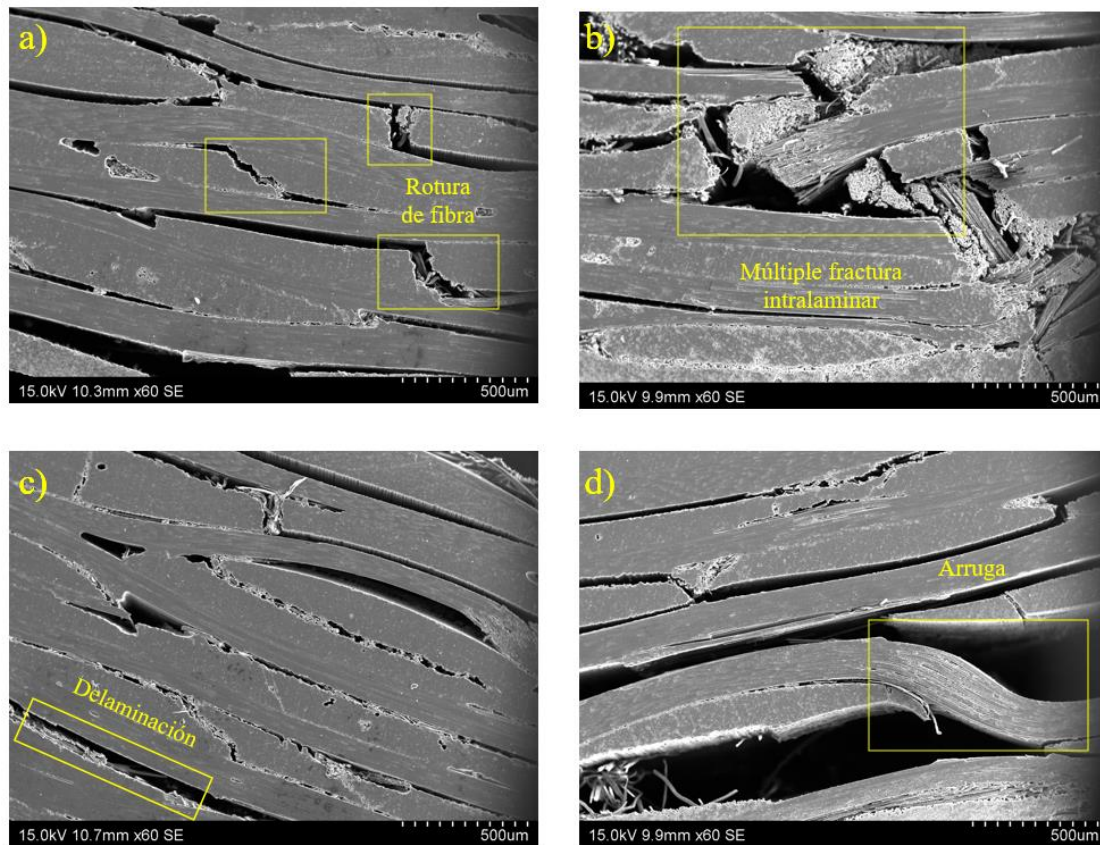


analizar la microestructura de dichas probetas para comprobar la calidad del reconformado.

Además, se analizan también dos probetas con delaminaciones notables a simple vista, como lo son las ilustradas en la Figura 32.d) y Figura 32.e) (CFRP-8C-10%), para investigar los modos de fallo observados y sus posibles causas.

### ***CFRP-8C-10%***

La probeta ilustrada en la Figura 32.d) es la más perjudicada. En la Figura 36 se distinguen fracturas intralaminares, delaminaciones y arrugas. En general, los esfuerzos son muy severos para la adhesión obtenida entre matriz y fibra, lo que provoca los múltiples defectos que se observan a continuación.



**Figura 36: Microestructura de CFRP-8C-10% molde de 135°. a) y b) zona central, c) extremo izquierdo y d) extremo derecho<sup>9</sup>**

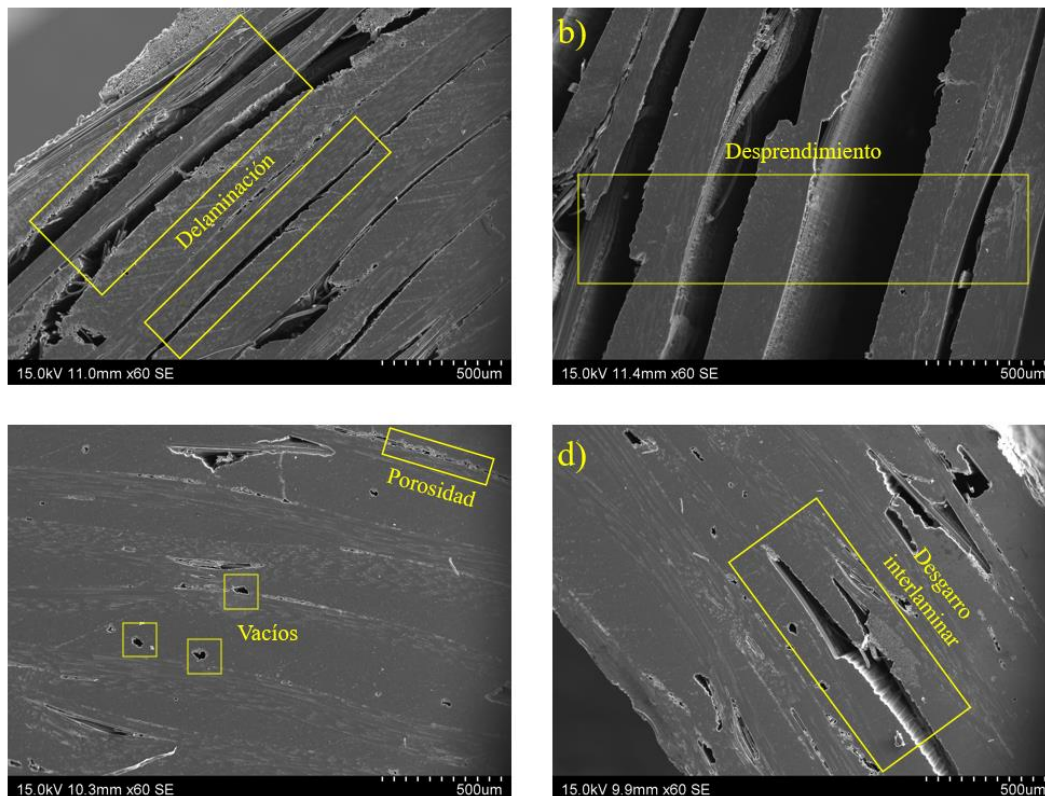
Se observan fallos tanto en la zona de mayor curvatura como en los extremos de la probeta. En conclusión, la viscosidad alcanzada no fue suficientemente baja como para eliminar la tensión entre el refuerzo y la matriz, ocasionando desprendimiento interfacial por rotura de fibras.

En la Figura 37, se ilustra el ensayo para la misma condición, pero con un molde más agresivo de 180°. Se observa un mayor número de delaminaciones en el umbral izquierdo de la probeta. Este factor se debe a la elevada curvatura del molde, que provoca que las láminas despeguen directamente. Debido a las delaminaciones producidas, se identifica una liberación de tensiones que permite una estructura más limpia de imperfecciones sobre las zonas compactas de la probeta. Estas delaminaciones se comportan como el

<sup>9</sup> Las ubicaciones mencionadas de las microfotografías se hacen en referencia a las imágenes macroscópicas de las probetas. Por ejemplo, la Figura 36.d representaría el lado derecho de la pieza ilustrada en la Figura 32.d.

deslizamiento entre capas previamente descrito, ya que liberan la zona central de efectos compresivos.

Aunque se observa una buena compactación en el extremo derecho de la probeta en la Figura 32.e, se pueden apreciar ligeras delaminaciones en la Figura 37.d. No obstante, la zona central muestra una buena microestructura, denotándose únicamente ligeros vacíos y porosidad.



**Figura 37: Microestructura CFRP-8C-10% molde de 180°. a) y b) extremo izquierdo, c) zona central y d) extremo derecho**

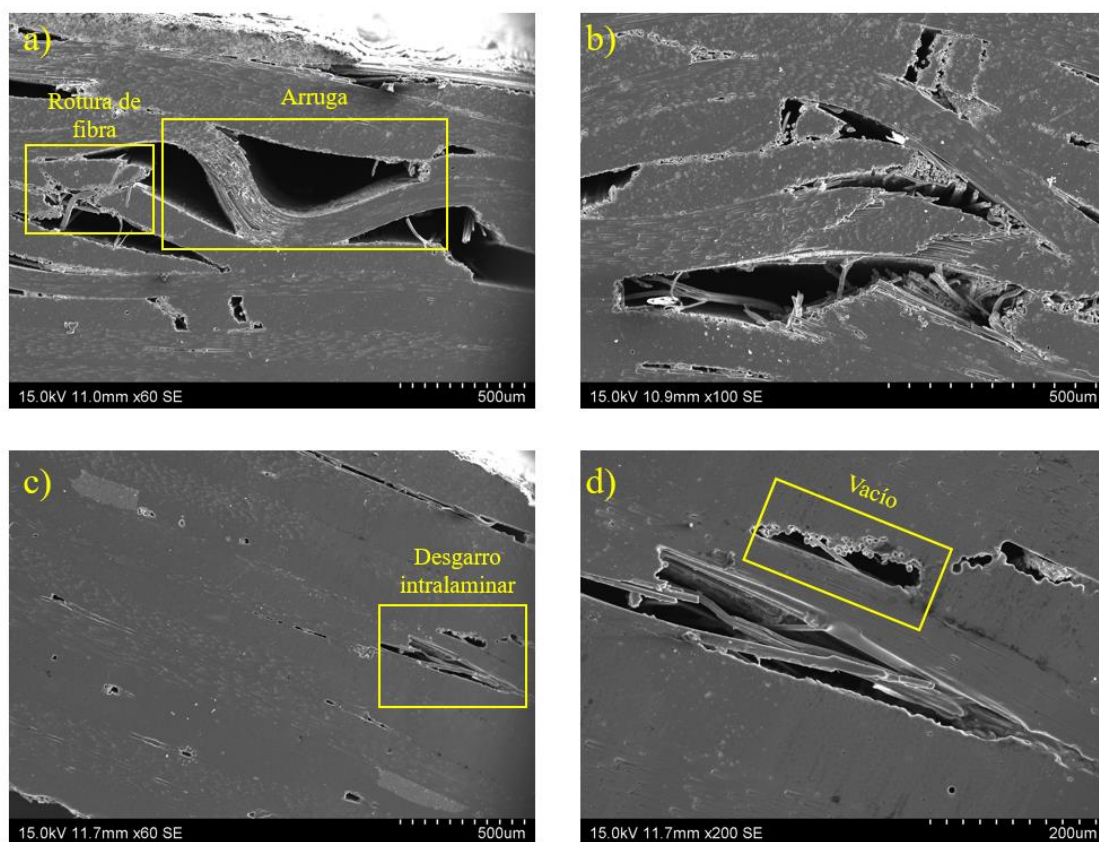
### ***CFRP-8C-20% - CFRP-(4C+4C)-20%***

Las probetas con mayor ratio de aminas/epoxi ilustradas en las Figura 28.c, Figura 28.d y en la Figura 35, presentan mejor apariencia que las previamente analizadas. Sin embargo, a escala microscópica muestran fallos que el ojo humano no es capaz de percibir.

A continuación, en la Figura 38, se expone el análisis SEM para la probeta CFRP-8C-20% procesada en el molde de 135°. Se distinguen fibras fracturadas en la zona central,

que deslizan unas encima de otras dejando huecos entre láminas. Además, se aprecian ciertas ondulaciones por la misma zona, provocadas por las tensiones residuales provenientes de los extremos de la pieza. En este caso tampoco se obtiene *ply sliding*, motivo por el cual se originan los desperfectos, ocasionando un detrimento de sus propiedades mecánicas.

A pesar de lo anteriormente expuesto, los fallos se dan en zonas muy concentradas de la región central de la probeta. El resto de la microestructura cumple con excelentes propiedades de cohesión y únicamente muestran pequeñas burbujas, porosidades y vacíos que pueden haber sido efecto del curado inicial.



**Figura 38: Microestructura CFRP-8C-20%. a) y b) zona central, c) y d) extremo derecho.**

Por último, se analiza el ensayo para CFRP-(4C+4C)-20% en la Figura 39. Los resultados muestran una probeta con alta termoconformabilidad, donde se logra obtener el deslizamiento al menos entre la intercara que une los dos laminados de 4 capas. Además, no se distingue entre los dos laminados a escala microscópica, lo que hace indicar que la adhesión ha sido satisfactoria.



En cuanto a los fallos detectados, se aprecian delaminaciones cortas en el extremo más alejado y en la zona media de la probeta. A su vez, se denotan ligeros desgarros de la intercara y vacíos esta última, debido a la alta tensión soportada por el ángulo del molde.

A pesar de todo, los resultados de este ensayo son favorables en comparación con el resto de los análisis. La microestructura no se ve excesivamente perjudicada, por lo que las propiedades mecánicas se mantienen.

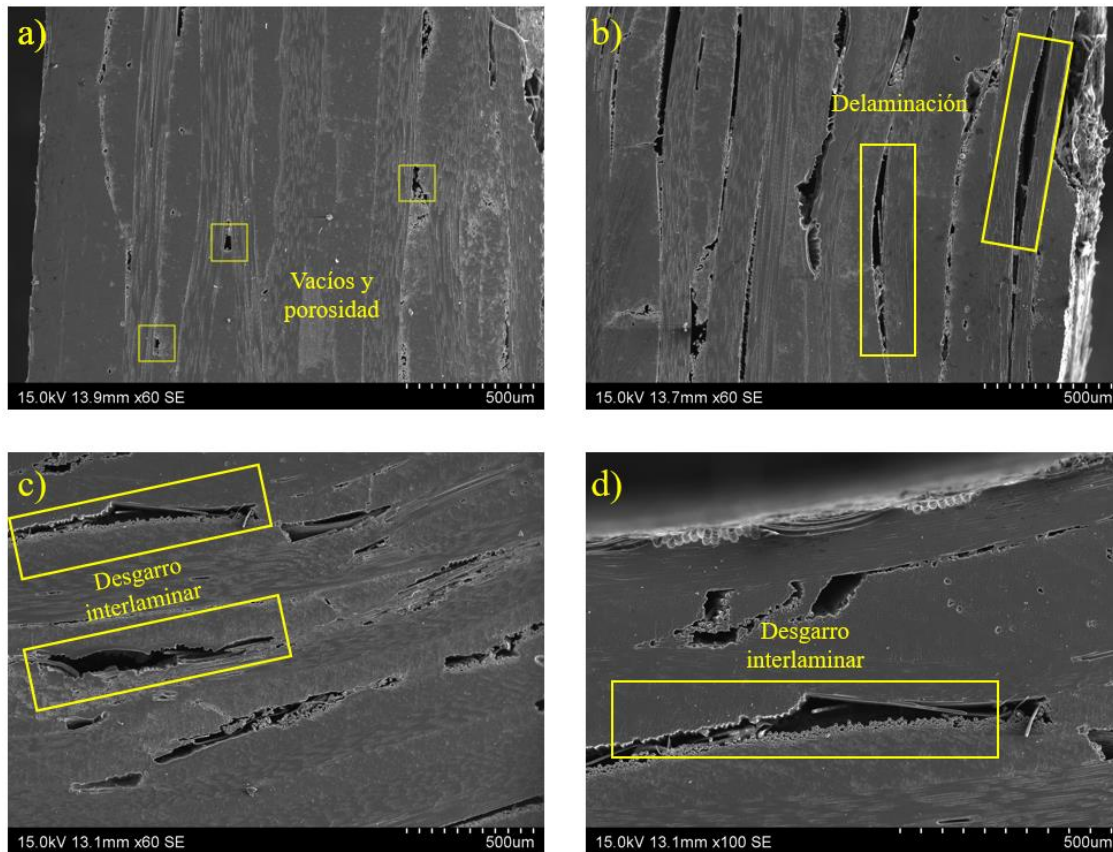


Figura 39: Microestructura CFRP-(4C+4C)-20% en molde de 180°. a) extremo izquierdo (cercano a zona central) , b) extremo izquierdo (alejado de zona central), c) y d) zona central.

#### 4.4.5. Conclusiones del termoconformado

Respecto lo analizado en esta sección, puede ser ventajoso el hecho de fabricar laminados con menor número de capas y luego apilarlos para conseguir que el flujo del polímero atraviese los laminados y forme cohesión, ya que es el único método con el que se ha verificado el efecto de *ply sliding*, proporcionando menores defectos en la pieza final.

En el conformado de 4, 6 y 8 capas se verifican que a medida que se aumenta el contenido de 2-AFD, se reducen las tensiones en los puntos de mayor curvatura y se evita la fractura frágil de fibras. En contenidos altos de amina/epoxi se suelen dar más delaminaciones o arrugas, ya que la matriz es altamente maleable, y en contenidos bajos predomina el quebrantamiento o fisura de fibras al realizar deformaciones sobre un material de mayor rigidez relativa.

Se ha verificado que los moldes con diferentes curvaturas inducen menores fallos internos, pero no se consigue el *ply sliding* deseado. En futuras investigaciones sería interesante probar moldes con más de 2 curvaturas o en forma de omega, así como se detallan en otras fuentes para vitrímeros diferentes [56], para comprobar si con la formulación DGEBA/2-AFD se logra el efecto de deslizamiento entre capas y así obtener mejores propiedades estructurales.

Como se menciona en diferentes fuentes bibliográficas [32], el modelo de Maxwell para fluidos viscoelásticos considera tiempo de relajación como el tiempo necesario para relajar el 63% de la tensión inicial del polímero. En el ensayo DMA realizado por Blanco, T. et al [32] con una matriz dinámica de similares características a las de este estudio, se alcanzan relajaciones poliméricas de 243s para temperaturas de 180° y 10s para 210°. Sin embargo, nunca se alcanza un 100% de relajación, ésta suele alcanzar valores de 90% máximos, ya que no toda la red se compone de enlaces dinámicos, no obstante, no se requiere un 100% de relajación para reprocesar los laminados.

Se propone como posible solución implementar un mayor control sobre la velocidad, temperatura, presión y fuerza aplicada al laminado, mediante el uso de una prensa automática, por ejemplo. De esta manera, se podrían supervisar de manera más precisa los pasos durante el reprocesado, evitando así ejercer una fuerza excesiva o una disminución de la temperatura que pueda comprometer el resultado final de la pieza. Además, explorar formulaciones que permitan una menor viscosidad puede contribuir a mejorar esta problemática, así como las viscosidades obtenidas en algunas matrices termoplásticas que ofrecen mejores propiedades de reprocesado térmico.

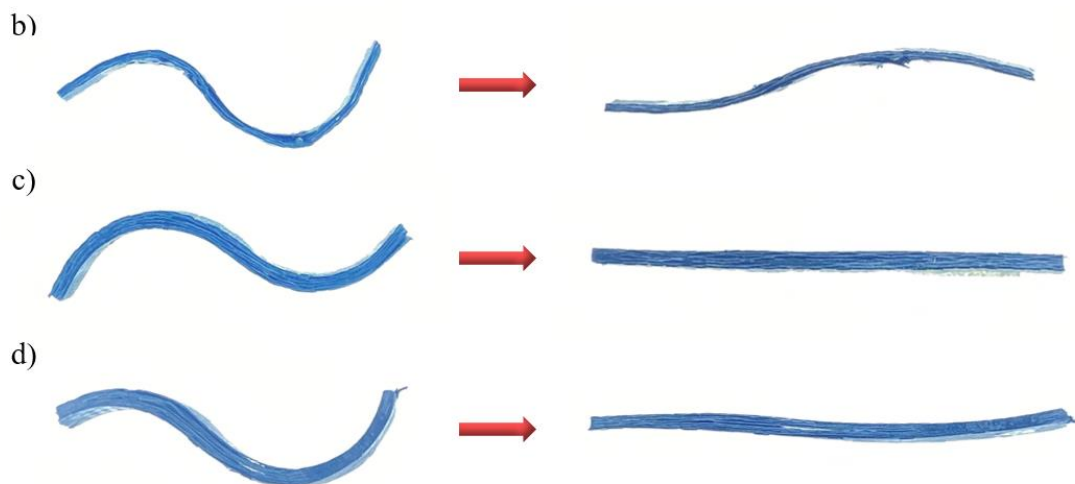
Los hallazgos producidos en esta sección sugieren áreas de mejora para futuras investigaciones en términos de resistencia y calidad del material, pero demuestran la

viabilidad del compuesto a ser termoconformado y ajustado a una superficie determinada tras haber sido curado previamente.

## 4.5. Memoria de forma

En algunas fuentes bibliográficas se estudia la memoria de forma de los compuestos con matriz CAN [48][60]. Sin embargo, esta requiere de un curado con mayores agentes poliméricos para ganar la maleabilidad, recortar ratios de recuperación y mejorar la heterogeneidad. Estos agentes mejoran la propiedad de memoria de forma, pero perjudican las propiedades mecánicas y descienden temperatura en servicio del material.

Se ha realizado el ensayo, detallado en el apartado 3.3.6, para probetas de 4, 6 y 8 capas para un exceso de 20% de 2-AFD, previamente reprocesadas en el molde de 360°, dada la elevada termoconformabilidad de estas condiciones presentada en los ensayos previos. El objetivo del ensayo es comprobar la capacidad de recuperación a la pieza original, es decir, al laminado plano previo al termoconformado.



**Figura 40:** Cambio estructural tras ensayo de memoria de forma. a) CFRP-4C-20%, b) CFRP-6C-20% y c) CFRP-8C-20%.

En general, el alto contenido de AFD es favorable para conseguir una buena memoria de forma ya que este genera una mayor diferencia entre el módulo de almacenamiento y de pérdidas del material, que está altamente correlacionado con la fijación y la recuperación de forma [61].

A su vez, la memoria estructural está altamente condicionada al estado de las fibras y a la temperatura sometida. En caso de que las fibras hayan sufrido excesivos daños durante el reprocesado, la recuperación de la forma inicial será desfavorable.

Debido a la rotura y reestructuración de los enlaces disulfuro tras superar de nuevo la  $T_g$  del material, se verifica la propiedad de memoria de forma de la matriz utilizada con los resultados ilustrados en la Figura 40. Cabe destacar los siguientes aspectos:

- **CFRP-4C-20%**. El resultado obtenido no demuestra una buena recuperación de esta pieza. Los defectos microestructurales previos han condicionado este ensayo, obteniendo una memoria con un grado de recuperación inferior, en este caso es de un 82,61%, como indicado en la Tabla 10. Además, no se ha conseguido el efecto de reparación, ya que en este caso se puede haber dado un sangrado mayor de la matriz debido al menor número de capas.
- **CFRP-6C-20%**. Es sin duda el ensayo más satisfactorio de los tres realizados. Debido al buen resultado del reprocesado, se consigue una recuperación casi total de la forma, un 98,94%. Esto puede significar que la pérdida de resina no es tan alta en 6 capas y la pieza mantiene la propiedad de ser reprocesada.
- **CFRP-8C-20%**. Como se trata en la sección 4.3.3. esta probeta sufre más delaminaciones durante el reprocesado que su equivalente de 6 capas, con lo cual, la recuperación a su estado original se ve mermado por dichos fallos, consiguiendo una adaptación de un 86,29%. Además, dichas delaminaciones no se ven reparadas en su totalidad, ya que hay un hueco visible en la zona central, pero sí se ven parcialmente recuperadas gracias a la reestructuración de enlaces disulfuro.

*Tabla 10: Porcentaje de adaptación al molde de probetas CFRP tras ensayo de memoria de forma.*

Probeta	Ángulo del molde (°)	Ad (%)
CFRP-4C-20%	360	70,00
CFRP-6C-20%	360	98,94
CFRP-8C-20%	360	86,29



## 5. Conclusiones

Este proyecto ha demostrado la viabilidad de desarrollar un polímero CAN, basado en enlaces disulfuro, que posee la capacidad de ser reprocesado, lo que abre nuevas posibilidades en términos de sostenibilidad y mejora de los procesos industriales de fabricación actuales.

En primer lugar, las pruebas termomecánicas han demostrado que no hay grandes diferencias en torno a la temperatura de transición vítrea definida para los diferentes tipos de matriz, excepto en condición de R=1.20 amina/epoxi, en el cual el pico máximo para la  $\tan \delta$  se obtiene a una temperatura menor. Este factor supone un ahorro energético en cuanto al termoconformado de la pieza, ya que se requiere una menor temperatura para conseguir maleabilidad. No obstante, cabe señalar que, la temperatura en servicio del material también se ve afectada por este motivo, perjudicando la capacidad para aplicarlo en superficies de alto requerimiento térmico.

En cuanto a los valores mecánicos obtenidos, a excepción del CFRP-6C-10%, son muy satisfactorios y cumplen requisitos de muchas aplicaciones aeronáuticas con valores de tensión máxima a flexión en el rango de 600-900 MPa y en módulo de flexión de 40-60 GPa. Esto sugiere que la aplicación de la matriz dinámica basada en enlaces disulfuro demuestra que no afecta negativamente a las propiedades mecánicas de los polímeros termoestables. Estos resultados respaldan su idoneidad para aplicaciones que requieran una carga estructural significativa.

En lo relativo a las propiedades físicas, se ha concluido que los laminados de 4 capas sufren de un mayor sobreesfuerzo durante el curado, perjudicando sus propiedades mecánicas. Sin embargo, en compuesto de mayor número de capas, la compactación es mayor y no se detectan defectos provocados en la fase de curado.

A su vez, se han definido los resultados de reprocesado de laminados en los que ha destacado la ausencia de deslizamiento entre capas en casi la totalidad de ensayos, generando tensiones interlaminares excesivas, en algunos casos. En laminados de poco contenido en exceso de 2-AFD ha resaltado la fractura frágil en la zona central de las probetas, debido a la alta viscosidad de la matriz. En cambio, en contenidos altos de endurecedor, destacan delaminaciones centrales o laterales, dependiendo de la curvatura

del molde y el número de capas, siendo las delaminaciones más propias del molde de 180° o 360°, y más acusadas en probetas de 8 capas y 20% en exceso de 2-AFD.

A pesar de los fallos obtenidos, hay resultados favorables en las pruebas en donde los laminados han logrado un buen porcentaje de adaptación al molde y escasas imperfecciones. Para contrarrestar las tensiones internas ocasionadas en el proceso de termoconformado, se ha optado por el apilado de laminados de 4 capas, obteniendo *ply sliding* entre laminados, que consigue reducir los efectos de cizalla entre planos. Además, en condición de 20% de exceso de 2-AFD, se obtiene el suficiente flujo polimérico, al reducir la densidad de entrecruzamiento de la matriz, que logra penetrar entre los dos laminados para compactarlos como si fuera un único compuesto.

Este último hito sugiere la capacidad de unir, por aplicación térmica, compuestos CFRP termoestables, pudiendo utilizarse en reparaciones aeronáuticas en caso de daño en una determinada superficie, por ejemplo. Simplemente aplicando una carga térmica y presión a un laminado plano basado en enlaces dinámicos, como el estudiado en este proyecto, sobre la superficie de un determinado compuesto, podría mezclar las cadenas poliméricas a través de la interfaz de los dos materiales para actuar como junta de unión. Otra ventaja significativa de estos materiales es la capacidad de fabricar laminados planos sin la necesidad de un molde específico para su curado, ya que cuenta con la propiedad de ser reprocesado posteriormente a su curado, como se ha demostrado en el presente trabajo. Este hecho permite la utilización de prensas térmicas en un proceso de termoconformado conocido como *hot-press*, que ofrece un mayor control de la fuerza y la velocidad aplicadas sobre la pieza. Este método sería el siguiente paso para alcanzar la escalabilidad industrial de este proyecto y supondría una mejora significativa en relación a los procesos empleados en la industria aeronáutica, como el autoclave. El uso de la prensa térmica permitiría reducir hasta diez veces el tiempo de producción [54].

Este hecho permite la producción en masa de laminados y la capacidad de utilizar el prensado térmico para ajustarlo a una estructura. Los costes de producción se ven reducidos por este factor, facilitando el hecho de que empresas de menor calibre puedan aplicar compuestos de altas propiedades termomecánicas a sus productos.

En lo referente a la matriz, el endurecedor utilizado, a priori con peores propiedades que el 4-AFD<sup>10</sup>, ha demostrado ser un buen producto para la fabricación de CFRP reprocesables. Los resultados de termoconformado y sus propiedades mecánicas respaldan este hecho. Al ser el 2-AFD más económico, se conseguiría reducir también los costes de producción.

Este estudio proporciona una base clave con resultados muy prometedores de esta nueva tecnología de materiales compuestos. De cara a futuras aplicaciones en industrias como la aeroespacial o automotriz, es necesaria la optimización de procesos llevados a cabo en este proyecto para mejorar la eficiencia en producción y calidad de los materiales estudiados.

Es importante destacar que durante el proceso se utilizaron métodos manuales poco industrializados, lo cual pudo haber generado deficiencias en las piezas ensayadas. Procesos como la Pultrusión podrían mejorar y unificar las propiedades mecánicas y térmicas, ya que se podrían fabricar laminados planos largos, evitando así los posibles defectos del apilado manual. A su vez, se conseguiría acelerar el proceso de producción.

A pesar de esto, los resultados obtenidos son prometedores y sugieren grandes oportunidades para estudiar y explorar aún más este compuesto en el contexto de aplicaciones aeronáuticas. Es necesario continuar investigando y optimizando los procesos de fabricación y reprocesado para garantizar la calidad y rendimiento deseado en estas piezas, lo que podría impulsar el uso de este polímero CAN en la industria aeroespacial y contribuir a la mejora de la sostenibilidad en el sector.

---

<sup>10</sup> El 2-AFD no es utilizado por ninguna fuente bibliográfica consultada para la fabricación de CFRP con matriz termoestable dinámica con el fin de analizar su termoconformado.

## 6. Bibliografía

- [1] “Aviación Comercial | Crecimiento a nivel mundial hasta 2041.” [https://www.oneair.es/aviacion-comercial/#el\\_crecimiento\\_de\\_la\\_aviacion\\_comercial\\_en\\_europa](https://www.oneair.es/aviacion-comercial/#el_crecimiento_de_la_aviacion_comercial_en_europa) (accessed Apr. 12, 2023).
- [2] E. S. Rodríguez (2012), “DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS AVANZADOS BASADOS EN FIBRAS DE CARBONO PARA LA INDUSTRIA AEROSPACIAL,”.
- [3] Kamble, M., Vashisth, A., & Yang, H. (2022). Reversing fatigue in carbon-fiber reinforced vitrimer composites. *Carbon*, 187, 108-114. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.078>
- [4] Ruiz de Luzuriaga, A., Martin, R., Markaide, N., Rekondo (2016). Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites. *Mater. Horiz.*, 3, 241. <https://doi.org/10.1039/c6mh00029k>
- [5] Mallick, P.K. (2013). *Fiber-Reinforced Composites* (3rd ed.). CRC Press.
- [6] Zuluaga Ramírez, P. (2015). Fatiga en CFRP: Caracterización y método óptico para estimación del daño. Recuperado de [https://oa.upm.es/39737/1/PABLO\\_ZULUAGA\\_RAMIREZ.pdf](https://oa.upm.es/39737/1/PABLO_ZULUAGA_RAMIREZ.pdf)
- [7] Rana, S., & Figueiro, R. (2016). *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*. Woodhead Publishing. ISBN: 978-0-08-100054-0.
- [8] Trzepiećński, T., Najm, S. M., Sbayti, M., Belhadjsalah, H., Szpunar, M., & Lemu, H. G. (2021). New Advances and Future Possibilities in Forming Technology of Hybrid Metal–Polymer Composites Used in Aerospace Applications. *\*J. Compos. Sci.*, 5\*, 217. <https://doi.org/10.3390/jcs5080217>
- [9] Salve, A.; Kulkarni, R.; Mache, A. A Review: Fiber Metal Laminates (FML’s)-Manufacturing, Test Methods and Numerical. Modeling. *Int. J. Eng. Technol. Sci.* 2016, 6, 71–84.

- [10] Hutchinson, J.R.; Schubel, P.J.; Warrior, N.A. A Cost and Performance Comparison of LRTM and VI for the Manufacture of Large Scale Wind Turbine Blades. *Renew. Energy* 2011, 36, 866–871.
- [11] Vedernikov, A.; Safonov, A.; Tucci, F.; Carlone, P.; Akhatov, I. Pultruded Materials and Structures: A Review. *J. Compos. Mater.* 2020, 54, 4081–4117.
- [12] Aldoumani, N.; Giannetti, C.; Abdallah, Z.; Belblidia, F.; Khodaparast, H.H.; Friswell, M.I.; Sienz, J. Optimisation of the Filament Winding Approach Using a Newly Developed In-House Uncertainty Model. *Eng* 2020, 1, 122–136
- [13] Sinke, J. Forming technology for composite/metal hybrids. In *Composites Forming Technologies*; Long, A.C., Ed.; Woodhead Publishing Series in Textiles; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2007; pp. 197–219.
- [14] Zhao, J., Li, X., Li, Y., & Yao, S. (2020). Forming process optimization of CFRP composite sheet by thermoplastic stamping. *Composites Part B: Engineering*, 195, 108064.
- [15] Contreras, A. J. (2014). Tecnología de laminado automatizado en materiales compuestos. *Engineering & Materials*. Recuperado de <https://materialsbreakthroughs.wordpress.com/2014/11/03/tecnologia-de-laminado/>
- [16] Qureshi, Z., Swait, T., Scaife, R., & El-Dessouky, H. M. (2014). In situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: Potential and possibilities. *Composites Part B: Engineering*, 66, 255-267. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.025>.
- [17] Boisse, P. (2015). *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, No. 56, pp. 80-86. Recuperado de <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=REudBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=composites+manufacturing+process&ots=UyhCHDS87Y&sig=AWtitFKxjLK64Wi9qguSeRdBLTY#v=onepage&q&f=false>
- [18] Arapack (2022). Termoformado de plásticos. Recuperado de <https://www.arapack.com/termoformado-de-plasticos-que-es/>

- [19] Throne, J. L. (2008). *Understanding Thermoforming*. HANSER. ISBN-10: 3-446-40796-0 (sample pages).
- [20] Yang, Y., Xu, Y., Ji, Y., & Wei, Y. (2021). Functional epoxy vitrimers and composites. *Progress in Materials Science*, 120, 100710.
- [21] Schenk, V., Labastie, K., Destarac, M., Olivier, P., & Guerre, M. (2022). Vitriimer composites: current status and future challenges. Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/d2ma00654e.
- [22] G. M. L. van Gemert, J. W. Peeters, S. H. M. Söntjens, H. M. Janssen, and A. W. Bosman, “Self-healing supramolecular polymers in action,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213, no. 2, pp. 234–242, Jan. 2012, doi: 10.1002/macp.201100559
- [23] Balkenende DWR, Olson RA, Balog S, Weder C, de Espinosa LM. Epoxy resin-inspired reconfigurable supramolecular networks. *Macromolecules* 2016;49: 7877–85.
- [24] Takata, T. (2018). Dynamic Covalent Chemistry of Disulfides for the Design of Vitriimer Polymers. *Chemistry - A European Journal*, 24(1), 67-74.
- [25] Jianwen Xu, Hongbo Li, and Zhibo Li. (2018). Diels–Alder reaction-based crosslinking for polymer design and modification. *Polymer Chemistry*, 9(33), 4396-4414.
- [26] McDonald, A. G. (2016). Transesterification-based crosslinking of polyesters. *Polymer Chemistry*, 7(24), 3973-3987.
- [27] Burattini, S., Colquhoun, H. M., Fox, J. D., Friedmann, D., Greenland, B. W., Khalaf, A. I., ... & Hayes, W. (2010). A healable supramolecular polymer blend based on aromatic  $\pi$ – $\pi$  stacking and hydrogen-bonding interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(35), 12051-12058.
- [28] Denissen, W., Winne, J. M., Du Prez, F. E., & Sijbesma, R. P. (2017). Disulfide-based dynamic polymers. *Chemical Society Reviews*, 46(21), 6716-6747.
- [29] Ma, S., Shao, L., Chang, Y., & Wang, S. (2017). Self-healing and covalent adaptation of supramolecular polymers based on host–guest interactions. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6621-6637.

- [30] S. Rabbolini, et al. Dynamic covalent chemistry of disulfides for the design of vitrimer polymers. *Chemistry - A European Journal*, 2018.
- [31] L. Wang, et al. Recent Advances in Epoxy Vitrimer and Its Applications. *Frontiers in Chemistry*, 2020.
- [32] Blanco, T., Del Puerto, E., Markaide, N., Ruiz de Luzuriaga, A., & Salaberria, A. M. (2023). Vitrimer resin development for aeronautical application. *AEMAC 2023*.
- [33] Chen M, Zhou L, Wu Y, Zhao X, Zhang Y. Rapid stress relaxation and moderate temperature of malleability enabled by the synergy of disulfide metathesis and carboxylate transesterification in epoxy vitrimers. *ACS Macro Lett* 2019;8:255–60.
- [34] I. Azcune, A. Huegun, A. Ruiz de Luzuriaga, E. Saiz, and A. Rekondo, “The effect of matrix on shape properties of aromatic disulfide based epoxy vitrimers,” *European Polymer Journal*, vol. 148, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110362.
- [35] “Bisphenol A diglycidyl ether.” <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sigma/d3415> (accessed April. 03, 2023).
- [36] “2-Aminophenyl disulfide 97 1141-88-4.” <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/166766> (accessed April. 03, 2023).
- [37] Karger-Kocsis, J., & Mészáros, L. (2014). Epoxy resins: recent developments and future trends. *European Polymer Journal*, 51, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.011>
- [38] Arias, C., Maruri, I., Fernandez-Berridi, M. J., & Mondragon, I. (2022). Vitrimer Resin Development by Thiol-Disulfide Exchange Reaction. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(3), 1553-1563. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00598>
- [39] Martinez-Diaz, A. Cortés, A. Jiménez-Suárez, and S. G. Prolongo, “Hardener Isomerism and Content of Dynamic Disulfide Bond Effect on Chemical Recycling of 70 Epoxy Networks,” *ACS Applied Polymer Materials*, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsapm.2c00598
- [40] N. J. van Zee and R. Nicolaÿ, “Vitrimer: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology,” *Progress in Polymer Science*, vol. 104. Elsevier Ltd, May 01, 2020. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101233.

- [41] Li, H., Li, W., Zhu, J., Li, S., Zhang, S., & Liu, B. (2019). Detecting topology freezing transition temperature of vitrimers by AIE luminogens. *Nature Communications*, 10(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11144-6>
- [42] Y. Nishimura, J. Chung, H. Muradyan, and Z. Guan, “Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design,” *J Am Chem Soc*, vol. 139, no. 42, pp. 14881–14884, Oct. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b08826.
- [43] K. P. Menard and N. R. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2020
- [44] Pereña, J. M. (s.f.). *Caracterización mecánica de Polímeros: Propiedades mecanodinámicas*. Madrid: Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC. Recuperado de <https://core.ac.uk/download/pdf/61905307.pdf>
- [45] Chen, X., & Gao, Z. (2008). Experimental and theoretical analysis of three-point bending test on carbon fiber reinforced polymer composite plates. *Materials Science and Engineering: A*, 481-482, 386-393
- [46] Mishra, P. K., & Hess, W. M. (2011). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Morphological and Compositional Characterization of Biological Materials. *Journal of Visualized Experiments (JoVE)*, (49), e2699. DOI: 10.3791/2699.
- [47] Smith, J. D., & Johnson, R. M. (2018). Effect of reinforcement content on mechanical properties of CFRP composites. *Journal of Materials Science*, 53(12), 8763-8775. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2175-5>
- [48] Wang, H., Liu, H.-C., Zhang, Y., Xu, H., Jin, B.-Q., Cao, Z.-X., Wu, H.-T., Huang, G.-S., & Wu, J.-R. (2021). A Triple Crosslinking Design toward Epoxy Vitrimers and Carbon Fiber Composites of High Performance and Multi-shape Memory. *Chinese Journal of Polymer Science*, 39(5), 736–744. <https://doi.org/10.1007/s10118-021-2538-7>
- [49] Bautista-Zambrana, J., & Domínguez-Rodríguez, A. (2009). Modelos de cálculo para la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Universidad de Alicante. Recuperado de <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3624/1/tema3RUA.pdf>



- [50] Ruiz de Luzuriaga, A., Solera, G., Azcarate-Ascasua, I., Boucher, V., Grande, H.-J., & Rekondo, A. (2022). Chemical control of the aromatic disulfide exchange kinetics for tailor-made epoxy vitrimers. *Polymer*, 239, 124457. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124457>
- [51] D. Martinez-Diaz, A. Cortés, A. Jiménez-Suárez, and S. G. Prolongo, “Hardener Isomerism and Content of Dynamic Disulfide Bond Effect on Chemical Recycling of 70 Epoxy Networks,” *ACS Applied Polymer Materials*, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsapm.2c00598.
- [52] “Hexply 914” <https://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg?IC=-1#> (Accessed May 30, 2023).
- [53] Builes Cárdenas, C., Gayraud, V., Rodriguez, M. E., Costa, J., Salaberria, A. M., Ruiz de Luzuriaga, A., Markaide, N., Dasan Keeryadath, P., & Calderón Zapatería, D. (2022). Study into the Mechanical Properties of a New Aeronautic-Grade Epoxy-Based Carbon-Fiber-Reinforced Vitriimer. *Polymers*, 14(6), 1223. <https://doi.org/10.3390/polym14061223>
- [54] Ruiz de Luzuriaga, A., Markaide, N., Salaberria, A. M., Azcune, I., Rekondo, A., & Grande, H. J. (2022). Aero Grade Epoxy Vitriimer towards Commercialization. *Polymers*, 14, 3180. <https://doi.org/10.3390/polym14153180>
- [55] Fukushima, R., Yamada, Y., Kageyama, K., & Sakai, T. (2021). Effect of heat treatment on mechanical properties of carbon-fiber-reinforced thermoplastic. *Advanced Composite Materials*, 30(3). DOI: 10.1080/09243046.2021.1893886.
- [56] Weidmann, S., Volk, P., Mitschang, P., & Markaide, N. (2022). Investigations on thermoforming of carbon fiber reinforced epoxy vitriimer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 152, 106685.
- [57] Ospina Muñoz, J. D. (2016). Detección de defectos mecánicos internos láminas de CFRP basada en un clasificador tipo RNA y el algoritmo de contraste CTFF. Universidad del Valle. Recuperado de <https://bibliotecadigital.univalle.edu.co/handle/10893/15816>

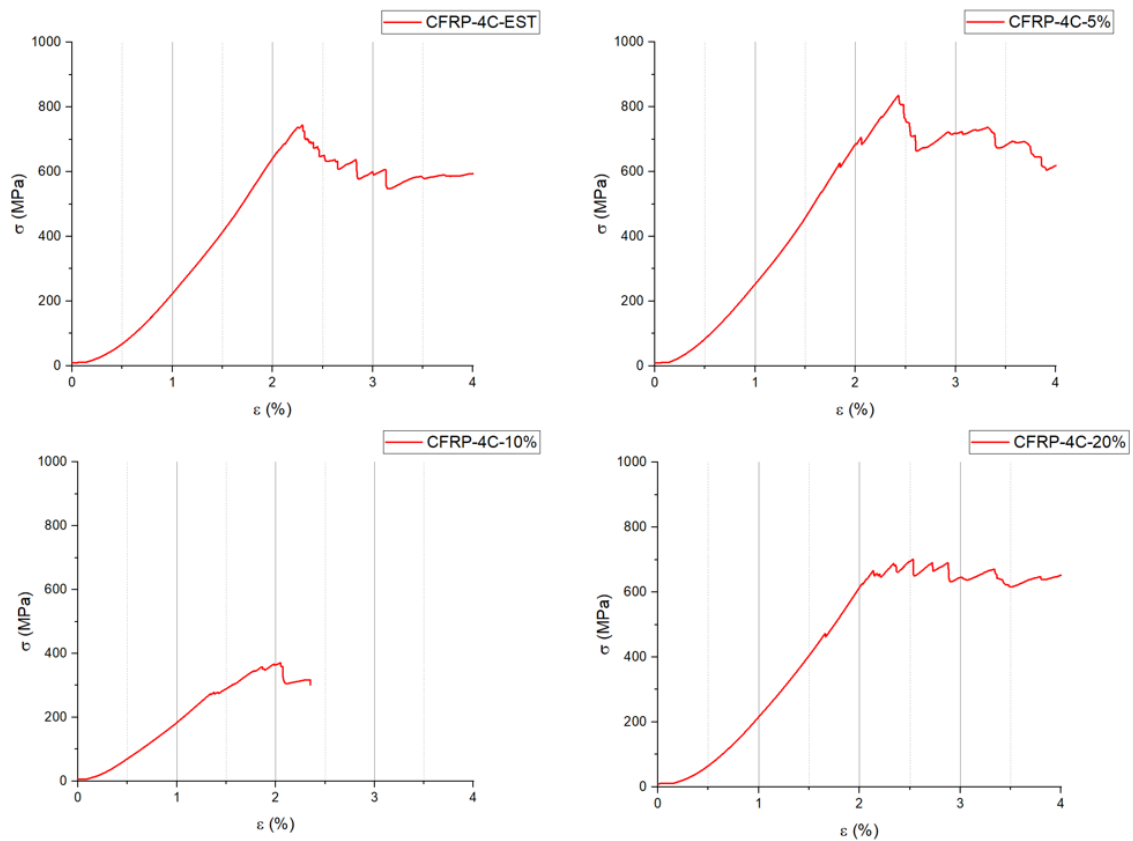
- [58] Pachés Moreno, J. V. (2021). Modelado del fallo por delaminación bajo cargas de compresión en laminados CFRP mediante elementos finitos cohesivos. Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/174536>
- [59] González-Cantero, J.M., Graciani, E., López-Romano, B., & París, F. (2018). Competing mechanisms in the unfolding failure in composite laminates. *Composites Science and Technology*, 156. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.12.022>
- [60] Xu, Y., Dai, S., Bi, L., Jiang, J., Zhang, H., & Chen, Y. (2022). Catalyst-free self-healing bio-based vitrimer for a recyclable, reprocessible, and self-adhered carbon fiber reinforced composite. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132518. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132518>
- [61] Ponyrko, S.; Donato, R.; Matějka, L. (2016). Tailored high performance shape memory epoxy-silica nanocomposites. *Structure design. Polym. Chem.* 7, 560–572.
- [62] Kim, Y., Choi, C., Kumar, S. K. S., Kim, C.-G., Kim, S.-W., & Lim, J. H. (2017). Thermo-gravimetric analysis method to determine the fiber volume fraction for PAN-based CFRP considering oxidation of carbon fiber and matrix. *Composites: Part A*, 102, 40-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.024>.
- [63] Wang, Y., Jin, B., Ye, D., & Liu, Z. (2022). Fully recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based epoxy vitrimers. *European Polymer Journal*, 162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110927>.
- [64] Azcune, I., Huegun, A., Ruiz de Luzuriaga, A., Saiz, E., & Rekondo, A. (2021). The effect of matrix on shape properties of aromatic disulfide based epoxy vitrimers. *European Polymer Journal*, 148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110362>
- [65] Gómez, J. (2022). ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LA AUTORREPARACIÓN DE POLÍMEROS NANORREFORZADOS BASADOS EN ENLACES DISULFURO Universidad Rey Juan Carlos.

## 7. Anexos

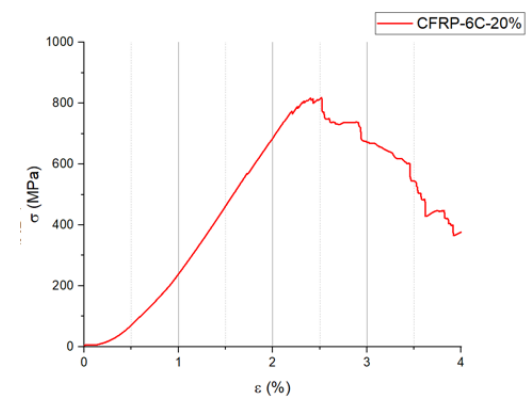
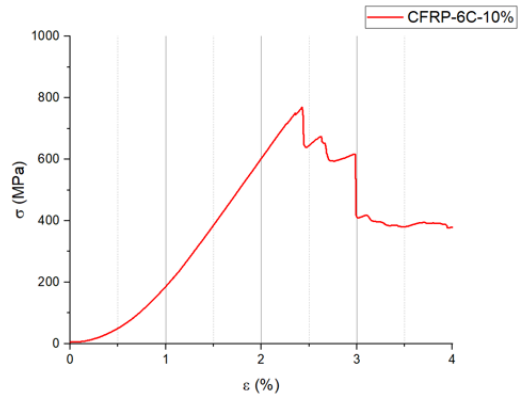
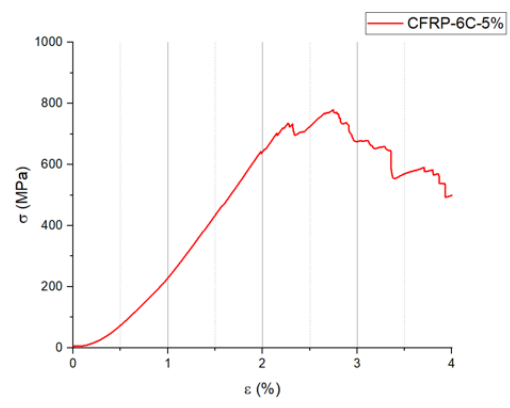
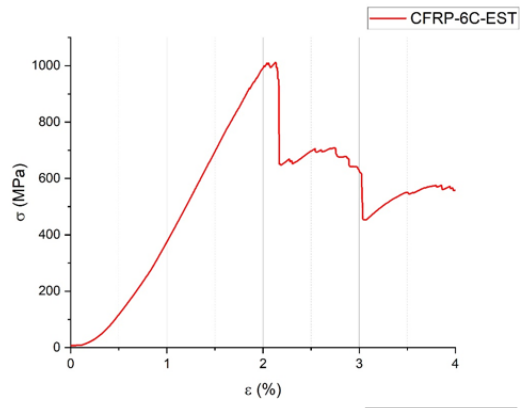
### 7.1. Curvas de flexión

A continuación, se muestran las pruebas a flexión para todas las condiciones CFRP ensayadas.

#### CFRP-4C



#### CFRP-6C



### CFRP-8C

