

Julio Vidal Navarro

Desarrollo e implementación de una metodología científica en el desarrollo y procesado de los materiales compuestos de origen vegetal con propiedades avanzadas

Director/es

Cuartero Salafranca, Jesús
Castell Muixi, Pere Vienc

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA
METODOLOGÍA CIENTÍFICA EN EL DESARROLLO
Y PROCESADO DE LOS MATERIALES
COMPUESTOS DE ORIGEN VEGETAL CON
PROPIEDADES AVANZADAS

Autor

Julio Vidal Navarro

Director/es

Cuartero Salafranca, Jesús
Castell Muixi, Pere Vienc

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Mecánica

2024



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Desarrollo e implementación de una metodología científica en el desarrollo y procesado de los materiales compuestos de origen vegetal con propiedades avanzadas

Autor: Julio Vidal Navarro 

Directores: Dr. Pere Castell Muixí  y

Dr. Jesús Cuartero Salafranca 

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Programa de Doctorado Ingeniería Mecánica

2024

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan
<http://zaguan.unizar.es>

GRACIAS...

Gracias a Pere y a Jesús por todos sus conocimientos y paciencia. Gracias por haber estado ahí a lo largo de todos estos años, indicándome el camino y ayudándome a ir paso a paso hacia el objetivo. Gracias por todo lo que me habéis enseñado y por seguir conmigo pese a todos los obstáculos que se han puesto en el camino. Gracias por hacer siempre un hueco para mí en vuestras agendas y además hacerlo siempre con una sonrisa y alegría. Muchas gracias por las experiencias compartidas y por haberme llevado de la mano durante todos estos años.

Gracias a mis padres, Víctor y María del Mar, y a mi hermano, Víctor, por estar siempre ahí para mí y ser mi pilar cuando todo se tambalea. Gracias por motivarme siempre para seguir hacia delante y no rendirme por muy dura y cuesta arriba que se ponga la situación. Muchas gracias a Lucía y Ana por venir a formar parte de este pilar y dedicarme siempre una enorme sonrisa que me anima a seguir hacia adelante. Muchas gracias por ser vosotros y por ser mi guía y ayuda.

Gracias a toda mi familia, mis tías Yovana, Mari Carmen, Cris, Begoña y Marta, a mis tíos José Antonio, Raúl, Pedro y Javier, a mis primas y primos Lorena, Natalia, Sara, Iris, Alejandro, Miguel, Alejandro y Daniel. Muchas gracias a los peques de la familia por hacerme pensar en lo que de verdad importa, jugar y disfrutar del momento, gracias Olivia, Aimar, Flavio y al más peque de todos Guzmán. Muchas gracias a todos por estar todos estos años a mi lado. En especial gracias a mis abuelas, María y Concha, y a mis abuelos, Víctor y Julio, que desde siempre han tenido fe en mí y me han acompañado en mis enfados y berrinches a lo largo de todos años sin perder la fe en mí por un solo momento. Gracias por vuestro esfuerzo desde que era pequeño apoyándome en la banda y en el postpartido hasta el día hoy. Lo que soy hoy no sería posible sin vosotros y vuestro ejemplo.

Muchas gracias a mis amigos y amigas por apoyarme a lo largo de todo este tiempo. Porque sin vosotros para poder desconectar de todo, esto no habría sido posible. Muchas gracias a mis amigos del colegio por llegar a formar parte de mi familia y por todos los momentos y viajes compartidos, gracias porque ni la distancia ni ninguna situación nos separe. A mis amigos y compañeros de trabajo, gracias por esa ayuda en el gimnasio y en la tesis, sin vosotros y vuestro apoyo todo esto no sería hoy una realidad.

Y muchas gracias al equipo de personas maravillosas de Aitiip. Muchas gracias a los que me disteis la oportunidad de trabajar con vosotros y me animasteis a adentrarme en este mundo de la investigación. Muchas gracias a los que habéis estado conmigo mano a mano en las investigaciones y proyectos que me han llevado hasta este momento. Gracias a todos por vuestra ayuda en el día a día y por invitarme a adentrarme en el mundo de los materiales compuestos. Gracias por todo vuestro conocimiento, paciencia y apoyo a lo largo de toda esta etapa.

TESIS EN MODALIDAD POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES

La presente tesis doctoral titulada: Desarrollo e implementación de una metodología científica en el desarrollo y procesado de los materiales compuestos de origen vegetal con propiedades avanzadas, consiste en el reagrupamiento en la presente memoria de los trabajos de investigación publicados por el doctorando en medios científicos relevantes en el ámbito de conocimiento -Materiales compuestos poliméricos-. Los artículos que configuran la tesis doctoral han sido publicados con fecha posterior a la obtención del título de grado y máster, y no han sido utilizados en ninguna tesis anterior. Dichos artículos científicos se mencionan a continuación:

ARTICULO 1:

Julio Vidal, David Ponce, Antonio Miravete, Jesús Cuartero & Pere Castell (2021) Bio-binders for the improvement of the performance of natural fibers as reinforcements in composites to increase the sustainability in the transport sector, Mechanics of Advanced Materials and Structures, 28, Issue: 10, 1079-1087, [doi: 10.1080/15376494.2019.1633447](https://doi.org/10.1080/15376494.2019.1633447)

Impact Factor: 3.338 (2021); Q2

ARTICULO 2:

Vidal, J.; Ponce, D.; Mija, A.; Rymarczyk, M.; Castell, P. Sustainable Composites from Nature to Construction: Hemp and Linseed Reinforced Biocomposites Based on Bio-Based Epoxy Resins. Materials 2023, 16 (3), 1283. [doi:10.3390/ma16031283](https://doi.org/10.3390/ma16031283)

Impact Factor: 3.4 (2022); Q3

ARTICULO 3:

Vidal J, Hornero C, Garcia R, et al. Use of covalent dynamic networks as binders on epoxy-based carbon fiber composites: Effect on properties, processing, and recyclability. Polym Compos. 2023; Volume 44, Issue 11 : 7444-7456 [doi:10.1002/pc.27636](https://doi.org/10.1002/pc.27636)

Impact Factor: 5.2 (2022); Q1

ARTICULO 4:

Vidal, J.; Hornero, C.; De la Flor, S.; Vilanova, A.; Dieste, J.A.; Castell, P. Strategies towards Fully Recyclable Commercial Epoxy Resins: Diels–Alder Structures in Sustainable Composites. Polymers 2024, 16 (8), 1024. [doi:10.3390/polym16081024](https://doi.org/10.3390/polym16081024)

Impact Factor: 5.0 (2022); Q1

RESUMEN EJECUTIVO

Los materiales compuestos han sido unos de los pilares de la revolución en las actividades del transporte y la construcción en los últimos años, así como lo están haciendo en la actualidad en el sector de la energía. Gracias a los materiales compuestos poliméricos, se han conseguido fabricar vehículos más ligeros, manteniendo o incluso mejorando sus prestaciones, reduciendo tanto emisiones durante su fabricación como reduciendo el consumo durante su tiempo de vida, minimizando el impacto medioambiental de los diferentes métodos de transporte, una de las principales demandas del sector. Pero el potencial y las propiedades de los materiales compuestos, no se limitan a sus ventajas en términos de peso. Los materiales compuestos otorgan a las estructuras muy buenas prestaciones en términos de estabilidad química, resistencia térmica o incluso retardantes de llama, haciendo que estos materiales sean clave para la fabricación de vehículos y estructuras con requerimientos muy exigentes como pueden ser las aeronaves o los trenes.

Las bondades en términos de ligereza y prestaciones mecánicas ayudaron a que los materiales compuestos desplazaran a otros materiales con densidades superiores, metales, por su reducción en el consumo de combustible. El incesante incremento del uso de materiales plásticos y por lo tanto de los residuos generados. Ha hecho que no solo se tenga en cuenta la vida del componente, si no que ha introducido en la ecuación de desarrollo de materiales la sostenibilidad mediante dos nuevos elementos como son el origen y el fin de vida del material. En este sentido, los materiales compuestos poliméricos, tienen un gran camino por delante para conseguir estructuras completamente sostenibles. Es por este motivo que la investigación desarrollada en el marco de la tesis doctoral se centra en el desarrollo y validación de estrategias que permitan el desarrollo de materiales compuestos con un bajo impacto medioambiental y una rápida entrada en el mercado.

La identificación de las estrategias (Origen y fin de vida) para generar materiales compuestos con rápida aceptación del mercado, ha hecho posible trabajar en diferentes líneas de desarrollo. En el caso del origen de los materiales, demostrando su capacidad para sustituir y complementarse con los sistemas y refuerzos utilizados en la actualidad, dando materiales compuestos con contenidos finales de material biobasado superiores al 70% (matriz y refuerzo) para usos no

estructurales y superiores al 50% para usos estructurales en el sector de la automoción. Estos trabajos han demostrado como pese a que la inclusión de refuerzos o componentes biobasados tiene un impacto claro en las propiedades finales del sistema, mediante la utilización de otros componentes biobasados como las huminas (Subproducto de la industria del azúcar) es posible generar interfases o sistemas poliméricos que compitan con los actuales. Generando de esta forma nuevos materiales compuestos en los que se va incrementando el porcentaje de material de origen renovable, así como sus funcionalidades.

Por otro lado, la necesidad de trabajar en el fin de vida de los materiales que se están fabricando en la actualidad, ha llevado al desarrollo e implementación de un sistema dinámico que permita la separación de los componentes para su posterior evaluación, así como su reciclaje o reutilización en cada una de las pertinentes cadenas de valor. El control del entrecruzamiento de la resina mediante químicas dinámicas, y su interacción con el refuerzo, abren la puerta al control de las propiedades del sistema y al pretratamiento de los materiales una vez alcanzado su fin de vida, permitiendo de esta manera reciclar y/o reutilizar los componentes. El desarrollo de químicas dinámicas compatibles con sistemas comerciales permite la incorporación directa de las estrategias de reciclado en los materiales y abre la puerta a la generación de materiales reciclables en las estructuras desarrolladas hoy en día.

EXECUTIVE SUMMARY

Composite materials have revolutionized transportation and construction activities in recent years, and are currently doing so in the energy sector. Thanks to polymeric composite materials, it has been possible to manufacture lighter vehicles, thus reducing the environmental impact of different transportation methods. However, the potential and properties of composite materials are not limited to their advantages in terms of weight. Composite materials give structures very good performance in terms of chemical stability, thermal resistance or even flame retardancy, making these materials key to the manufacture of vehicles and structures with very demanding requirements such as aircraft or trains.

The advantages in terms of lightness and mechanical performance helped composite materials displace other materials with higher densities, metals, due to their reduction in fuel consumption. The incessant increase in the use of plastic materials and therefore the waste generated. It has meant that not only the life of the component is taken into account, but that sustainability has been introduced into the material development equation, through two new elements such as the origin and end of life of the material. In this sense, polymeric composite materials have a great way to go to achieve completely sustainable structures. It is for this reason that the research developed within the framework of the doctoral thesis focuses on the development and validation of strategies that allow the generation of composite materials with a low environmental impact and a rapid entry into the market.

The identification of strategies (Origin and end of life) to generate composite materials with rapid market acceptance has made it possible to work on different development lines. In the case of the origin of the materials, demonstrating their ability to replace and complement the systems and reinforcements used today, giving composite materials with final bio-based material contents of over 70% (matrix and reinforcement) for non-structural uses and over 50% for structural uses in the automotive sector. These works have shown that despite the fact that the inclusion of bio-based reinforcements or components has a clear impact on the final properties of the system. Through the use of other bio-based components such as

humins (Sugar industry subproduct), it is possible to generate interfaces or polymeric systems that compete with current ones. In this way, new composite materials are generated in which the percentage of renewable material of origin, as well as its functionalities, is increasing.

On the other hand, the need to work on the end of life of the materials that are currently being manufactured has led to the development and implementation of a dynamic system that allows the separation of the components for their subsequent evaluation, as well as their recycling or reuse in each of the relevant value chains. Controlling the crosslinking of the resin using dynamic chemistries, and its interaction with the reinforcement, opens the door to controlling the properties of the system and the pretreatment of the materials once they have reached their end of life, thus allowing the recycling and/or reuse of the components. The development of dynamic chemistries compatible with commercial systems allows the direct incorporation of recycling strategies into the materials and opens the door to the generation of recyclable materials in the structures developed today.

INDICE

TESIS EN MODALIDAD POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES.....	5
ARTICULO 1:	5
ARTICULO 2:	5
ARTICULO 3:	6
ARTICULO 4:	6
RESUMEN EJECUTIVO	7
EXECUTIVE SUMMARY	9
INDICE	11
INDICE DE FIGURAS	13
1. Capítulo 1. Motivación y objetivos	16
1.1 MOTIVACIÓN	17
1.2 OBJETIVO	20
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. Capítulo 2. Introducción y metodología de trabajo	22
2.1 INTRODUCCIÓN (Y ESTADO DEL ARTE)	24
2.1.1 LA HISTORIA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	24
2.1.2 MATERIALES COMPUESTOS Y MATERIALES PLÁSTICOS	32
2.1.3 MATRICES POLIMÉRICAS TERMOESTABLES	37
2.1.4 TIPOS DE REFUERZOS	41
2.1.5 PROCESOS DE FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	48
2.1.6 FIN DE VIDA	55
2.1.7 SOLUCIÓN: PLAN DE ACCIÓN HACIA UNA ECONOMÍA CIRCULAR	71
2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS	81
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	83

2.3.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS	83
2.3.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS.....	90
2.3.3	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO	92
2.4	METODOLOGÍA.....	97
2.4.1	ADAPTACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS PARA EL USO DE FIBRAS NATURALES MEDIANTE EL USO DE COMPONENTES DE ORIGEN VEGETAL	98
2.4.2	USO DE ADUCTOS DIELS-ALDER DE ORIGEN VEGETAL PARA LA RECICLABILIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	100
3.	Capítulo 3. Resultados y trabajos realizados	101
3.1	JUSTIFICACIÓN DE LA UNIDAD TEMÁTICA & PRESENTACIÓN DE LOS TRABAJO.....	102
3.1.1	HILO CONDUCTOR DE LA INVESTIGACIÓN	102
3.1.2	ARTÍCULOS PUBLICADOS	107
3.1.3	RESUMEN PUBLICACIONES E INDICADORES DE CALIDAD	172
3.2	OTROS TRABAJOS DE INTERÉS.....	173
3.2.1	POSTERS Y CONFERENCIAS	173
3.2.2	OTROS ARTÍCULOS	174
3.2.3	PROYECTOS DE I+D+i.....	175
4.	Capítulo 4. Conclusiones y aportaciones originales	183
4.1	CONCLUSIONES.....	184
4.2	APORTACIONES ORIGINALES / INNOVACIONES TÉCNICO-CIENTÍFICAS.....	187
4.3	LINEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS.....	188
5.	Anexo: Justificación del compendio de publicaciones	189

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Clasificación de las épocas de la prehistoria y la historia e influencia de los materiales en su definición temporal y su nombre.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2. Metales y aleaciones metálicas. Generada con Canvas.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3. El adobe como material de construcción utilizado en el pasado. Generadas con Canvas.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4. Izq. Utilización y prospecto de uso de materiales en aeronaves militares; Dch. Aplicación de materiales compuestos en los diferentes tipos de aeronaves civiles y militares.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 5. Izq. Parque eólico de molinos off-shore; Dch. Puente de material compuesto fabricado por Acciona en Madrid.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 6. Demanda de fibras de carbono y materiales compuestos con fibra de carbono a nivel mundial.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 7. Izq. Producción de film termoplástico mediante procesos de extrusión soplado; Dch. Producción de piezas termoplásticas mediante procesos de inyección.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 8. Izq. Estructura de los materiales poliméricos termoplásticos. Dch. Estructura de los materiales termoestables.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 8. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento de un material termoestable. A) Monómeros sin reaccionar; B) Formación de pequeñas ramas moleculares; C) Punto de gel: Un camino de enlaces covalentes existe en la muestra; D) El curado, polímero entrecruzado con algunas moléculas aun sin reaccionar.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 8. Representación de diferentes estructuras termoestables. De izquierda a derecha: Epoxi, Ester de cianato y Bis maleimida</i>	<i>38</i>
<i>Figura 9. Tipos de refuerzos que se pueden encontrar en los materiales compuestos</i>	<i>43</i>
<i>Figura 10. Tipos de tejidos bidireccionales encontrados en las telas de material de refuerzo continuo.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 11. Esquema de un proceso de infusión de resinas líquidas para la fabricación de materiales compuestos.</i>	<i>50</i>

<i>Figura 12. Esquema de un proceso de pultrusión de materiales compuestos.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 13. Proceso de fabricación y uso de preimpregnados para dar lugar a materiales compuestos.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 14. Clasificación de los procesos de reciclado térmico, dependiendo del flujo de aire presente durante la degradación del polímero.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 15. Comparación esquemática entre un termoestable estándar y un termoestable con capacidades dinámicas.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 15. Esquema de la reacción de Diels-Alder que se lleva a cabo para la formación de un ciclohexeno, utilizando como dieno un ciclo. Sistema disociativo.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 16. Representación de cómo llevar a cabo el proceso de reciclado de materiales compuestos mediante la sinergia de procesos mecánicos, químicos y enzimáticos.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 17. Proceso de fabricación de la DGEBA, a partir de bisphenol-A.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 18. Esquema de los desarrollos que se están llevando a cabo para alcanzar la sostenibilidad de los materiales compuestos, desde el desarrollo de materiales, desde su origen y sus estrategias de reciclado.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 19. Puntos en los que se ha trabajado en la tesis doctoral para proponer estrategias de desarrollo de materiales compuestos.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 20. Esquema de los temas trabajados en el artículo 1 para la sostenibilidad de los materiales compuestos</i>	<i>108</i>
<i>Figura 21. Esquema de los temas trabajados en el artículo 2 para la sostenibilidad de los materiales compuestos</i>	<i>120</i>
<i>Figura 22. Esquema de los temas trabajados en el artículo 3 para la sostenibilidad de los materiales compuestos</i>	<i>139</i>
<i>Figura 23. Esquema de los temas trabajados en el artículo 4 para la sostenibilidad de los materiales compuestos</i>	<i>154</i>
<i>Figura 24. Poster presentado en el congreso BIOPOL2019.....</i>	<i>173</i>
<i>Figura 25. De izquierda a derecha. Placa para transporte, logo del proyecto, placa grande y pequeña para construcción</i>	<i>176</i>
<i>Figura 26. Logo del proyecto</i>	<i>176</i>

Figura 27. Demostradores de fibra de lino y fibras de PLA del respaldo de los asientos traseros de un Lancia Ypsilon, logo del proyecto.....	177
<i>Figura 28. De izquierda a derecha. Pellets de PA-6 irradiados (100 KGy, 300 KGy y 500 KGy), logo del proyecto, probetas de tracción y flexión irradiadas a 300 KGy.</i>	178
<i>Figura 29. Esquema y logo del proyecto.....</i>	178
<i>Figura 30. Logo del proyecto.</i>	179
<i>Figura 31. Logo del proyecto.</i>	179
Figura 32. De izquierda a derecha. Piezas realizadas mediante inyección de PEAK reciclado, logo del proyecto, Clip desarrollado por el proyecto.	180
Figura 33. De izquierda a derecha. Piezas realizadas mediante inyección de PEAK reciclado, logo del proyecto, Clip desarrollado por el proyecto.	180
Figura 34. Logo del proyecto y bandeja de material bio basado desarrollado en el proyecto.	181
Figura 35. Esquema y logo del proyecto	181

1. Capítulo 1. Motivación y objetivos

Resumen: En este capítulo se describe el punto de partida del doctorando en el desarrollo de su tesis. Describiendo sus motivaciones y objetivos para el desarrollo de una tesis doctoral centrada en el ámbito de los materiales y la sostenibilidad. Con la intención de que el desarrollo y la investigación realizada de lugar a avances en el campo de los materiales compuestos que permitan avanzar en la sostenibilidad presente y futura.

1.1 MOTIVACIÓN

Los materiales compuestos se llevan utilizando desde la antigüedad. No obstante, los materiales compuestos poliméricos han sufrido en este último siglo un crecimiento exponencial gracias a sus propiedades y su aplicación en diversas industrias. Entre estos materiales, los materiales termoestables, han sido de los materiales que más han tardado en explotar su potencial, y en demostrar su capacidad de proveer soluciones en sectores industriales con requerimientos muy exigentes.

Los materiales compuestos de matriz polimérica termoestable que se han ido desarrollando y aplicando a escala industrial a lo largo de estas últimas décadas, han comenzado a llegar a su fin de vida, mientras se sigue ampliando el número de sectores y productos en los que son convenientes y en los cuales se puede explotar su potencial al completo.

Este aumento de la generación de materiales compuestos, junto con el problema observado en la gestión y falta de tecnologías de tratamiento para aquellos que están llegando a su fin de vida, son la principal motivación de esta tesis. La actual forma de gestión de los estos materiales muestra deficiencias, como su incapacidad de mantener el valor de los materiales, la imposibilidad de tratarlos de forma adecuada y la imposibilidad de prolongar su vida útil.

Estas flaquezas vienen dadas por el tipo de economía predominante desde hace más de un siglo, una economía de carácter lineal, en la que los materiales y componentes son utilizados y después rápidamente sustituidos por otros que han sido desarrollados y producidos propiamente para esa sustitución. Este tipo de economía, requiere un consumo continuado de recursos, generando además una gran cantidad de subproductos y residuos que deben ser tratados de forma adecuada. Este modelo lineal presenta varias carencias, como son la necesidad de consumir de forma continuada recursos no renovables, que en el caso de los materiales compuestos y su falta de reciclabilidad genera un volumen muy grande de residuos que no pueden ser gestionados de forma eficiente. Estas características generarán en cuestión de pocos años un problema de grandes dimensiones logísticas y medioambientales, que necesita ser abordado tanto por la comunidad

científica como por todos los sectores industriales donde los materiales compuestos están tomando un papel estratégico.

En el estudio realizado dentro del marco de la tesis doctoral, se plantean estrategias que permitan la integración de los materiales compuestos dentro de una economía circular. Para ello el doctorando, ha realizado diferentes investigaciones, que ayudaran a trazar y demostrar el potencial de las diferentes líneas de desarrollo que puedan permitir la incorporación de estos materiales en una economía circular, así como la aplicación en este campo del concepto de ecodiseño.

Aunque no es posible abordar todas las diferentes estrategias aplicables para el reciclaje y reducción del impacto medio ambiental en el campo de los materiales compuestos en una sola investigación. La tesis se ha centrado en dos grandes estrategias que se pueden utilizar para reducir el impacto medio ambiental de los materiales compuestos de forma más relevante.

El primer punto y estrategia, está enfocado en el origen y sostenibilidad de los recursos utilizados para desarrollar los distintos componentes de los materiales compuestos. Generalmente, los materiales utilizados son obtenidos a partir de recursos fósiles, no renovables, y una estrategia es sustituir los materiales convencionales por aquellos materiales de origen biobasado, totalmente renovable. Reduciendo así el impacto medioambiental y acercando la economía circular a los materiales compuestos, mediante la sustitución de los componentes utilizados. Para finalmente, demostrar no solo las propiedades de los materiales conseguidos, sino también su fabricación y aplicaciones. Otorgando nuevos puntos de vista y utilidades a los diferentes productos sostenibles desarrollados.

Por el otro lado, abriendo la puerta a nuevas investigaciones que permitan el desarrollo de estructuras poliméricas sostenibles en el mundo de los materiales compuestos, desde el diseño, hasta su aplicación final. En este sentido, las investigaciones han ido de la mano de las nuevas tendencias demandadas por la industria y la sociedad, utilizando materiales de fuentes sostenibles para dar lugar a materiales compuestos reciclables y separables. Para ello, la herramienta utilizada es el ecodiseño de los materiales compuestos, mediante la integración de soluciones basadas en tecnología de redes covalentes adaptables. Demostrando las

singularidades de las mismas y sus potenciales aplicaciones en sistemas comerciales.

La combinación de estas estrategias desarrolladas, pretende ser un punto de partida, que, de fuerza al desarrollo de soluciones sostenibles en el marco de los materiales compuestos, así como herramientas de trabajo para la preparación de las futuras generaciones de materiales compuestos.

1.2 OBJETIVO

El objetivo de esta investigación es proveer herramientas y conocimientos para implementar diferentes estrategias dentro de los materiales compuestos para lograr una economía circular.

Además, en el marco de la investigación se ha demostrado el potencial de estas innovaciones mediante la implementación de estas propuestas en diferentes sectores. Permitiendo de esta manera, que tanto las estrategias de reciclaje, como las de definición de nuevos materiales sostenibles, alcancen a los sectores industriales implicados en su fabricación, uso, reciclaje y valorización de materiales.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para conseguir el objetivo de implantar estas ideas y metodologías de trabajo, dentro de los diferentes sectores y que estos abran la puerta a desarrollos más sostenibles mediante el uso de herramientas de trabajo como el ecodiseño. Se han planteado diferentes objetivos específicos:

- 1- Desarrollo de resinas epoxi biobasadas como fuente de matriz polimérica y su demostración en materiales compuestos sostenibles 100% biobasados
- 2- Uso de subproductos de procesos en biorefinerías -huminas- como puente entre las resinas y las fibras vegetales para la validación industrial de materiales compuestos con hasta un 50% de contenido biobasado
- 3- Desarrollo y estudio de aplicaciones en las que las huminas puedan dar un mayor valor añadido al material compuesto.
- 4- Generación de nuevas estrategias de reciclado de los materiales compuestos mediante la preparación de grupos dinámicos adaptados a las resinas epoxi. Consiguiendo la síntesis de la química dinámica, así como su completa incorporación en la estructura termoestable.
- 5- Demostración de la funcionalidad y funcionamiento de los aductos de Diels-Alder, demostrando la capacidad de la molécula para dar lugar a una reacción reversible, dentro del sistema termoestable y como parte de la interfase fibra-resina. Que permita su incorporación en sistemas

termoestables utilizados en sectores como la construcción y el transporte (naval).

- 6- Evaluación y desarrollo de estrategias de incorporación de aductos Diels-Alder en la matriz termoestable y su impacto en las propiedades del sistema. Para dar lugar a una resina termoestable con propiedades similares y capacidades de reciclabilidad.
- 7- Combinación de estrategias desarrolladas (aumento del contenido de biobasado y capacidad de reciclabilidad) para cumplir con los requerimientos del mercado.

2. Capítulo 2. Introducción y metodología de trabajo

Resumen: En este capítulo se describe como los materiales han ido evolucionando con la actividad humana a lo largo de los años, la combinación de estos materiales ha dado lugar a los materiales compuestos. En el caso de los materiales compuestos poliméricos, estos han mostrado un gran potencial para ser utilizados en sectores como la construcción y el transporte, debido a su estabilidad térmica, química y su relación propiedades mecánicas/masa. A lo largo de este capítulo se trata la evolución de los materiales compuestos poliméricos, así como las posibilidades de origen del refuerzo y la matriz para dar lugar a un material que pueda cubrir todas las necesidades necesarias. Además, se tratan los conceptos del ecodiseño, mediante la presentación de nuevas fuentes renovables de materiales y las estrategias de reciclabilidad que se pueden encontrar ahora mismo en investigación y en procesos industriales, para conseguir una economía sostenible en el campo de los materiales compuestos. Finalmente, este capítulo, trata puntos de colaboración y futuras líneas de investigación que pueden ayudar a un desarrollo más rápido de los materiales compuestos.

A lo largo de las diferentes investigaciones asociadas a la tesis doctoral, se han estado preparando muestras de diferentes naturalezas y con diversos objetivos. Es por este motivo que en este capítulo se describen las preparaciones de muestra, así como las bases de las técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de la investigación, gracias a las cuales ha sido posible obtener las conclusiones del trabajo realizado y del efecto que cada uno de los componentes introducidos o substituidos tiene en la estructura del material compuesto.

Los equipos y técnicas de caracterización utilizados a lo largo de la tesis se han enfocado al estudio de la sustitución de los materiales de origen fósil por alternativas de origen vegetal o renovable y para el estudio del efecto de la

introducción de químicas dinámicas, que facilitan el reciclaje de estructuras termoestables. De esta manera las técnicas de caracterización se han categorizado dependiendo del tipo de muestra utilizada: refuerzo, matriz o material compuesto. Aunque cabe destacar que en algunos casos se han utilizado diferentes tipos de muestra para la misma las técnicas de caracterización.

Además, en este capítulo se resumen las metodologías de trabajo realizadas en el transcurso de la tesis, así como las estrategias seguidas para la demostración de la capacidad de los materiales para ser utilizados con diferentes funcionalidades. Estas deducciones y trabajos realizados se enfocan en cada uno de los dos pilares de sostenibilidad definidos y trabajados durante la tesis: Uso de materiales más sostenibles e incorporación de capacidades de reciclado.

2.1 INTRODUCCIÓN (Y ESTADO DEL ARTE)

2.1.1 LA HISTORIA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

A lo largo de la historia, la especie humana ha ido pasando por diferentes etapas evolutivas. Esta historia ha estado marcada por las herramientas que se han ido desarrollando a lo largo del tiempo, así como de los diferentes materiales y componentes de los que se ha servido la humanidad para desarrollar actividades del día a día. Tal es el impacto de los materiales que se utilizan, que incluso la propia historia de la humanidad es descrita y conocida en base a los materiales que se utilizaron; La edad de piedra o la edad de bronce son claros ejemplos de cómo los materiales están perfectamente vinculados a nuestra vida diaria y como el desarrollo de nuevos materiales implica grandes cambios en nuestra vida y nuestra capacidad de evolucionar. Llegando a ser hoy en día eventos que nos marcan los diferentes pasos que se han dado a lo largo de los tiempos.

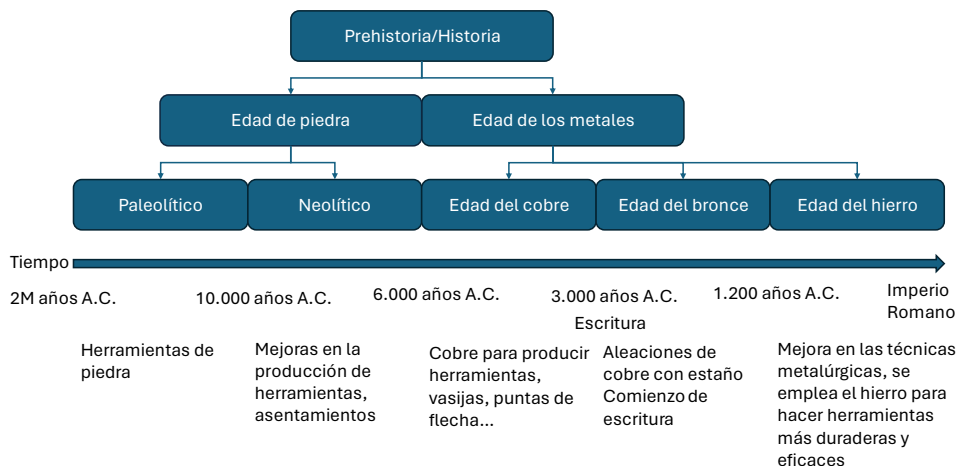


Figura 1. Clasificación de las épocas de la prehistoria y la historia e influencia de los materiales en su definición temporal y su nombre

Las herramientas y productos fabricados han ido avanzando, mejorando las vidas de las personas y permitiéndonos desarrollar actividades cada vez más sofisticadas y específicas que solo pueden avanzar mediante el desarrollo de nuevos materiales.

Antiguamente, el ser humano estaba limitado a utilizar los materiales que estaban disponibles en su entorno y que utilizaba después de adaptarlos a sus necesidades o aplicaciones (herramientas para transporte, para cultivar, para cazar, etc...), por lo que la capacidad de desarrollo estaba directamente vinculada a los materiales del entorno. Pese a que en la naturaleza existen una gran variedad de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. La necesidad del ser humano por avanzar y desarrollar nuevas actividades le forzó a encontrar unos materiales con unos requerimientos específicos, para cubrir unas necesidades concretas. Esta situación ha dado lugar desde la prehistoria a la mezcla de diferentes materiales. Gracias a la combinación de materiales ha sido posible satisfacer necesidades que de otra manera habrían sido imposibles de satisfacer. La combinación de materiales lleva dándose desde hace milenios, el primer y más claro ejemplo de este caso es el bronce. Este metal normalmente asociado con el deporte y la entrega de medallas a los deportistas que quedan en tercera posición es una aleación entre cobre y estaño. Al igual que el bronce, en el campo de los materiales metálicos es posible encontrar una gran librería de materiales que se realizan mediante la mezcla de varios componentes, como es el caso del latón y del acero.



Figura 2. Metales y aleaciones metálicas. Generada con Canvas

En el campo de los materiales metálicos, es posible encontrar una gran variedad de combinaciones de metales y ratios en los que se incorporan los mismos para dar lugar a diferentes aleaciones. Pero las aleaciones metálicas no han sido las únicas combinaciones de materiales que se han utilizado de manera constante para incrementar las propiedades hasta un nivel desconocido hasta el momento, y así dar soluciones a nuevas necesidades.

Uno de los momentos más interesantes en la historia de los materiales se dio ya hace más de 9,000 años, cuando los egipcios comenzaron a realizar mezclas de barro, lodos del Nilo, con paja, dando lugar al adobe. El adobe era moldeado y utilizado en construcciones como casas, tumbas, fortalezas e incluso templos o pirámides. [1] Estos materiales que mezclaban varios componentes son considerados los primeros materiales compuestos.

Dicha consideración viene del hecho de que un material compuesto proviene de la unión de matriz y refuerzo. En el caso de los egipcios o de los diferentes pueblos que utilizaron este material para la creación de edificios, la matriz es el lodo o barro que se podía encontrar en las orillas de los ríos, como el Nilo, y que unido a un refuerzo natural como son las espigas del trigo o arena, siendo estos dos, los materiales inertes que refuerzan la matriz de barro.



Figura 3. El adobe como material de construcción utilizado en el pasado. Generadas con Canvas

¹ The History of Composite Materials, From Brick to Bakelite to Biomimetic Hybrids; Available online: History of Com-posite Materials: From 7000 BCE to Today [Video] (autodesk.com) (accessed on 10/03/2021)

Hoy en día sigue siendo posible encontrar soluciones de adobe en algunas partes del mundo. Este afán de las diferentes culturas en incorporar un material como este en sus construcciones se debe principalmente a dos puntos. En primer lugar, la capacidad de prepararlo utilizando como refuerzo las fibras naturales presentes en cada uno de los entornos. Lo que hacía que en cada sitio se pudiera obtener el material sin dificultades, y, por otro lado, las propiedades y capacidades del mismo, para ser moldeado, y para resistir las inclemencias del tiempo (sostenibilidad y prestaciones).

Las propiedades de un material compuesto, al igual que las del adobe y de las aleaciones de metales, se deben a que el material resultante de la combinación de los diversos componentes tiene unas propiedades superiores o que no se pueden alcanzar por el uso de los componentes por separado.

Desde la utilización de materiales como el adobe, podemos decir que los materiales y los materiales compuestos con ellos, han dado un salto exponencial. [2] Con combinaciones muy ricas en refuerzo o matriz, dependiendo de la aplicación final en la que se vayan a utilizar y de las propiedades deseadas en cada uno de los casos. Demostrando de esta manera su capacidad de adaptación para cada uno de los entornos en los que se necesitan y su capacidad continua de mejora y optimización para con las necesidades del futuro. [3]

Pese a que los materiales compuestos están presentes en casi todos los sectores industriales actuales. Hay ciertos sectores, en los que su aplicación es fundamental y es por ello por lo que estos sectores están liderando tanto el uso de los mismos como la investigación y el desarrollo de nuevas combinaciones de material, así como de nuevas fuentes. Entre los sectores que están liderando a los materiales

² The History of Composite Materials, from Brick to Bakelite to Biomimetic Hybrids. History of Composite Materials: From 7000 BCE to Today [Video]. Available online: [autodesk.com](https://www.autodesk.com) (accessed on 10/03/2021).

³ W. Beluch, Evolutionary identification and optimization of composite structures, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, vol. 14, no. 8, pp. 677–686, 2007. DOI: 10.1080/15376490701673250.

compuestos podemos encontrar el transporte [4-6], la construcción [7,8] y la energía. Todos ellos, sectores sin los cuales no podríamos imaginar nuestras vidas tal y como las conocemos ahora mismo, ni en términos de capacidad, ni de calidad de vida. Los materiales compuestos están presentes tanto en actividades básicas, como en productos de alta gama y tienen un gran papel en la sociedad, actividades industriales y lúdicas presentes y futuras. [9-11]

De hecho, los materiales compuestos han encontrado en sectores como el aeronáutico, [12] eólico, [13] naval [14] y aeroespacial [15] perfectos aliados para su uso y continua evolución. Estas actividades comerciales son las que están empujando actualmente a los materiales compuestos más allá de sus límites y permitiendo obtener propiedades inalcanzables o solo alcanzables por los metales.

⁴ Jagadeesh P, Puttegowda M, Oladijo OP. A comprehensive review on polymer composites in railway applications. *Polym Compos.* 2022;43:1238-1251. doi:10.1002/pc.26478

⁵ L. Miller, K. Soulliere, S. Sawyer-Beaulieu, S. Tseng, and E. Tam, Challenges and alternatives to plastics recycling in the automotive sector, *Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 5883–5902, 2014. DOI: 10.3390/ma7085883.

⁶ Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q.; de Marques, M.F.V.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Explorative Study on the Use of Curaua Reinforced Polypropylene Composites for the Automotive Industry. *Materials* 2019, 12, 4185.

⁷ Ali HT, Akrami R, Fotouhi S, et al. Fiber reinforced polymer composites in bridge industry. *Structure.* 2021;30:774-785. doi: 10.1016/j.istruc.2020.12.092

⁸ Korjenic, A.; Zach, J.; Hroudová, J. The Use of Insulating Materials Based on Natural Fibers in Combination with Plant Facades in Building Constructions. *Energy Build.* 2016, 116, 45–58.

⁹ Restrepo, S.M.V.; Arroyave, G.J.P.; Vásquez, D.H.G. Use of Vegetable Fibers in Polymer Matrix Composites: A Review with a View to Their Application in Designing New Products. *Inf. Téc.* 2016, 80, 77–86.

¹⁰ Andrew, J.J.; Dhakal, H.N. Sustainable biobased composites for advanced applications: Recent trends and future opportunities— A critical review. *Compos. Part C Open Access* 2022, 7, 100220.

¹¹ Muhammad A, Rahman MR, Baini R, Bakri MKB. *Advances in Sustainable Polymer Composites.* Elsevier; 2021:185-207.

¹² Setlak, L.; Kowalik, R.; Lusiak, T. Practical Use of Composite Materials Used in Military Aircraft. *Materials* 2021, 14, 4812. <https://doi.org/10.3390/ma14174812>

¹³ Office of Energy efficiency and renewable energy. (accessed on 29/03/2023). <https://www.energy.gov/eere/wind/articles/optimized-carbon-fiber-composites-wind-turbine-blade-design>

¹⁴ Chakraborty, B.C. Naval Applications of Structural Adhesives. In *Structural Adhesives*; Wiley, 2023; pp. 397–444

¹⁵ He Y, Suliga A, Brinkmeyer A, Schenk M, Hamerton I. Atomic oxygen degradation mechanisms of epoxy composites for space applications. *Polym Degrad Stab.* 2019;166:108-120. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.026

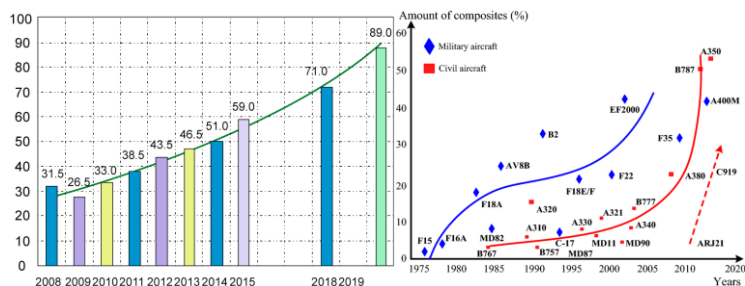


Figura 4. Izq. Utilización y prospecto de uso de materiales en aeronaves militares [12]; Dch. Aplicación de materiales compuestos en los diferentes tipos de aeronaves civiles y militares. [16]

Tanto ha sido así que actualmente es posible encontrar aeronaves militares con hasta un 70% de material compuesto en su estructura y aviones comerciales que pueden contar con hasta un 50% de material compuesto como en el caso del Airbus A350 y el Boeing B787, como se puede ver en la Figura 4. Con estos datos y la capacidad de los materiales compuestos de mejorar sus propiedades en base a la incorporación de nuevos componentes en su estructura, es fácil entender el motivo del incremento que se están sufriendo estos materiales en el mercado. [17]

Aunque en sectores como el aeronáutico o el eólico, estos materiales están perfectamente implantados. Hay otros sectores que ven en ellos la forma de avanzar o de adaptarse a las circunstancias futuras. Un ejemplo es el sector de la automoción [6,18,19] que está viendo la necesidad de aligerar los coches, para dar lugar a una movilidad más sostenible movida por H₂ o por electricidad. [20]

¹⁶ Zhang, L., Wang, X., Pei, J. et al. Review of automated fibre placement and its prospects for advanced composites. J Mater Sci 55, 7121–7155 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04090-7>

¹⁷ Polymers Market Size To Hit Around USD 1,207.11 Billion By 2032 (precedenceresearch.com) (accessed on 26/09/2023)

¹⁸ Ferreira F, Pinheiro I, de Souza S, Mei L, Lona L. Polymer composites reinforced with natural fibers and nanocellulose in the automotive industry: A short review. J Compos Sci. 2019;3: 51. doi:10.3390/jcs3020051

¹⁹ Sun Q, Zhou G, Meng Z, Jain M, Su X. An integrated computational materials engineering framework to analyze the failure behaviors of carbon fiber reinforced polymer composites for lightweight vehicle applications. Compos Sci Technol. 2021;202: 108560. doi:10.1016/j.compscitech.2020.108560

²⁰ Pervaiz, M.; Panthapulakkal, S.; KC, B.; Sain, M.; Tjong, J. Emerging Trends in Automotive Lightweighting through Novel Composite Materials. Mater. Sci. Appl. 2016, 7, 26–38.



Figura 5. Izq. Parque eólico de molinos off-shore. [21]; Dch. Puente de material compuesto fabricado por Acciona en Madrid. [22]

En el caso de la construcción los materiales compuestos están encontrando una gran acogida en ambientes agresivos, como pueden ser los ambientes marinos, en los cuales los materiales metálicos sufren debido a efectos químicos como la corrosión. Gracias a la naturaleza de estabilidad química de los materiales compuestos, estos aguantan perfectamente en estos ambientes. El uso de los materiales compuestos en el sector de la construcción no solo se puede ver en partes estructurales, sino también en decoraciones o en aislantes acústicos y térmicos. [23-25]

²¹ https://revista-anales.icaei.es/web/n_15/seccion_7.html (accessed on 30/03/2024)

²² https://www.sostenibilidad.com/construccion-y-urbanismo/materiales-construccion-no-contaminantes/?_adin=02021864894 (accessed on 30/03/2024)

²³ Thermal Conductivity Coefficients for Insulation Materials, Aluminium, Asphalt Brass, Copper, Steel, Gases and More. Available online: https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html (accessed on 28/09/2020).

²⁴ Zhang, K.; Wang, F.; Liang, W.; Wang, Z.; Duan, Z.; Yang, B. Thermal and Mechanical Properties of Bamboo Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Polymers* 2018, 8, 608

²⁵ Oushabi, A.; Sair, S.; Abboud, Y.; Tanane, O.; el Bouari, A. Natural Thermal-Insulation Materials Composed of Renewable Resources: Characterization of Local Date Palm Fibers (LDPF). *J. Mater. Environ. Sci.* 2015, 6, 3395–3402.

La variabilidad y la capacidad de fabricar diferentes materiales compuestos, hace de esta familia de materiales una magnifica opción para su uso en aplicaciones, con diversas necesidades [26] como son aplicaciones de alto impacto. [27]



Figura 6. Demanda de fibras de carbono y materiales compuestos con fibra de carbono a nivel mundial. [28]

²⁶ Plastics the facts 2022 (PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf (plasticseurope.org)) (accessed on 30/11/2023)

²⁷ Nurazzi, N.M.; Asyraf, M.R.M.; Khalina, A.; Abdullah, N.; Aisyah, H.A.; Rafiqah, S.A.; Sabaruddin, F.A.; Kamarudin, S.H.; Norrrahim, M.N.F.; Ilyas, R.A.; et al. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite for Bullet Proof and Ballistic Applications. *Polymers* 2021, 13, 646, doi:10.3390/polym13040646.

²⁸ Alshammari, B.A.; Alsuhaybani, M.S.; Almushaikeh, A.M.; Alotaibi, B.M.; Alenad, A.M.; Alqahtani, N.B.; Alharbi, A.G. Comprehensive Review of the Properties and Modifications of Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. *Polymers* 2021, 13, 2474. <https://doi.org/10.3390/polym13152474>

2.1.2 MATERIALES COMPUESTOS Y MATERIALES PLÁSTICOS

Desde la generación de los materiales poliméricos, estos han ido ampliando su rango de acción y propiedades. En este sentido, los materiales compuestos han sido un paso natural en la evolución y el uso de los materiales poliméricos. Dando gracias a ellos una solución para cubrir demandas de propiedades imposible de cualquier otra manera, como es el caso de las propiedades retardantes de llama, para las cuales se refuerzan las matrices con ciertos aditivos que otorgan al material con propiedades ignífugas. [29,30]

Los polímeros son cadenas de carbono que repiten de manera recurrente una estructura, monómeros. Todas estas uniones químicas que se dan entre los diferentes monómeros o incluso entre los átomos que forman un monómero, tienen la misma naturaleza química, son enlaces covalentes. Los materiales poliméricos o comúnmente llamados plásticos, muestran una gran diversidad de naturalezas y propiedades, debiéndose todas ellas a la variación que se da entre los diferentes monómeros y las interacciones entre los mismos.

Dependiendo de la estructura global que forman las diferentes cadenas poliméricas, y de las interacciones que se dan entre las mismas, es posible encontrar diferentes naturalezas poliméricas y por lo tanto diferentes naturalezas de materiales compuestos.

La clasificación de los materiales poliméricos se hace de forma habitual en dos grupos completamente diferenciados como son los materiales termoplásticos; en los que las cadenas son capaces de moverse dando lugar a un estado fluido, y los termoestables; en los que el entrecruzamiento es muy superior impidiendo el desplazamiento de las cadenas poliméricas y por lo tanto, la imposibilidad de dar

²⁹ Dowbysz, A.; Samsonowicz, M.; Kukfisz, B. Recent Advances in Bio-Based Additive Flame Retardants for Thermosetting Resins. *Int J Environ Res Public Health* 2022, 19, 4828, doi:10.3390/ijerph19084828.

³⁰ Bornosuz, N. V.; Gorbunova, I.Yu.; Kireev, V. V.; Bilichenko, Y. V.; Chursova, L. V.; Svistunov, Y.S.; Onuchin, D. V.; Shutov, V. V.; Petrakova, V. V.; Kolenchenko, A.A.; et al. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines. *Polymers* 2021, 13, 263, doi:10.3390/polym13020263.

lugar a un material en estado fundido. Este comportamiento es el responsable de la distinta procesabilidad de estos materiales, distintas tecnologías de transformación para cada material y de su posterior fin de vida.

Los materiales elastómeros, normalmente conocidos como gomas. Son materiales con largas cadenas poliméricas cuya temperatura de transición vítrea es inferior a la temperatura ambiental, haciendo que a temperatura ambiente las gomas sean blandas y deformables. Las largas cadenas poliméricas se entrelazan entre si durante el proceso de polimerización. Aunque estas interacciones son débiles, dependiendo del número de interacciones que se dan entre las diferentes cadenas la mayor parte de los elastómeros suelen ser clasificados como termoestables debido a su incapacidad de ser fundidos una vez formados. No obstante, en algunas ocasiones se clasifican como un tercer grupo de materiales poliméricos, completamente separados de termoplásticos y termoestables.

TERMOPLÁSTICOS

Los materiales termoplásticos, son los más conocidos de todos y comúnmente se conocen como plásticos. En este grupo de materiales es posible identificar materiales como son el PE, PP o el PET. Todos estos polímeros son cadenas largas de diferentes monómeros que se unen para dar lugar a diferentes estructuras.

Las interacciones entre las largas cadenas poliméricas son muy débiles (fuerzas intramoleculares). Los polímeros termoplásticos pueden organizar sus cadenas poliméricas de forma amorfa o cristalina, dependiendo del tipo de empaquetamiento y siendo posible tener la combinación de ambas configuraciones. La capacidad de un material para ser empaquetado de una manera o de otra puede dar lugar a una gran diferenciación en las propiedades finales del material. El ordenamiento molecular y la capacidad de las cadenas poliméricas a dar una estructura amorfa o una estructura cristalina puede marcar una diferencia muy significativa en las propiedades finales y por lo tanto en su aplicación y desempeño.

Esta movilidad de empaquetamiento presente en los polímeros termoplásticos se hace muy relevante y característica cuando se supera su temperatura de fusión. A esta temperatura las interacciones entre las diferentes cadenas poliméricas se rompen permitiendo que las diferentes cadenas se puedan desplazar una sobre otra y dejando al material fluir. En estos momentos el material se encuentra en un estado líquido.

Esta peculiaridad de los materiales termoplásticos es una de las grandes ventajas de los mismos, dado que pueden cambiar de forma de manera sencilla mediante la aplicación de calor y el paso por un estado líquido, en el cual las cadenas se puedan reordenar de la manera deseada. Estos procesos de calentamiento y movimiento de las cadenas poliméricas se utilizan para dar una nueva forma al material o para modificar sus propiedades mediante el reordenamiento de cadenas poliméricas.



Figura 7. Izq. Producción de film termoplástico mediante procesos de extrusión soplado. [31]; Dch. Producción de piezas termoplásticas mediante procesos de inyección. [32]

De hecho, todos los procesos de fabricación de materiales termoplásticos, así como el reciclaje de los mismos, se basa en la capacidad del material para ser fundido. Entre las diferentes tecnologías de procesamiento de termoplásticos es posible

³¹ Transformación de plásticos, inyección, extrusión soplado, termoconformado y soplado (aitiip.com) (Accessed on 30/03/2024)

³² Aitiip logra fabricar una turbina termoplástica 100% reciclable mediante inyección para las aeronaves del futuro (accessed on 30/03/2024)

encontrar: extrusión, [33] extrusión-soplado de film o de botellas, extrusión de láminas, termo conformado o inyección, entre otras. Todas estas tecnologías están basadas en el mismo concepto, el calentamiento del material para una vez superada la temperatura de fusión, deformarlo y enfriarlo para dar lugar a una nueva forma y/o características. Es también esta característica la que marca la gran diferencia y punto de valor de los materiales termoplásticos, su capacidad de ser reciclados mediante la aplicación de calor. [34,35]

TERMOESTABLES

Los materiales termoestables, son una categoría de materiales poliméricos. En la que las diferentes cadenas poliméricas tienen un alto grado de entrecruzamiento mediante enlaces covalentes. Siendo los enlaces entre las diferentes cadenas de la misma naturaleza que los enlaces químicos que unen los diferentes monómeros de la cadena. Debido a la naturaleza y características de estos enlaces entre las cadenas poliméricas no es posible que las diferentes cadenas se desplacen sin que se rompan los enlaces, y, por lo tanto, sin alterar/modificar químicamente la estructura y naturaleza del material.

Debido al alto grado de entrecruzamiento e interacciones que se dan entre las diferentes cadenas poliméricas se puede decir que los materiales termoestables forman una red tridimensional, que dependiendo del nivel de entrecruzamiento tiene unas propiedades u otras. En este sentido, la naturaleza de cada una de las moléculas incorporadas en la red confiere unas características particulares a estos materiales.

³³ Abeykoon C, McMillan A, Nguyen BK. Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements. *Renew Sustain Energy Rev.* 2021;147:111219. doi:10.1016/j.rser.2021.111219

³⁴ Yao S-S, Jin F-L, Rhee KY, Hui D, Park S-J. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Compos B: Eng.* 2018;142:241-250. doi:10.1016/j.compositesb.2017.12.007

³⁵ Bernatas R, Dagreou S, Despax-Ferreres A, Barasinski A. Recycling of fiber reinforced composites with a focus on thermoplastic composites. *Clean Eng Technol.* 2021;5:100272. doi:10.1016/j.clet.2021.100272

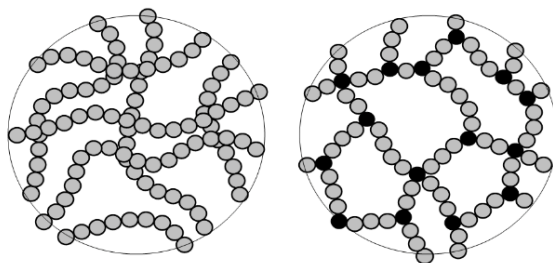


Figura 8. Izq. Estructura de los materiales poliméricos termoplásticos. Dch. Estructura de los materiales termoestables. [36]

La incapacidad de fundir los materiales termoestables hace que sean más difíciles de reciclar y que los procedimientos de fabricación utilizados para materiales termoplásticos no sean útiles para procesar estos productos. Los métodos de fabricación de los materiales termoestables se basan en la generación de la reacción de polimerización al mismo tiempo que el conformado y fabricación de la pieza final, se conocen como procesos polimerización in situ, dado que la polimerización del material se da directamente en el molde del que copia su forma definitiva.

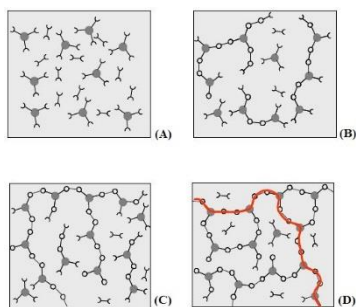


Figura 9. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento de un material termoestable.

A) Monómeros sin reaccionar; B) Formación de pequeñas ramas moleculares; C) Punto de gel: Un camino de enlaces covalentes existe en la muestra; D) El curado, polímero entrecruzado con algunas moléculas aun sin reaccionar [37]

³⁶ Termoplásticos, termoestables y soldadura plástica (soldaplas.com.mx) (accessed on 30/03/2024)

³⁷ Thermosetting Polymers – Rheological Testing (azom.com) (accessed on 13/04/2024)

2.1.3 MATRICES POLIMÉRICAS TERMOESTABLES

Las matrices poliméricas están compuestas principalmente de carbono e hidrógeno. Siendo muy común la presencia de otros compuestos como el nitrógeno o el oxígeno debido a su alta reactividad y su capacidad de generar grupos reactivos, así como su abundancia y su capacidad de incorporarse en moléculas orgánicas.

Como se ha comentado en el punto anterior donde se han introducido los materiales termoestables, estos materiales se forman en base a la reacción de diferentes monómeros, que desencadenan una reacción en cadena y termina generando la red tridimensional termoestable.

La clasificación de los materiales termoestables se puede hacer de varias maneras. No obstante, una de las más comunes es diferenciarlos dependiendo del número de componentes utilizados para dar lugar a la estructura y la naturaleza química de los dichos componentes. De esta manera es posible encontrar materiales termoestables monocomponente; capaces por sí solos de dar lugar a la red del termoestable, bicomponente o tricomponente dependiendo del número de materiales involucrados y presentes dentro de la red polimérica termoestable.

Respecto a la clasificación química de los mismos. La naturaleza de los grupos químicos que dan lugar a la reacción es la otra forma de categorizar a los polímeros termoestables. En este caso el grupo reactivo, aquel que tiene tendencia a generar nuevos enlaces es el que otorga el nombre al material, los grupos más comúnmente utilizados son los isocianatos [38] (resinas de poliuretano), epoxi (resinas epoxi) o fenoles [39] (resinas fenólicas).

Estas resinas y por tanto los materiales termoestables resultantes han ido mejorando a lo largo de los años con objetivo de mejorar su estabilidad a la temperatura, a los reactivos químicos y a los diferentes ambientes en los que se exponen. Pese a su gran complejidad y desarrollo todavía tienen multitud de retos que abordar para poder seguir dando solución a nuevos sectores y a las nuevas

³⁸ Kuranska, M.; Prociak, A. Porous Polyurethane Composites with Natural Fibres. *Compos. Sci. Technol.* 2012, 72, 299–304.

³⁹ Asim, M.; Saba, N.; Jawaid, M.; Nasir, M.; Pervaiz, M.; Alothman, O.Y. A Review on Phenolic Resin and Its Composites. *Curr. Anal. Chem.* 2017, 13, 185–197.

necesidades del mercado. [40] Es debido a estas necesidades cambiantes del mercado que el desarrollo de estos materiales no se ha detenido, sino que avanza hacia el desarrollo de nuevas matrices poliméricas. [41-43]

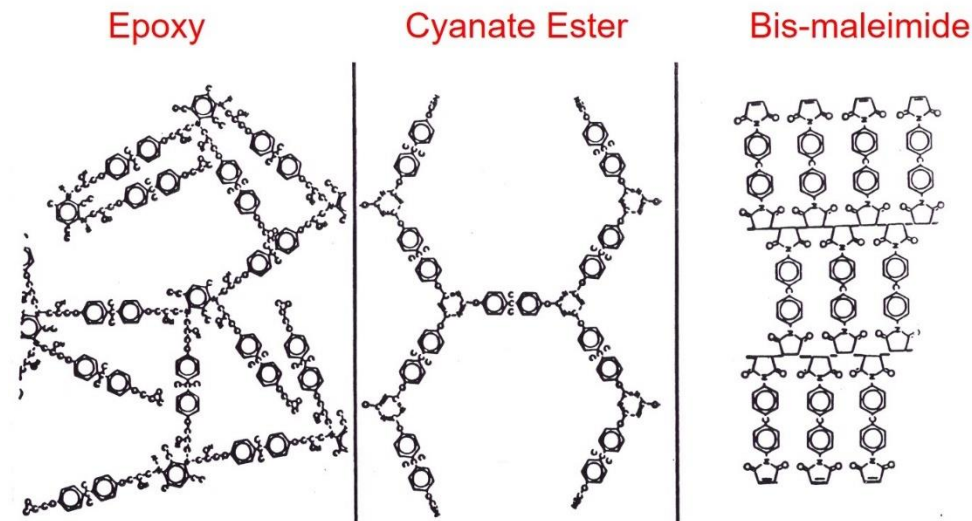


Figura 10. Representación de diferentes estructuras termoestables. De izquierda a derecha: Epoxi, Ester de cianato y Bis maleimida [44]

⁴⁰ Khalil YF. Eco-efficient lightweight carbon-fiber reinforced polymer for environmentally greener commercial aviation industry. *Sustain Prod Consum.* 2017;12:16-26. doi:10.1016/j.spc.2017.05.004

⁴¹ Kiskan, B. Adapting Benzoxazine Chemistry for Unconventional Applications. *React Funct Polym* 2018, 129, 76–88, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2017.06.009.

⁴² Lu, Y.; Yu, X.; Han, L.; Zhang, K. Recent Progress of High Performance Thermosets Based on Norbornene Functional Benzoxazine Resins. *Polymers* 2021, 13, 1417, doi:10.3390/polym13091417.

⁴³ Mora, P.; Nunwong, C.; Sriromreun, P.; Kaewsriprom, P.; Srisorrachatr, U.; Rimdusit, S.; Jubsilp, C. High Performance Composites Based on Highly Filled Glass Fiber-Reinforced Polybenzoxazine for Post Application. *Polymers* 2022, 14, 4321, doi:10.3390/polym14204321.

⁴⁴ *Polymers in Electronic Packaging: Thermosets are the Workhorse* - Polymer Innovation Blog (accessed on 13/04/2024)

EPOXI

Las resinas epoxi, son de las resinas más utilizadas del mercado de los materiales termoestables. Estas resinas destacan por la presencia de un grupo altamente reactivo como es el grupo epoxi. La presencia de este anillo de tres puntos que se da entre dos carbonos y un átomo de oxígeno da lugar a una estereoquímica muy inestable/reactiva, mediante la rotura del anillo por la incorporación de una molécula rica en electrones. De esta manera mediante el enlace de los diferentes componentes, con más de un grupo reactivo por molécula, es posible dar lugar a redes tridimensionales complejas.

El entrecruzamiento que se da en la red tridimensional final no solo viene determinado por el número de grupos epoxi presentes en el monómero, si no que se ve directamente afectado por el número de grupos dadores de electrones que están presentes en cada una de las moléculas del segundo componente. De esta manera la ramificación y entrecruzamiento del material final se puede ver exponencialmente incrementado.

En el caso de los materiales epoxídicos, el dador de electrones que se suele utilizar es una amina, un nitrógeno. Aunque se pueden encontrar resinas que utilizan grupos alcoholes como grupos dadores de electrones. La estructura química de los monómeros no solo afecta directamente al entrecruzamiento. La temperatura de transición vítrea del material final también puede ser controlada mediante el tipo de moléculas que se hacen reaccionar.

Conforme un material es sometido a una temperatura más elevada, esta energía en forma de calor es absorbida, otorgando una mayor movilidad a las estructuras químicas. Aunque los materiales termoestables nunca van a llegar a tener una elevada movilidad de las diferentes cadenas entre sí, dado que hay un alto grado de entrecruzamiento en la red tridimensional. Si que se puede observar como a partir de cierta temperatura la red tiene cierta movilidad, reduciendo así sus propiedades. Esta temperatura se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g) y está directamente relacionada con la movilidad dentro de la red termoestable.

La modificación de la temperatura de transición vítrea viene por lo tanto como consecuencia de la movilidad de las moléculas que forman la estructura termoestable. En este sentido las cadenas de C largas muestran una mayor movilidad que los ciclos o que las estructuras aromáticas.

La temperatura de transición vítrea, al igual que la movilidad de las cadenas se ve afectada por una gran cantidad de factores, nivel de entrecruzamiento, naturaleza de moléculas, longitud y tamaño las moléculas... De esta manera es posible decir que cuanto más entrecruzamiento tiene una red termoestable, mayor es su temperatura de transición vítrea, la cual también aumenta con cadenas muy cortas o estructuras moleculares rígidas. Este aumento de la temperatura de transición vítrea se debe al aumento de energía necesario para permitir la movilidad en la estructura. Aunque tradicionalmente, la propiedad más importante de las matrices poliméricas en materiales compuestos es la temperatura de transición vítrea. Las propiedades mecánicas también se modifican con estas variaciones de las propiedades moleculares de los monómeros y la ramificación. [45] Normalmente cuanto mayor es la temperatura de transición vítrea de un material, más rígido y frágil es el mismo, mientras que resinas epoxi con largas cadenas de carbono muestran menores valores de rigidez y menor fragilidad.

⁴⁵ Di Mauro C, Genua A, Mija A. Bioinspired fracture toughness enhancement of a fully bio-based epoxy resin. *Ind Crops Prod.* 2022;185:115116. doi:10.1016/j.indcrop.2022.115116

2.1.4 TIPOS DE REFUERZOS

Los materiales compuestos, son la combinación de diferentes materiales para dar lugar a otro material cuyas propiedades son superiores a las propiedades de cada uno de los componentes por separado. De esta manera los materiales compuestos se componen de una matriz y un refuerzo. La matriz en el caso de los materiales compuestos plásticos, es la estructura polimérica, termoplástica o termoestable.

Las propiedades de esta matriz son reforzadas mediante la incorporación de un refuerzo. Al igual que se pueden categorizar en base a la matriz, también pueden clasificarse en base al refuerzo utilizado.

En el caso de que el refuerzo sean partículas, podemos hablar de nano materiales compuestos [46] o micro materiales compuestos, [47-49] si se utilizan estructuras fibrosas, hablamos de materiales compuestos reforzados por fibras y cuando incorporamos una estructura completa hablamos de materiales compuestos tridimensionales, los cuales suelen ser utilizados para aplicaciones que requieren unas altas propiedades de impacto. Una de las combinaciones más comunes es el uso de espumas de tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés *Polyethylene terephthalate*) para la mejora de las propiedades en el impacto. Y finalmente el uso de fibras como una forma de mejorar las propiedades aislantes y mecánicas de los diferentes materiales. [50]

⁴⁶ P, Maity.; S, V, Kasisomayajula.; V, Parameswaran.; S, Basu.; N, Gupta. Improvement in surface degradation properties of polymer composites due to pre-processed nanometric alumina fillers. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15, 1, 63-72, doi: 10.1109/T-DEI.2008.4446737.

⁴⁷ N.S. Hmeidat, J. W. Kemp, and B.G. Compton, High-strength epoxy nanocomposites for 3D printing, Compos. Sci. Technol., vol. 160, pp. 9–20, 2018. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.03.008.

⁴⁸ L. Liu, and H. Daniel Wagner, Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes, Compos. Sci. Technol., vol. 65, no. 11–12, pp. 1861–1868, 2005. DOI: 10.1016/j.compscitech. 2005.04.002.

⁴⁹ Kumar, A.; Sharma, K.; Dixit, A.R. A Review of the Mechanical and Thermal Properties of Graphene and Its Hybrid Polymer Nanocomposites for Structural Applications. J Mater Sci 2019, 54, 5992–6026, doi:10.1007/s10853-018-03244-3.

⁵⁰ Longana ML, Tapper RJ, Blok LG, Hamerton I. Fiber Reinforced Composites. Elsevier; 2021:561-595.

En este caso nos centramos en el caso de los materiales compuestos reforzados por fibras, los tipos de fibras que podemos encontrar, su longitud y su ordenamiento o falta del mismo.

Las fibras cortas o fibras no continuas son muy utilizadas como refuerzo en los materiales termoplásticos, debido a la naturaleza del proceso de fabricación. De esta manera las fibras pueden ser incorporadas de manera aleatoria en el material termoplástico mediante el proceso de extrusión.

No obstante, las fibras discontinuas también se pueden organizar para dar lugar a una estructura conjunta no direccional o mat. En este tipo de estructura las fibras son compactadas, pero no están ni tejidas ni orientadas en ninguna dirección preferencial. Esta estructura de fibra corta puede ser tratada y procesada como un material continuo. No obstante, las propiedades mecánicas de este tejido no son comparables con las de un tejido, debido a la falta de continuidad y direccionalidad de las fibras.

En aquellos casos en los que las fibras naturales o sintéticas sí que tienen una continuidad. [51] Podemos encontrar casos sin direccionalidad, como en los aislantes térmicos, pero no son los más abundantes. Normalmente, estas fibras son tejidas y por lo tanto orientadas. Esta direccionalidad y continuidad de la fibra otorga al material compuesto generado unas propiedades mecánicas muy elevadas.

Estos refuerzos son normalmente fibras naturales o materiales inertes como puede ser la fibra de vidrio o la de carbono. No obstante, debido a las diferentes demandas del mercado también es posible ver materiales compuestos termoplásticos de altas prestaciones, que utilizan refuerzos termoplásticos como tejidos, como por ejemplo las telas de aramida. De esta manera se demuestra que los refuerzos de un material compuesto pueden tener una gran variedad de naturalezas y

⁵¹ Martins, G.; Batista, C.; Domingues, J.; Santos, C.; Antunes, F.; Mateus, A. Thermoplastic Composites Reinforced with Wool and Wood: Application in the Automotive Industry. In Proceedings of the MATERIAIS 2022, September 29 2022; p. 152.

configuraciones físicas y que estos se seleccionan dependiendo de las necesidades del producto final, así como del proceso de fabricación que se va a utilizar.

Las propiedades que suelen dar lugar a la selección de unos refuerzos respecto a otros son propiedades mecánicas, térmicas y químicas.

Por otro lado, uno de los puntos clave y a veces pasado por alto son las adherencias e interacciones entre fibra/refuerzo y resina. La adherencia entre los dos materiales, se debe de manera intrínseca a la afinidad de un material con el otro y a su capacidad de asociarse a nivel molecular. A mayor afinidad mejor interacción y por lo tanto mejor combinación de las propiedades de ambos. A peor adherencia, peor interacción y peores propiedades finales del material compuesto generado. Para evitar este posible problema y alcanzar los mayores valores de adherencia posible, los refuerzos son tratados a nivel superficial, adaptando así la adherencia superficial de la misma y compatibilizando el refuerzo con la naturaleza química de la matriz polimérica. A estos tratamientos se les denomina aglutinantes o binders y son esenciales debido a su papel adherente entre las fibras y la matriz polimérica.

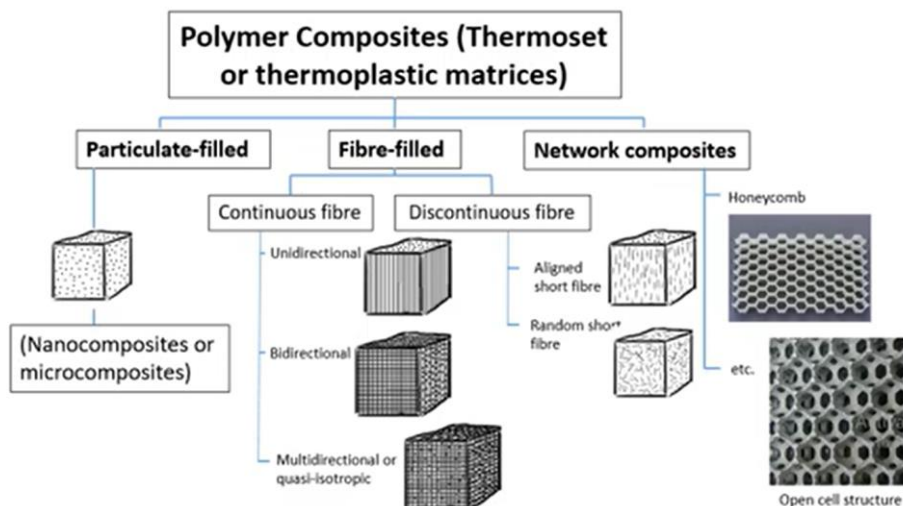


Figura 11. Tipos de refuerzos que se pueden encontrar en los materiales compuestos

FIBRAS CORTAS

Las fibras cortas o discontinuas son aquellas que no van de un lado a otro de la pieza, si no que sirven como refuerzo de las matrices poliméricas de manera puntual.

Debido a su naturaleza, tal y como se ha comentado, la fibra no continua puede ser introducida en los diferentes sistemas de procesamiento de material termoplástico, en cuyo caso se puede observar una preferencia en la orientación de la fibra. El material termoplástico fundido es mezclado con la fibra, de tal manera que esta queda perfectamente embebida en el sistema. Conforme el polímero es fundido y se le hace fluir en una dirección la fibra se va orientando en la misma. Es debido a este efecto de orientación que es posible observar orientaciones preferenciales en las muestras de material termoplástico reforzado con fibras discontinuas.

Aunque estos métodos son muy comunes, es también posible encontrar otras partes termoplásticas en las que la fibra no tiene una orientación predefinida, esto se debe a que el material ha sido embebido dentro de la matriz termoplástica, sin que el polímero tuviera una fluidez muy marcada en una dirección.

La gran diferencia entre el primer y el segundo caso, se suele dar en el formato y forma de la fibra discontinua que se introduce. Mientras para la primera situación la fibra esta deshilada y se va introduciendo poco a poco en la matriz termoplástica. En el segundo, antes de hacer el material compuesto se hace un prensado de las fibras discontinuas para darle consistencia y es después cuando se introduce la matriz polimérica.

En el caso de los materiales compuestos con matrices termoestables, las fibras discontinuas son comúnmente utilizadas como estructuras no tejidas. Y como se ha comentado con anterioridad, esta estructura no tiene dirección preferente, pues las fibras están distribuidas de manera aleatoria. Esta distribución aleatoria de las fibras, no es negativa en sí misma, aunque sí que hay que destacar que las propiedades mecánicas de un material cuyo refuerzo está orientado en unas direcciones muestra unas propiedades mecánicas muy superiores. Pese a esto,

estas estructuras son muy útiles debido a la reducción en coste y por lo tanto por su potencial para ser utilizadas en componentes no estructurales.

Una de las fuentes más abundantes de fibras discontinuas que se puede encontrar actualmente en el mercado, son las fibras provenientes de procesos de reciclaje. Debido a la naturaleza del proceso de reciclaje las fibras han tenido que ser cortadas para poder llevar a cabo su separación. Lo que implica que la fibra obtenida después es una fibra corta, de esta manera y con el objetivo de la industria de utilizar al máximo sus recursos y conseguir el máximo aprovechamiento, se está viendo como más y más industrias miran a las estructuras no tejidas y a la fibra discontinua como una fuente de refuerzos para la fabricación de componentes no estructurales.

Por último, es muy importante destacar las nuevas investigaciones que se están llevando a cabo para el rehilado de las fibras discontinuas, dando lugar a fibras continuas e intentando competir con los tejidos convencionales. Estas tecnologías están basadas en la capacidad de unir cientos o miles de hilos en una sola hebra, usando esta última como refuerzo y punto de partida para la fabricación de un tejido estándar.

FIBRAS CONTINUAS

En el caso de las fibras continuas, lo primero que cabe destacar de las mismas es que suelen ser utilizadas en forma de tejido. Aunque diferentes desarrollos en impresión 3D están dando lugar a piezas de materiales compuestos que tienen un hilo en el centro de la matriz. Aunque esto es algo muy interesante, pues los materiales compuestos de fibra continua se están abriendo paso en la impresión 3D. [52,53] Es importante remarcar que las propiedades de las piezas solo son reforzadas en el plano al no haber continuidad en la fibra más que en 2 dimensiones.

⁵² Cheng, P.; Wang, K.; Le Duigou, A.; Liu, J.; Liu, Z.; Peng, Y.; Ahzi, S. A novel dual-nozzle 3D printing method for continuous fiber reinforced composite cellular structures. *Compos. Commun.* 2023, 37, 101448.

⁵³ Cheng, P.; Peng, Y.; Wang, K.; Le Duigou, A.; Yao, S.; Chen, C. Quasi-static penetration property of 3D printed woven-like ramie fiber reinforced biocomposites. *Compos. Struct.* 2023, 303, 116313.

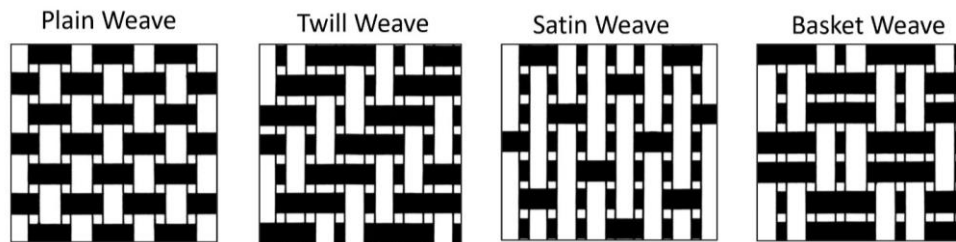


Figura 12. Tipos de tejidos bidireccionales encontrados en las telas de material de refuerzo continuo

Es por este motivo que, en el caso de los materiales compuestos, termoplásticos y termoestables, se suelen apilar diferentes capas de tejido. Provocando así que las propiedades de la pieza final sean lo mejor posible en todas las direcciones de la pieza. [54]

Las fibras continuas destacan por la capacidad de generar diferentes tejidos y por la porosidad que se puede llegar a generar entre las diferentes hebras de tejido. Aunque, el tamaño de poro es menor que en el caso de las fibras no tejidas, el apilamiento de las mismas puede dar dificultades en el proceso de fabricación, pues puede llegar a generar una acumulación de diferentes alturas a lo largo de la pieza y por lo tanto, dificultar la fabricación de una pieza plana con un acabado estético.

Es por este motivo que uno de los puntos más importantes de un tejido, es la forma del mismo. De esta manera podemos saber si está dando propiedades similares a las diferentes direcciones o si por lo contrario tiene una dirección predefinida. Aunque el tejido tenga una dirección predefinida, es posible fabricar materiales compuestos que no la tengan. Para ello simplemente hace falta tener en cuenta la dirección de las fibras del tejido base y apilar los tejidos necesarios de manera simétrica y cubriendo todas las direcciones.

Esta capacidad de los tejidos continuos de controlar la direccionalidad de la fibra, mediante el tejido o el apilamiento de las capas hace de ellos un gran refuerzo con

⁵⁴ Shakir Abbood, I.; Odaa, S. aldeen; Hasan, K.F.; Jasim, M.A. Properties Evaluation of Fiber Reinforced Polymers and Their Constituent Materials Used in Structures – A Review. *Mater Today Proc* 2021, 43, 1003–1008, doi:10.1016/j.matpr.2020.07.636.

una personalización increíble y un gran control de las propiedades finales del sistema, si a este control le incorporamos la capacidad de combinar diferentes tipos de tejidos o de fibras dado lugar a tejidos híbridos, [55] y la generación y uso de fibras ingenieriles, naturales, clásicas en un mismo tejido o en varias capas, aumentamos de manera exponencial el control sobre las propiedades finales del tejido y del material compuesto.

⁵⁵ Gong, H.; Ozgen, B. Fabric Structures: Woven, Knitted, or Nonwoven. In Engineering of High-Performance Textiles; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2017; pp. 107–131.

2.1.5 PROCESOS DE FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Como se ha comentado a lo largo de los puntos anteriores, los materiales compuestos son aquellos que están formados por una matriz, en este caso el estudio se centra en matrices poliméricas termoestables con una naturaleza epoxídica, y por un refuerzo que, en el caso de nuestro estudio, son las fibras continuas y discontinuas.

Es por ello que pese a la multitud de metodologías de procesamiento de materiales compuestos que se pueden encontrar en la industria y la investigación. [56] Aquí solo vamos a mencionar aquellas metodologías de fabricación de materiales compuestos que se pueden utilizar con estas combinaciones de resinas termoestables, con fibras para dar lugar a materiales compuestos con diferentes ratios entre matriz y refuerzo. La selección de un método de trabajo respecto a otro se realiza dependiendo de la cantidad de piezas a fabricar, así como de la geometría de la pieza.

Siendo que estos dos parámetros son los puntos clave para la selección de un método de fabricación frente a otro, podemos decir que el móvil por el cual una metodología es seleccionada de manera preferente es debido al coste de fabricación.

Entre las 4 tecnologías presentadas cabe destacar que solo tres de ellas dan lugar a una pieza final que esta lista para ser utilizada. Mientras que la cuarta nos da un punto intermedio que nos facilita y simplifica los métodos de producción.

⁵⁶ M. Hautala, A. Pasila, and J. PiriEa, Use of hemp and flax in composite manufacture: a search for the new production methods, Composites Part A, vol. 35, no. 1, pp. 11–16, 2004. DOI:10.1016/j.compositesa.2003.09.023.

INFUSIÓN DE RESINAS

El primero método por comentar es el proceso de infusión de resinas líquidas (LRI: *Liquid resin infusion*). Este proceso de preparación de materiales compuestos termoestables es muy utilizado, dado que no es necesario utilizar un equipo con un coste muy alto y sin embargo sí que es un proceso muy versátil y eficaz.

El proceso de infusión de resinas líquidas se basa en la diferencia de presiones para bombear una resina líquida de un punto a otro. Para ello, lo que se hace es colocar el refuerzo en forma de tela, mat o fibra dispersa a lo largo de una superficie. Una vez el refuerzo está colocado correctamente, se encierra mediante el uso de una bolsa plástica no porosa y se aplica vacío en el interior de la bolsa. Una vez extraído todo el aire de la bolsa y comprobado que la presión dentro de la misma es mínima. Es posible proceder a los siguientes pasos.

Para la realización de los siguientes pasos, es necesario conocer las propiedades y la naturaleza de la resina que se ha de introducir dentro del sistema y por lo tanto es importante conocer la viscosidad a diferentes temperaturas, el tiempo de reacción, la cantidad de componentes, su orden y la cantidad final de mezcla a preparar. Con todos estos parámetros correctamente definidos y conocidos es posible proceder a la realización de un proceso de infusión. Típicamente las resinas de infusión que se utilizan son resinas de baja viscosidad, entre 100-300 cps, permitiendo así una correcta y completa impregnación del refuerzo. [57]

La viscosidad del material, así como el tiempo de reacción y la temperatura de la reacción toman más y más importancia conforme se aumenta el tamaño de la pieza. Dado que la resina va a tener que fluir desde el punto de entrada a todos los puntos del molde, rellenando así todos los huecos.

Con la resina, perfectamente conocida y la mezcla preparada a la temperatura apropiada, es posible proceder a la introducción del material termoestable en la bolsa. Para lo cual se conecta un tubo desde la bolsa hasta el recipiente de resina.

⁵⁷ Bourchak, M.; Harasani, W. Assessment of Liquid Resin Infusion Impregnation Quality Using Scanning Electron Microscopy. *Adv. Compos. Lett.* 2015, 24, 6–11.

De esta manera la diferencia de presiones entre la bolsa/molde y el vaso (Diferencia de 1 bar) bombea la resina hasta el interior. Haciendo que la resina impregne la fibra y rellenando todos los huecos. Una vez que la resina ya ha alcanzado todos los puntos de la pieza, se corta el flujo de material y se mantiene en el molde hasta que la matriz polimérica ha reaccionado completamente y es posible extraerla.

Debido a la naturaleza de los materiales termoestables, es posible que sea necesario realizar un proceso térmico posterior, a mayor temperatura que permita tener un mayor entrecruzamiento.

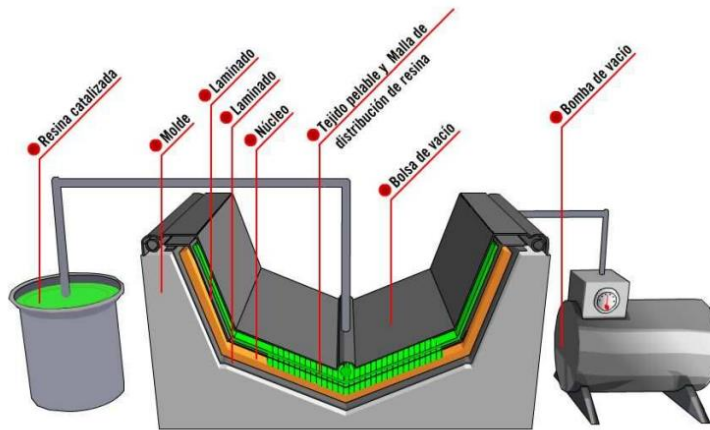


Figura 13. Esquema de un proceso de infusión de resinas líquidas para la fabricación de materiales compuestos. [58]

TRANSFERENCIA DE RESINA A MOLDE

El proceso de producción denominado RTM (*Resin transfer moulding*) está basado en los mismos principios que el proceso de infusión. La gran diferencia es que en este caso sí que hace falta un equipo especializado, debido a que a diferencia del proceso de infusión es que en este caso se hace uso de una bomba de bombeo de

⁵⁸<https://castrocomposites.com/wp-content/uploads/2022/06/INFUSION-ID-12eff0e9-facb-4d19-c85c-8ef79f8e7cc4.pdf> (accessed on 30/03/2024)

material. Mientras que en el proceso de infusión el material es transportado al interior del molde mediante el uso de la diferencia de presiones que hay entre el interior y el exterior. En este caso el material es bombeado a varios bares de presión al interior del molde. En algunos moldes, además de este bombeo de material se aplica también vacío para ayudar a la resina a moverse a lo largo del molde y así llenar de una manera más rápida y evitando burbujas. Al igual que en el proceso de infusión en el proceso de RTM, los huecos entre las fibras que se colocan como refuerzo de la pieza son llenados por la resina. Una vez todo el material ha entrado en el sistema, el aporte de material es cerrado y el vacío mantenido durante todo el proceso para asegurar que la cantidad de resina introducida en el sistema es la justa y necesaria para completar todos los poros.

PULTRUSIÓN

En los procesos de LRI y RTM las geometrías de las piezas pueden ser desde planas hasta geometrías curvas. No obstante, ambos procesos son procesos de fabricación de piezas por lotes y no procesos continuos. En estos procesos la complejidad de la geometría de la pieza puede ser relativamente elevada, pero la productividad del proceso no puede llegar a competir con las productividades obtenidas en procesos continuos debido a la constante necesidad desmoldear la pieza, limpiar el molde y volver a preparar todo el equipo para la siguiente fabricación.

En el proceso de pultrusión, sin embargo, se realiza una fabricación continua de las piezas. Esto es posible, porque el proceso de pultrusión trabaja con geometrías constantes como puede ser una viga o el perfil de una ventana. Es por este motivo que el proceso de pultrusión es completamente diferente a los procesos mencionados con anterioridad y para poder llevarlo a cabo hace falta un equipo especializado que pueda controlar la cantidad de fibra dada, entrelazarla, impregnarla y finalmente curar la resina en unos tiempos relativamente cortos.

Mientras en los anteriores procesos las fibras eran dispuestas en el molde durante el proceso de preparación, en el caso de la pultrusión el hilo continuo es aportado de manera constante por unas bobinas situadas en la parte de atrás del equipo. Es por este motivo que la pultrusión no se da con fibras cortas o no tejidas. Porque es

necesario que las fibras estén perfectamente controladas, para poder dar lugar a un proceso estable y continuo. Conforme los hilos o hebras proporcionados por cada una de las bobinas se van juntando, se pasan por un baño en el que esta la resina previamente mezclada, impregnando así el hilo con la resina seleccionada. En los siguientes puntos del proceso de producción los hilos con la resina se van compactando y calentando para que la reacción química de formación del material termoestable tenga lugar. Al final del proceso un perfil de material compuesto reforzado con fibra continua es obtenido.

En los casos anteriores, hemos comentado la importancia de los parámetros de reacción de la resina así como de sus propiedades de viscosidad, y de cómo era necesario que la resina tuviera unas viscosidades bajas para poder impregnar perfectamente todos los puntos de la pieza. En el caso de los procesos de pultrusión, la situación es completamente diferente. El proceso necesita de una resina con una viscosidad elevada para así poder ser arrastrado por la fibra e impregnar la misma hasta que se introduce en el molde a altas temperaturas. Además, la formación de la red tridimensional debe ser una reacción rápida para permitir la continuidad del proceso, mientras que su reactividad a temperaturas bajas debe ser mínima o nula para permitir que el baño en el que se impregnan las fibras no reaccione y este el máximo tiempo posible en un estado líquido de alta viscosidad.

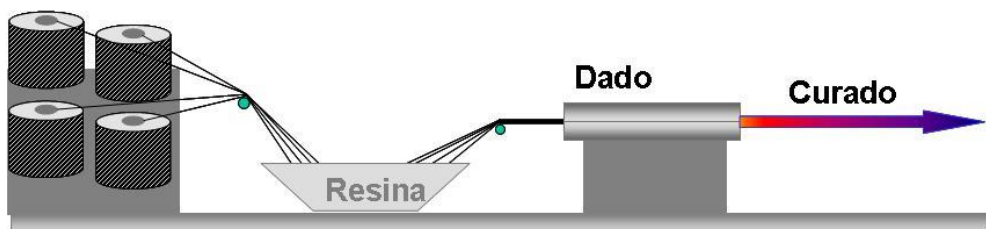


Figura 14. Esquema de un proceso de pultrusión de materiales compuestos. [59]

⁵⁹ <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/pultrusion.html>(accessed on 30/03/2024)

En este caso la estabilidad del proceso y de los materiales a lo largo del proceso productivo obtiene una alta importancia. La realización de procesos de producción continuos exige de un alto nivel de estabilidad por parte de todos los componentes, para asegurar la homogeneidad de los productos.

PRE-IMPREGNADOS

El caso de los materiales pre-impregnados es un caso diferente a todos los anteriormente comentados, y esto se debe a que el material pre-impregnado a diferencia de los materiales anteriores, no se encuentra completamente curado, el nivel de entrecruzamiento entre las diferentes cadenas poliméricas de material termoestable es bajo. Es por este motivo que el producto obtenido mediante el método de impregnación es un producto intermedio y requiere de un proceso de termo conformado posterior.

La inclusión de este proceso se debe a la amplia aceptación que estos materiales están teniendo en la industria y su elevado impacto. El proceso de producción de estos materiales es muy similar al proceso de producción de pultrusión, los refuerzos de material son introducidos en un baño donde está la resina previamente mezclada y se realiza un pequeño curado de la misma. Este proceso de curado es detenido rápidamente, para evitar que el polímero termoestable llegue a formarse completamente.

Es importante entender que debido a que todos los componentes de la resina están ya perfectamente mezclados, el material debe mantenerse en unas condiciones determinadas para evitar que la reacción prolifere y que pasado cierto tiempo el nivel de entrecruzamiento que se ha podido dar, ha podido ser superior de lo esperado y que, por lo tanto, hablemos de un material caducado.

Una vez el material ha sido impregnado y correctamente almacenado para su posterior procesamiento en una termo conformadora. Es importante destacar que se puede tratar como una fibra sin resina, haciendo que se adapte perfectamente a las geometrías deseadas y simplemente introduciéndolo en una prensa de termo conformado para aplicar la cantidad de calor requerida y la presión necesaria para

dejar la ratio de resina-fibra deseado. Para obtener ese ratio deseado, es por lo que es necesario aplicar calor por encima de la temperatura de transición vítrea del material y presión para que este pueda fluir.

Como último punto de los materiales pre-impregnados, es muy interesante destacar que esta tecnología no solo se está utilizando para dar lugar a materiales compuestos con matrices termoestables, sino que también se pueden encontrar matrices poliméricas termoplásticas entre los diferentes productos que se realizan mediante esta tecnología de procesamiento.

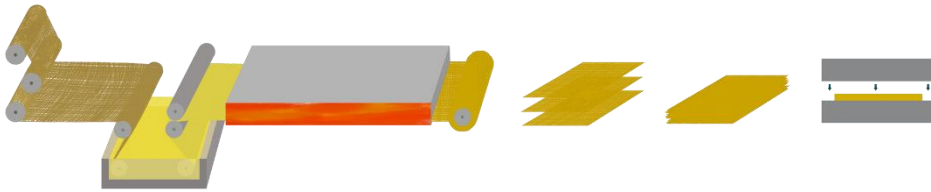


Figura 15. Proceso de fabricación y uso de pre-impregnados para dar lugar a materiales compuestos.
[60]

⁶⁰ <https://www.composites-ate.com/tecnologias-de-fabricacion/> (accessed on 30/03/2024)

2.1.6 FIN DE VIDA

Los materiales compuestos, están preparados para aguantar unas condiciones de uso extremas y es por eso que su aplicación se está extendiendo a diversos sectores. Los materiales compuestos poliméricos se caracterizan por ser materiales con una densidad muy baja, pero capaces de competir con las propiedades mecánicas de los metales. Además, la naturaleza de estas redes poliméricas tridimensionales hace que sean muy estables a agentes externos como son los ambientes corrosivos.

Estas propiedades, no solo son muy positivas para los materiales compuestos, sino que además desde la industria se están potenciando para que cada vez sean materiales más estables, con propiedades mecánicas más elevadas y mayor variedad de propiedades. Debido a esta alta estabilidad del material, en la actualidad, se estima que un material compuesto como puede ser el material que se utiliza para los aviones o las palas eólicas tiene un tiempo de vida medio de unos 25 años. [61]

Pese a estos tiempos de vida largos y estas propiedades envidiables de los materiales poliméricos compuestos. Es necesario remarcar que al igual que todos los materiales, llega un momento en el cual, debido a la acción del tiempo, impactos o nuevos requerimientos, llegan al final de su vida útil. Y es en estos momentos cuando hay que analizar las diferentes estrategias plausibles para el reciclaje [62,63] y reutilización de los materiales [64] y la reparación. [65]

⁶¹ Mattsson, C.; André, A.; Juntikka, M.; Tränkle, T.; Sott, R. Chemical Recycling of End-of-Life Wind Turbine Blades by Solvolysis/HTL. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 2020, 942, 012013, doi:10.1088/1757-899X/942/1/012013.

⁶² Morici, E.; Dintcheva, N.Tz. Recycling of Thermoset Materials and Thermoset-Based Composites: Challenge and Opportunity. Polymers. 2022, 14, 4153, doi:10.3390/polym14194153.

⁶³ Qureshi, J. A Review of Recycling Methods for Fibre Reinforced Polymer Composites. Sustainability 2022, 14, 16855, doi:10.3390/su142416855.

⁶⁴ Jagadeesh P, Mavinkere Rangappa S, Siengchin S, et al. Sustainable recycling technologies for thermoplastic polymers and their composites: A review of the state of the art. Polym Compos. 2022;43(9):5831. doi:10.1002/pc.27000

⁶⁵ Xu X, Ma S, Wang S, et al. Fast-reprocessing, postadjustable, self-healing covalent adaptable networks with schiff base and diels–alder adduct. Macromol Rapid Commun. 2022;43: 2100777. doi:10.1002/marc.202100777

Los procesos por lo que podemos alargar la vida útil de los materiales compuestos se basan en los mismos conceptos que desde hace años se utilizan en el día a día para otros materiales: reutilización y reciclaje. [66] No obstante, a diferencia de otros materiales como puede ser el vidrio, los materiales poliméricos tienen cada vez un abanico más grande de estrategias de alargamiento de la vida útil del material o de reutilización de los componentes que lo forman. [67]

Desde el punto de vista medioambiental, es muy importante tener en cuenta el impacto que no reciclar estos componentes puede tener, pero también es importante tener en cuenta el impacto de que cada uno de los mecanismos de reciclaje, [68] debido a sus respectivas materias primas y cantidades de energía necesaria. De esta manera es posible medir hasta qué punto la metodología de trabajo planteada está dando un resultado positivo o está generando un problema medioambiental futuro. [69]

ESTRATEGIA DE RECICLADO MECÁNICO

Cada uno de los procesos de reciclado tiene unas características propias que lo hacen más o menos interesante para cada uno de los casos. En el caso del reciclado mecánico la variabilidad de opciones que ofrece y la simplicidad de su ejecución lo hacen uno de los procesos de reciclado más desarrollados hasta la fecha y por lo tanto uno de los más interesantes a la hora de medir el impacto que los materiales compuestos están teniendo en el medio ambiente, y que las próximas generaciones de materiales compuestos pueden tener en el corto plazo.

⁶⁶ Chatziparaskeva, G.; Papamichael, I.; Voukkali, I.; Loizia, P.; Sourkouni, G.; Argirusis, C.; Zorpas, A.A. End-of-Life of Composite Materials in the Framework of the Circular Economy. *Microplastics* 2022, 1, 377–392, doi:10.3390/microplastics1030028.

⁶⁷ Wang, B.; Wang, Y.; Du, S.; Zhu, J.; Ma, S. Upcycling of Thermosetting Polymers into High-Value Materials. *Mater Horiz* 2023, 10, 41–51, doi:10.1039/D2MH01128J.

⁶⁸ Krauklis, A.E.; Karl, C.W.; Gagani, A.I.; Jørgensen, J.K. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. *Journal of Composites Science* 2021, 5, 28, doi:10.3390/jcs5010028.

⁶⁹ Prinçaud M, Aymonier C, Loppinet-Serani A, Perry N, Sonnemann G. Environmental feasibility of the recycling of carbon fibers from cfrps by solvolysis using supercritical water. *ACS Sustain Chem Eng*. 2014;2:1498-1502. doi:10.1021/sc500174m

Es debido a esta versatilidad, que es necesario diferenciar entre dos estrategias diferentes. Por un lado, el reciclado mecánico puede ser utilizado para alargar la vida del material compuesto mediante su reprocesado. De esta manera una pieza de material compuesto puede alargar su vida útil, encontrando otras aplicaciones en las cuales puede cumplir los requerimientos solicitados. En este sentido diferentes estrategias se llevan a cabo a diario para encontrar nuevas funcionalidades a los materiales compuestos. En concreto los materiales compuestos que forman las palas eólicas están siendo algunos de los más demandados al respecto, debido a su gran tamaño y capacidad de generar nuevas estructuras. De esta manera se está obteniendo nuevo equipamiento deportivo con materiales reciclados, pero también a estructuras importantes como puede ser puentes, parques infantiles o aparcamientos de bicicletas. Esta versatilidad y capacidad del reciclaje mecánico de aprovechar y rediseñar las geometrías de los materiales compuestos para dar lugar a nuevas funcionalidades es una de sus mayores ventajas. De esta manera, se aprovecha por completo la energía y esfuerzo puesto en la fabricación de todos los componentes del material compuesto, matriz polimérica y fibra continua.

Por otro lado, las estrategias de reciclado mecánico de materiales compuestos se basan en la rotura y molienda de las piezas para dar lugar a partículas de diferentes tamaños. Esta es también una tecnología muy desarrollada y que ha mostrado un alto impacto, debido a su capacidad de proporcionar materiales inertes de altas prestaciones como refuerzo dentro de otras matrices. Dando lugar así a otros materiales compuestos. Pese a esta facilidad y la competitividad económica que tiene el hecho de utilizar esta tecnología mecánica de molido, es necesario remarcar también algunos de los puntos débiles de la misma, como es la imposibilidad de retener el valor añadido de los componentes utilizados en el material compuesto polimérico.

En este proceso de molido el tamaño de la fibra y la continuidad de la misma se ven reducidos al tamaño de partícula definitivo y por lo tanto se produce una reducción de valor de la misma, así como de las propiedades que aporta al nuevo material. Por otro lado, la matriz termoestable, pierde su funcionalidad de matriz y por tanto el polímero pierde valor añadido al ser introducido dentro de otro material con una función para la cual no aporta el mismo valor que en su funcionalidad anterior.

En el caso del reciclaje mecánico mediante molienda, los estudios actuales se están centrando en varios puntos

- 1- Un proceso de molido más eficiente
- 2- Un tamaño de partícula más controlado, mayor homogeneidad
- 3- Búsqueda de nuevos campos en los que poder aplicar el producto molido

El proceso mecánico de reciclaje de materiales compuestos, se puede decir que es el único que actualmente puede dar una solución global a todos los diferentes materiales compuestos. Alargando la vida útil del material hasta en varias generaciones mediante la combinación de diferentes ciclos de remanufactura junto con el molido para ser combinado junto a otros materiales.

ESTRATEGIA DE RECICLADO TÉRMICO

El segundo proceso de reciclaje más avanzado en el campo de los materiales compuestos es el proceso de pirolisis o reciclado térmico. Este proceso basado en aumentar la temperatura de un reactor por encima de la temperatura de degradación de los polímeros. Está siendo profundamente analizado, pues nos permite controlar y mantener mejor el valor añadido de la fibra continua, así como las propiedades de la misma.

Dado que este proceso se basa en la degradación de los componentes orgánicos, es un proceso que requiere de altas temperaturas para poder separar el refuerzo inerte de la matriz polimérica. Aunque este es un proceso de alto interés para aquellos materiales compuestos con refuerzos de fibra de carbono y fibras de vidrio, [70] hay otros materiales compuestos que son completamente imposible de procesar mediante esta tecnología, como son todos aquellos materiales que contienen un refuerzo de fibras naturales. Esto se debe a que las fibras naturales, se degradan a las mismas temperaturas que las matrices poliméricas y por lo tanto no es posible realizar la tan esperada separación entre matriz y refuerzo.

⁷⁰ Hao, S.; He, L.; Liu, J.; Liu, Y.; Rudd, C.; Liu, X. Recovery of Carbon Fibre from Waste Prepreg via Microwave Pyrolysis. *Polymers* 2021, 13, 1231, doi:10.3390/polym13081231.

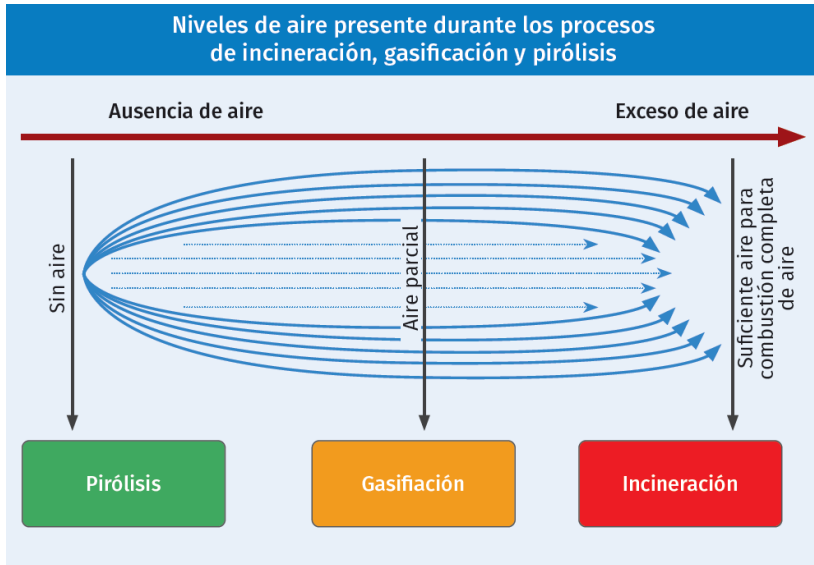


Figura 16. Clasificación de los procesos de reciclado térmico, dependiendo del flujo de aire presente durante la degradación del polímero. [71]

Aunque en el caso de las fibras de carbono sí que es posible realizar una separación correcta, y actualmente es un proceso que se está llevando a cabo con éxito a nivel industrial. Es necesario destacar que estas fibras de carbono al ser sometidas a altas temperaturas pierden ciertas propiedades y por lo tanto las fibras de carbono obtenidas no están llegando a alcanzar las mismas propiedades que las fibras de carbono que se introducen en el reactor. Esta pérdida de valor y de propiedades puede llegar a ser de un 30%, y es por este motivo que esta es una de las temáticas más importantes a investigar en el campo de los procesos de reciclado de los materiales compuestos. [72,73]

⁷¹ <https://calendar.google.com/calendar/u/0/r/week> (accessed on 30/03/2024)

⁷² Ginder RS, Ozcan S. Recycling of commercial e-glass reinforced thermoset composites via two temperature step pyrolysis to improve recovered fiber tensile strength and failure strain. Dent Rec. 2019;4:24. doi:10.3390/recycling4020024

⁷³ Chen K, Zhao G, Chen J, Zhu X, Guo S. Improvements in temperature uniformity in carbon fiber composites during microwave-curing processes via a recently developed microwave equipped with a three-dimensional motion system. Materials. 2023;16:705. doi:10.3390/ma16020705

Esta pérdida de propiedades y por lo tanto de valor que se observa en el caso de la fibra de carbono es más importante todavía en otras fibras como pueden ser las fibras de vidrio, las cuales debido a su naturaleza y a su menor valor no se están reciclando, pues no son capaces de competir con las fibras de vidrio convencionales.

Una gran cantidad de estudios y de investigaciones, se están llevando a cabo para intentar optimizar la temperatura a la que se puede realizar el reciclado térmico [74] y de esta manera degradar o afectar lo menos posible a la naturaleza de las diversas fibras.

Por otro lado, esta variación de las temperaturas está demostrando que no solo es posible obtener valor de las fibras recicladas. Si no que también es posible obtener aceites pirolíticos que nos permitan obtener cierto valor de los compuestos aromáticos que se generan durante la rotura de las cadenas poliméricas de la matriz. De esta manera, los esfuerzos en términos de investigación se están dando en el control de los diversos parámetros del proceso; temperatura, presencia de oxígeno y tiempo, para dar lugar a una separación de componentes en la que todos ellos sean obtenidos con la mayor calidad posible, evitando así la pérdida de valor.

En el caso de las fibras de carbono y de vidrio que se obtienen o se pueden obtener mediante este proceso de reciclado. Están creciendo de manera conjunta a las tecnologías de tejido de fibra. De esta manera la combinación de las tecnologías puede llegar a dar lugar a una solución térmica que nos permite obtener energía (De la combustión), aceites pirolíticos (Monómeros de alto valor añadido) y fibras continuas que reutilizar en otros materiales compuestos.

ESTRATEGIA DE RECICLADO QUÍMICO- SOLVÓLISIS

La rotura de las estructuras poliméricas complejas, como son las estructuras poliméricas presentes en los materiales termoestables. No solo se pueden producir mediante la aplicación de calor, sino que también se pueden llevar a cabo mediante

⁷⁴ Jin W, Zhang Y, Jiang L, Yang G, Chen J, Li P. Improvements in temperature uniformity in carbon fiber composites during microwave-curing processes via a recently developed microwave equipped with a three-dimensional motion system. Compos B: Eng. 2017;112:15-21. doi:10.1016/j.compositesb.2016.12.009

procesos químicos. Estos procesos químicos en los que se realiza una rotura de enlaces para proceder de esta manera a la solución de la matriz polimérica y por lo tanto a la separación de la matriz y el refuerzo, se llevan a cabo mediante la combinación de diferentes agentes químicos. [75]

Como hemos comentado con anterioridad, las redes poliméricas termoestables, son estructuras muy estables desde el punto de vista químico y es por eso mismo que son muy complejas de romper, pues son específicamente diseñadas para dificultar su rotura y ser capaces de aguantar condiciones muy diversas y adversas.

No obstante, diferentes investigaciones han demostrado que algunas redes termoestables se pueden romper mediante la aplicación de agentes químicos [76] como oxidantes y ácidos. [77] La combinación de estos dos agentes reacciona directamente con las aminas presentes en las estructuras epoxi y fenólicas, rompiendo la cadena y separando el endurecedor del resto de la cadena polimérica.

La reciclabilidad de los materiales compuestos termoestables, mediante los procesos químicos de solvólisis es un campo en pleno desarrollo, que todavía no se ha llevado a niveles industriales y por lo tanto quedan muchas variables por estudiar. [78-80]

Los procesos de solvólisis por lo tanto son una gran vía para la separación de matriz y refuerzo, mediante la rotura de la matriz termoestable en oligopolímeros/monómeros. De esta manera, mediante los métodos de solvólisis

⁷⁵ Di Mauro C, Malburet S, Genua A, Graillot A, Mija A. Sustainable series of new epoxidized vegetable oil-based thermosets with chemical recycling properties. *Biomacromolecules*. 2020; 21:3923-3935. doi:10.1021/acs.biomac.0c01059

⁷⁶ R. Pinero-Hernanz et al., Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, pp. 83–92, 2008. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.02.008.

⁷⁷ J. Jiang et al., On the successful chemical recycling of carbon fiber/epoxy resin composites under the mild condition, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 151, pp. 243–251, 2017. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.08.007.

⁷⁸ I. Okajima, M. Hiramatsu, and T. Sako, Recycling of carbon fiber reinforced plastics using subcritical water. In: *Advanced Materials Research*, Medvids A., editor, Trans Tech Publications Ltd, Durnten-Zurich, p. 243, 2011. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.222.243.

⁷⁹ H. Yan, C. Lu, D. Jing, C. Chang, N. Liu, and X. Hou, Recycling of carbon fibers in epoxy resin composites using supercritical 1-propanol, *Carbon*, vol. 100, pp. 710–711, 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.053

⁸⁰ R. Pinero-Hernanz et al., Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water, *Composites Part A – Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, pp. 454–461, 2008. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.01.001.

no solo es posible recuperar la fibra, sino que también se pueden utilizar los diferentes monómeros para volver a dar un material termoestable que cumpla con los mismos requerimientos que el material de partida.

Dos de los grandes obstáculos encontrados por los procesos de solvólisis son: la variabilidad de compuestos que están presentes dentro de una resina termoestable con la dificultad de separación de componentes que esta implica para su posterior reutilización, y la variabilidad de resinas termoestables. Toda esta variabilidad hace que cada resina utilizada para la fabricación de un material compuesto sea un nuevo proceso de desarrollo en el que hay que estudiar los mejores parámetros de tiempo, temperatura y reactivos, así como un proceso de purificación diferente.

Por otro lado, es importante destacar que estos procesos de solvólisis están encontrando una gran dificultad en aquellas resinas en las que el carbono adyacente a la amina se encuentra tetra sustituido y por lo tanto no puede interactuar con el agente oxidante y el ácido, haciendo imposible su reciclado mediante los procesos que se están estudiando en la actualidad.

ESTRATEGIA DE RECICLADO QUÍMICO- REDES COVALENTES ADAPTABLES

Además de los procesos de solvólisis anteriormente comentados, es importante destacar que hay otra alternativa química para el reciclaje de materiales compuestos. A diferencia de todas las demás alternativas mencionadas dentro de este capítulo, esta estrategia parte de la base de que el material compuesto polimérico de estructura termoestable sea directamente diseñado y fabricado, teniendo en cuenta su fin de vida.

Este tipo de diseño es denominado eco-diseño, [81] e implica que el diseño de un material o de un componente no puede radicar solamente en su uso y las necesidades de su uso, sino que debe englobar toda su cadena de valor así como toda la vida útil del componente y del material. Siendo capaz de proveer

⁸¹ Lazăr, S.; Dobrotă, D.; Breaz, R.-E.; Rac, S.-G. Eco-Design of Polymer Matrix Composite Parts: A Review. *Polymers* 2023, 15, 3634, doi:10.3390/polym15173634.

alternativas de reprocesado, reutilización y de reciclaje desde el principio del diseño del material. [82,83]

En el caso de los materiales compuestos esto es algo complejo debido a los altos requerimientos que tienen y por lo tanto la especialización que es necesaria para los materiales y las aplicaciones en las que se utilizan. Siendo aún más crítico en el caso de los materiales termoestables pues no se pueden fundir ni reprocesar al final de su vida útil. Es por ello por lo que esta estrategia de las redes covalentes adaptables (CANs: *Covalent Adaptable Networks*) o redes dinámicas es tan especial. En esta estrategia se unen las capacidades y las virtudes de ambos tipos de materiales compuestos covalentes, uniendo de esta manera las propiedades químicas de cada uno de ellos.

En el caso de los materiales termoplásticos, la gran bondad de los mismos, es su capacidad para fundirse y volver a procesarse dando lugar a un nuevo producto. Este proceso que es debido a la rotura de las interacciones débiles entre cadenas poliméricas tras la absorción de energía en forma de calor permite a las cadenas poliméricas desplazarse una respecto a otra como en el caso de los termoplásticos.

En el caso de los materiales termoestables, su capacidad de hacer una red tridimensional con un alto rango de entrecruzamiento les otorga una estabilidad, mecánica y química excepcional. Siendo tremendamente complicado romper la red y por lo tanto degradar el material.

⁸² Mishnaevsky, L. Sustainable End-of-Life Management of Wind Turbine Blades: Overview of Current and Coming Solutions. *Materials* 2021, 14, 1124, doi:10.3390/ma14051124.

⁸³ Ares-Elejoste, P.; Seoane-Rivero, R.; Gandarias, I.; Iturmendi, A.; Gondra, K. Sustainable Alternatives for the Development of Thermoset Composites with Low Environmental Impact. *Polymers* 2023, 15, 2939, doi:10.3390/polym15132939.

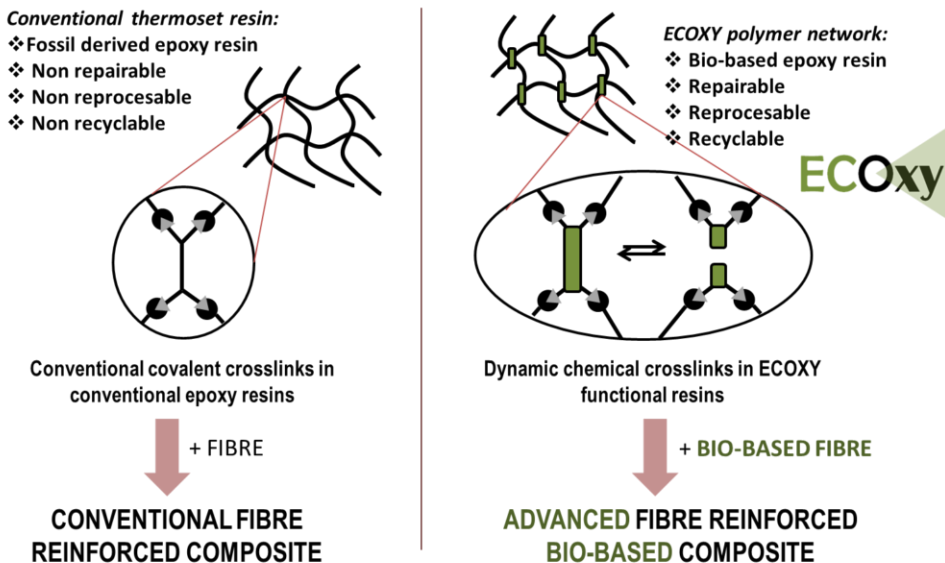


Figura 17. Comparación esquemática entre un termoestable estándar y un termoestable con capacidades dinámicas [84]

Ambas ideas son absorbidas por la estrategia de reciclaje químico mediante redes covalentes adaptables. Como el propio nombre indica, al igual que en los materiales termoestables convencionales, estos materiales forman una red tridimensional, de una naturaleza similar a la de sus semejantes comerciales, formando de esta manera una red infinita con una amplia diversidad de puntos de entrecruzamiento. No obstante, a diferencia de las redes termoestables convencionales en este caso ciertas estructuras moleculares se encuentran distribuidas a lo largo de la red. La naturaleza de estas estructuras moleculares les permite estar unidas covalentemente al resto de la red termoestable y tener una alta estabilidad. No obstante, cuando estas moléculas son alteradas por estímulos externos, se rompen

⁸⁴ Bio-based thermoset composites based on dynamic hardeners - Ecoxy Project (accessed on 13/04/2024)

sus uniones covalentes, [85] dando paso a una estructura con cadenas móviles. [86] Es gracias a este concepto de movilidad que en esta estrategia se puede tratar a un material termoestable como si fuera un material termoplástico y reprocesarlo mientras la red covalente está rota. Una vez el material ha sido reprocesado, mediante un proceso de post-curado es posible devolverlo a su estado de termoestable, mediante la recuperación del entrecruzamiento previo.

En literatura es posible encontrar una amplia variedad de moléculas que son capaces de hacer estos mecanismos, en la presente tesis se ha estudiado uno de ellos en particular (Equilibrio de Diels-Alder). [87]

Dependiendo del mecanismo por el cual tiene lugar la reacción seleccionada, es posible diferenciar entre dos naturalezas de redes covalentes adaptables: asociativas y disociativas

- Asociativas: Son aquellas en las cuales no es necesario que la red se rompa para que se den un cambio en el ordenamiento molecular de la red. En estos mecanismos el nuevo enlace se realiza antes de que el previo se rompa. Esto implica que, en estas estructuras, no se llega a romper por completo la red para tener movilidad. [88] Entre las diferentes estructuras o reacciones que se pueden encontrar para este tipo de mecanismos se pueden observar la tras carboxilación y los puentes disulfuro. En ambos casos es posible ver, como se forma un nuevo enlace antes de la rotura y por lo tanto, la red en ningún momento se llega a romper el entrecruzamiento de la red termoestable.

⁸⁵ Post, W.; Susa, A.; Blaauw, R.; Molenveld, K.; Knoop, R.J.I. A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications. *Polymer Reviews* 2020, 60, 359–388, doi:10.1080/15583724.2019.1673406.

⁸⁶ Samanta, S.; Kim, S.; Saito, T.; Sokolov, A.P. Polymers with Dynamic Bonds: Adaptive Functional Materials for a Sustainable Future. *J Phys Chem B* 2021, 125, 9389–9401, doi:10.1021/acs.jpcc.1c03511.

⁸⁷ Zhang W, Duchet J, Gérard JF. Self-healable interfaces based on thermo-reversible Diels–Alder reactions in carbon fiber reinforced composites. *J Colloid Interface Sci.* 2014;430:61-68. doi:10.1016/j.jcis.2014.05.007

⁸⁸ Krishnakumar B, Sanka RVSP, Binder WH, Parthasarthy V, Rana S, Karak N. Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers. *Chem Eng J.* 2020; 385:123820. doi:10.1016/j.cej.2019.123820

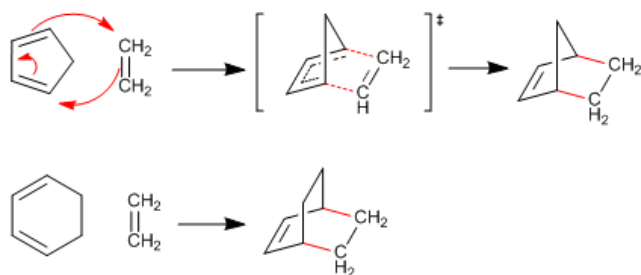


Figura 18. Esquema de la reacción de Diels-Alder que se lleva a cabo para la formación de un ciclohexeno, utilizando como dieno un ciclo. Sistema disociativo. [89]

- Disociativas: A diferencia del mecanismo anterior en este caso para que se dé la formación del nuevo enlace, sí que hay una pérdida del entrecruzamiento. [90,91] De esta manera este mecanismo funciona mediante una separación molecular y un posterior reordenamiento para dar lugar a un nuevo acoplamiento. El equilibrio de Diels-Alder es de los ejemplos más extendidos y estudiados de este tipo de asociación. [92]

Estos mecanismos permiten la reutilización de la resina y por tanto la reutilización del material compuesto, sin embargo, sus aplicaciones y utilizades no se limitan simplemente a actuar en la resina. Otra posibilidad de aplicación de estos mecanismos se basa en su uso para unir las fibras y la resina. Esta acción imprescindible para conseguir unas buenas propiedades del material, dado que de otra manera la interfase entre ambos materiales es muy débil y genera un punto de fallo. No solo es solucionada, sino que además conceptos de ecodiseño son posibles pues se abre la puerta a la separación a nivel molecular entre la resina y la fibra. No obstante, para que esto sea viable es necesario utilizar métodos

⁸⁹ Diels Alder con dienios cíclicos | ORGÁNICO CHEMISTRY (quimicaorganica.net) 30/03/2024

⁹⁰ Bin Rusayyis MA, Torkelson JM. Reprocessable covalent adaptable networks with excellent elevated-temperature creep resistance: Facilitation by dynamic, dissociative bis(hindered amino) disulfide bonds. *Polym Chem.* 2021;12:2760-2771. doi: 10.1039/D1PY00187F

⁹¹ Chakma P, Morley CN, Sparks JL, Konkolewicz D. Exploring how vitrimer-like properties can be achieved from dissociative exchange in anilinium salts. *Macromolecules.* 2020;53:1233- 1244. doi:10.1021/acs.macromol.0c00120

⁹² Xu X, Ma S, Wang S, et al. Fast-reprocessing, postadjustable, self-healing covalent adaptable networks with schiff base and diels-alder adduct. *Macromol Rapid Commun.* 2022;43: 2100777. doi:10.1002/marc.202100777

disociativos, dado que de otra manera al no darse una separación molecular no podríamos estar hablando de una correcta y completa separación de ambos componentes.

ESTRATEGIA DE RECICLADO ENZIMÁTICO

La última estrategia de reciclado y separación de los componentes de un material compuesto. Es la estrategia enzimática, de todos los casos comentados este es el que está en un estadio de mayor investigación. Mientras en los anteriores casos se pueden encontrar materiales compuestos industriales o semi industriales que han sido o son reciclados por esos métodos.

En el caso del ataque enzimático para la rotura de la red polimérica termoestable y por lo tanto para la separación de los componentes y su posterior reciclado, tan solo se ha llegado a demostrar esta tecnología a escala de laboratorio y en sistemas muy concretos.

El reciclaje enzimático, como su propio nombre indica, depende del desarrollo de ciertas enzimas que sean capaces de romper los enlaces de la resina termoestable. Para ello, se está trabajando en diferentes estrategias de evolución dirigida de las enzimas que permitan que las enzimas identifiquen grupos presentes en la resina termoestable y catalicen su rotura para dar lugar a ciertos monómeros.

Aunque hay diferentes estructuras poliméricas que están dando resultados en estos sentidos como son las esterasas, lacasas, peroxigenasas o las poliamidasas. [93] Todos los estudios están en una fase preliminar y necesitan seguir desarrollándose para poder dar lugar a enzimas que rompan de manera eficiente la estructura termoestable.

En el caso de las enzimas hay diferentes puntos que deben ser mejorados para una aplicación óptima de la solución.

- Aplicación de un conjunto de enzimas, cada resina termoestable puede ser muy diferente a nivel químico y eso implica que se necesiten diferentes

⁹³ Dolz, M.; Mateljak, I.; Méndez-Sánchez, D.; Sánchez-Moreno, I.; Gomez de Santos, P.; Viña-Gonzalez, J.; Alcalde, M. Colorimetric High-Throughput Screening Assay to Engineer Fungal Peroxygenases for the Degradation of Thermoset Composite Epoxy Resins. *Frontiers in Catalysis* 2022, 2, doi:10.3389/fclys.2022.883263.

enzimas para romper las estructuras y obtener así los monómeros deseados.

- Velocidad de reacción y tamaño de partícula, las enzimas tienen que acceder a los enlaces, por lo que actualmente las matrices poliméricas se están micronizando para poder aumentar la ratio superficie/volumen y hacer así lo más eficiente posible la reactividad de la enzima, aunque esta solución es óptima para los materiales compuestos cargados con nano o micropartículas, aquellos en los que el refuerzo es una fibra continua sufren una gran pérdida de valor debido al micronizado de la misma.

Teniendo en cuenta estas desventajas y el futuro de las enzimas, es posible que a lo largo de los próximos años se dé con una enzima que como las petasas, hacen posible la degradación de polímeros, en este caso termoestables, para obtener nuevamente los monómeros de partida, con una alta pureza y un coste reducido.

SINERGIAS DE RECICLADO

Como se ha estado comentando a lo largo de todos los procesos de reciclado mencionados, en el caso de los materiales compuestos poliméricos termoestables. Estamos ante unos materiales de muy alto valor añadido y con unas características de resistencia térmica, mecánica y química muy alta. Por lo que todos los procesos de reciclaje mencionados tienen ciertos obstáculos o no consiguen una perfecta separación de los componentes para que estos sean utilizados de nuevo como material de partida.

Las diferentes generaciones de materiales compuestos poliméricos han hecho y seguirán haciendo que estas matrices poliméricas sean cada vez más complejas para así poder abastecer y proveer de soluciones a los diferentes sectores y aplicaciones que en la actualidad están fuera del alcance de los materiales compuestos.



Figura 19. Representación de cómo llevar a cabo el proceso de reciclado de materiales compuestos mediante la sinergia de procesos mecánicos, químicos y enzimáticos. [94]

Es por estos motivos presentes y futuros, que hay que plantearse la unión de las diferentes estrategias de reciclaje. [95] Aplicando de esta manera cada una de las estrategias planteadas en aquellos materiales en los que es la más eficiente, e incluso combinándolas de tal manera que se consiga un proceso más eficiente y competitivo. [96]

Por ejemplo, en el caso de la degradación enzimática, ya se ha comentado que se puede mejorar el proceso mediante la aplicación de un proceso de micronizado del material compuesto, aumentando de esta manera el ratio superficie/volumen. Con esta sinergia entre el reciclaje mecánico y el reciclaje enzimático es posible obtener

⁹⁴ Reciclaje de compuestos termoestables: nuevas tecnologías para la industria del futuro (aitiip.com) 30/03/2024

⁹⁵ Peterson AM, Jensen RE, Palmese GR. Thermoreversible and remendable glass-polymer interface for fiber-reinforced composites. *Compos Sci Technol.* 2011;71(5):586-592. doi:10.1016/j.compscitech.2010.11.022

⁹⁶ J.R. Kennerley, R.M. Kelly, N.J. Fenwick, S.J. Pickering, and C.D. Rudd, The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process, *Composites Part A – Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 7, pp. 839–845, 1998.DOI: 10.1016/S1359-835X(98)00008-6.

ratios de reciclaje más cercanos a los obtenidos de manera mecánica, mientras se da un alto valor al termoestable obtenido.

Otra posibilidad de sinergia se puede dar entre los diferentes procesos químicos [97] e incluso con el proceso enzimático. De esta manera se aplica un proceso de ecodiseño al material termoestable que hace más fácil la identificación de ciertos enlaces, así como la primera rotura de la red termoestable. Para posteriormente hacer una rotura química de la red, mediante solvólisis y finalizar con una purificación de los componentes obtenidos mediante la rotura específica de las moléculas que se obtienen mediante procesos biológicos como son los ataques enzimáticos. Para poder llevar a cabo procesos como los mencionados, es importante que tengamos en cuenta las necesidades específicas de cada uno de los mismos, desarrollándolas para poder llevarlas a cabo de manera continua.

⁹⁷ Shen, M.; Cao, H.; Robertson, M.L. Hydrolysis and Solvolysis as Benign Routes for the End-of-Life Management of Thermoset Polymer Waste. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 2020, 11, 183–201, doi:10.1146/annurev-chembioeng-120919-012253.

2.1.7 SOLUCIÓN: PLAN DE ACCIÓN HACIA UNA ECONOMÍA CIRCULAR

Los materiales compuestos llevan más de medio siglo siendo desarrollados, un claro ejemplo de esto es su aplicación al sector aeronáutico, donde ya en 1975 se contaba con aviones con materiales compuestos. Es por este motivo que en el sector se habla de los materiales compuestos de cuarta generación. Estos materiales, se utilizan debido a sus altas propiedades y a los aditivos y refuerzos que los componen y les otorgan las propiedades mecánicas necesarias para el sector aeronáutico. Este caso no inherentemente del sector aeronáutico, sino que es idéntico en otros sectores industriales en los que se están aplicando los materiales compuestos.

Debido a esta evolución de los materiales compuestos, ya de por si difícilmente reciclables, siguen aumentando su complejidad y por tanto complicando su reciclaje. Es por este motivo que para poder aplicar con éxito todas estas estrategias de reciclado de materiales, es necesario no cerrarse a una de las tecnologías o a la combinación de las mismas. Si no que los materiales compuestos tienen que abrazar estrategias como el ecodiseño, para así poder llegar al final de su vida útil como producto, pero no como material y mucho menos como moléculas de alto valor añadido, siendo posible encontrarles nuevas funcionalidades.

Una vez implementada la idea de circularidad en el material, para que estos materiales actualmente provenientes del petróleo se puedan catalogar como materiales completamente sostenibles. Es necesario ir más allá y no solo pensar en el reciclaje de los materiales si no también en el origen de los mismos. Dando así una solución sostenible al final de su vida y otra para el inicio de la misma, mediante el uso de resinas y refuerzos de origen bio.

RESINAS DE ORIGEN BIO BASADO

Las resinas poliméricas tienen, por lo general, origen en el petróleo y por ello se les trata como materiales provenientes de combustibles fósiles. Las cadenas poliméricas, son cadenas con un alto valor añadido, pues se aplican procesos de alta energía para su sintetizado y se terminan formando materiales de alto valor. Pese a todo este valor que se obtiene de este uso de fuentes no renovables y todos

los procesos de reciclaje que se pueden llegar a implementar para conseguir alargar la vida media de todos estos materiales. Su impacto medio ambiental es muy elevado, siendo el proceso de síntesis y su origen uno de los puntos que mayor impacto medioambiental llegan a tener. Es por estos motivos que la industria, los consumidores y los agentes de investigación están buscando nuevas fuentes de las que poder llegar a sintetizar estos mismos materiales u otros que compitan con ellos en términos de funcionalidad y rendimiento.

En el caso de los materiales termoplásticos, es muy fácil identificar ya en el mercado diferentes materiales que, en lugar de provenir del petróleo, vienen de fuentes naturales y así consiguen reducir su huella de carbono. En este sentido se puede identificar con facilidad materiales como el poliácido láctico (PLA por sus siglas en inglés *polilactic acid*) o polihidroxialcanoatos (PHA por sus siglas en inglés *polyhydroxyalcanoates*) dado que estos ya han llegado al mercado, además de otras tendencias como es el almidón termoplástico (TPS por sus siglas en inglés *ThermoPlastic Starch*), o aquellos materiales que utilizan alginato como recurso principal. Además de estos materiales es posible encontrar en el mercado otras alternativas poliméricas en las que se han utilizado fuentes vegetales para dar lugar a estructuras moleculares idénticas a las que se están consiguiendo actualmente desde el petróleo.

Estas dos aproximaciones, son la base de las estrategias utilizadas para el desarrollo de termoestables de origen vegetal. En el caso de las resinas epoxi, una de las resinas termoestables más investigadas y adelantadas en el desarrollo de resinas de origen vegetal, es posible encontrar dos grandes familias de moléculas con fuentes renovables.

Por un lado, están las cadenas largas de carbono. Estas cadenas largas de carbono pueden mostrar cierto número de insaturaciones, como hacen en los aceites vegetales y son estos puntos de insaturación los que gracias a procesos químicos terminan incorporando el anillo epoxi. De esta manera en estas cadenas largas de carbono, cada una de las insaturaciones pasan a tener un anillo epoxi haciendo que aquellas moléculas con un gran número de insaturaciones tengan un gran número de puntos de entrecruzamiento. Pese a que estas moléculas pueden llegar a contar con una gran cantidad de insaturaciones hasta 4 o 5. El gran número de carbonos de la cadena (Superior a 18) y la movilidad de los mismos (Carbonos sp²) hacen que

aquellas resinas generadas a partir de estas moléculas no lleguen a tener unas propiedades térmicas muy elevadas, llegando a tener temperaturas de transición vítrea inferiores a 20 °C. [73]

Por otro lado, hay resinas epoxi de origen vegetal que también cuentan con anillos aromáticos, que permiten aumentar las propiedades térmicas de las resinas. En este campo es posible encontrar fundamentalmente dos anillos como son el proveniente de la vainillina y el del Hidroximetilfurfural (HMF por sus siglas en inglés *hydroxymethylfurfural*), en ambos casos es posible partir de estas estructuras cíclicas, para dar lugar a estructuras más complejas con un determinado número de puntos de entrecruzamiento 2, 3 o 4. Y así conseguir unas determinadas propiedades.

Gracias a estas estrategias, ha sido posible no solo la generación de resinas epoxídicas comerciales con un alto contenido de material de origen renovable. Como es el caso de la gama de resinas “greenpoxy” que gracias a estas estrategias ha conseguido llegar a superar el 50% del contenido de la resina de origen vegetal.

Sino que además ha sido posible la sustitución de compuestos tan utilizados en las resinas epoxi como la diglicil éter bisfenol A (DGBA por sus siglas en inglés Bisphenol A diglycidyl ether) por otros elementos de igual naturaleza química, pero de origen vegetal, como es la diglicil éter de vainillina (DGVA por sus siglas en inglés *Diglycidyl ether of vanillyl alcohol*). Gracias a esta sustitución se ha abierto la puerta a la eliminación de componentes de alta toxicidad y alto impacto medioambiental como es el caso del bisfenol-A, que es un elemento muy común en las resinas poliméricas.

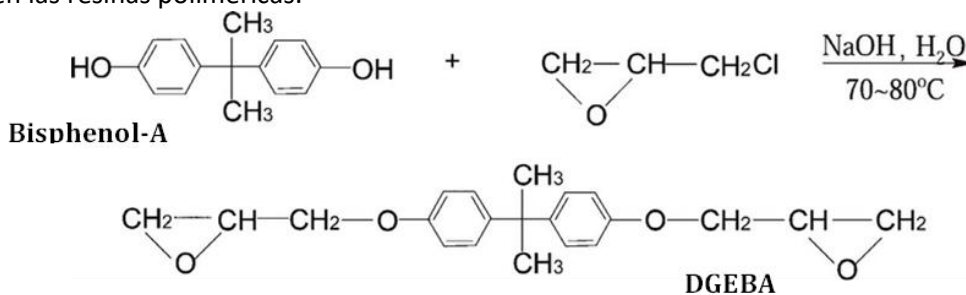


Figura 20. Proceso de fabricación de la DGEBA, a partir de bisphenol-A

Gracias a la combinación de estas moléculas de origen vegetal es posible modificar y fabricar resinas con un alto contenido biobasado y unas propiedades competitivas.

No obstante, es imposible conseguir un sistema termoestable 100% biobasado, mientras tan solo se esté reformulando uno de los componentes de la resina. Es por este motivo que las últimas investigaciones realizadas, no solo se enfocan en el hecho de buscar nuevas moléculas epoxídicas de origen vegetal, sino que también miran el origen y la estructura molecular de las aminas y alcoholes utilizados, dando lugar a endurecedores de origen renovable.

Con respecto a los endurecedores, estructuras moleculares similares están siendo investigadas, desde aminoácidos y ureas a la posible formación de anillos o estructuras que contengan aminas o alcoholes como grupos terminales. Igualmente, que con los componentes epoxi, moléculas con poca libertad de movimiento y muchos puntos de entrecruzamiento (grupos funcionales) terminan dando estructuras poliméricas más complejas y por lo tanto unas propiedades térmicas más elevadas. Mientras que aquellas moléculas con pocos puntos de entrecruzamiento y mucha libertad de movimiento dan lugar a redes termoestables con mayor libertad y por lo tanto con una menor temperatura de transición vítrea y unas propiedades mecánicas más elásticas.

FIBRAS DE ORIGEN VEGETAL

De cara a conseguir un material compuesto completamente sostenible, no solo se ha de atajar el origen de la estructura polimérica. Si no que también es fundamental, ser conocedor del origen del refuerzo que se utiliza para reforzar las propiedades del material. En este caso concreto, el foco está puesto en las fibras, y la sustitución de las fibras de carbono o vidrio por unas fibras con un menor impacto medio ambiental.

Las fibras de vidrio, silicatos, que se obtienen de fuentes minerales y las fibras de carbono, basadas únicamente en carbonos, obtenidas a partir de fuentes fósiles. Son los dos tipos de fibras más utilizados en la industria debido a su precio y sus propiedades. No obstante, la necesidad de buscar nuevas estrategias que permitan

un descenso de la huella de carbono de los materiales está llevando a las diferentes industrias a buscar nuevas alternativas. [98]

En el caso de la fibra de carbono, no hay ninguna fibra en la actualidad que este siendo capaz de competir con sus propiedades mecánicas. Debido a esta superioridad mecánica, las estrategias de sostenibilidad no se están enfocando en la sustitución del material, sino en la síntesis de fibras de carbono utilizando materiales de origen vegetal como punto de partida, como puede ser la lignina [99] Estas estrategias, de fabricación han demostrado poder llegar a tener unos resultados muy positivos y prometedores para la sustitución de las fibras de carbono convencionales por las fibras de carbono de origen vegetal. [100]

Para el caso de las fibras de vidrio, la situación es diferente. Estas fibras provienen de orígenes minerales, lo que implica que no se puede realizar una sustitución en origen dado que sus estructuras no se pueden encontrar en fuentes renovables. No obstante, las propiedades de las fibras de vidrio son inferiores a las de las fibras de carbono por lo que si pueden llegar a ser sustituidas por otras fibras de origen vegetal. Debido a la idea de economía circular y reducción del impacto medioambiental, la sustitución de las fibras de vidrio por fibras naturales a nivel mundial se está dando con diversidad de fibras, utilizando cada área aquellas fibras naturales con mayor potencial y disponibles en su entorno.

No obstante, hay dos tipos de fibras naturales que destacan, en Asia, el foco está puesto en las funcionalidades y el potencial de la fibra de bambú como sustituto de la fibra de vidrio. Mientras que en Europa la fibra que mejores propiedades y capacidad de sustitución del vidrio está demostrando, es la fibra de lino. Estas fibras, que destacan por sus amplios cultivos en el norte de Francia y Bélgica, pueden ser trabajadas de diferentes maneras, dando lugar a las mismas estructuras que las fibras de vidrio.

⁹⁸ S.V. Joshi, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, and S. Arora, Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?, *Composites Part A*, vol. 35, no. 3, pp. 371–376, 2004. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.016.

⁹⁹ Culebras M, Beaucamp A, Wang Y, Clauss M, Frank E, Collins MN. Biobased structurally compatible polymer blends based on lignin and thermoplastic elastomer polyurethane as carbon fiber precursors. *ACS Sustain Chem Eng*. 2018;6:8816– 8825. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01170

¹⁰⁰ Kadla, J.F.; Kubo, S.; Venditti, R.A.; Gilbert, R.D.; Compere, A.L.; Griffith, W. Lignin-Based Carbon Fibers for Composite Fiber Applications. *Carbon* 2002, 40, 2913–2920.

Aunque el lino está siendo una de las fibras con mayor potencial en el mercado Europeo, es importante destacar que este no es el único tipo de fibra que se está abriendo hueco, otras fibras naturales como son el cáñamo o el yute se están estudiando cada vez más.

Los temas de estudio de estas fibras no se orientan solamente a sus propiedades sino al proceso global que hay que llevar a cabo para introducirlos en el campo de los materiales compuestos, desde su extracción hasta su uso como tejidos, prensados o fibras cortas.

Uno de los grandes nichos para las fibras naturales es su incorporación en matrices poliméricas como fibras cortas, donde destaca la variabilidad de fuentes de fibra (plátano, naranja, palma...). Aquellos materiales compuestos de fibra corta no requieren propiedades mecánicas tan elevadas como en el caso de las fibras continuas tejidas, y por lo tanto hay una mayor variedad de fibras que pueden abastecer dichas necesidades y productos en los que integrarlas. Las fibras cortas son comúnmente utilizadas como refuerzo en materiales termoplásticos, lo que les permite tener un mayor espectro de aplicaciones.

INTERACCIÓN ENTRE LA RESINA Y LA FIBRA

Conocidas las naturalezas de ambas estrategias, la utilización de resinas de origen vegetal y el uso de refuerzos vegetales en los materiales compuestos. Es importante mirar a la interacción entre dichos componentes. Aunque los primeros esfuerzos en un material compuesto se suelen centrar en la resina y la fibra, es de extrema importancia que también se tenga en cuenta el efecto que estos un cambio en estos componentes va a producir en la interacción fibra/resina, al igual que su duración en el tiempo e impacto en la vida útil del material. [101]

Por ejemplo, la sustitución de una fibra de vidrio formada por silicatos y modificada superficialmente con diferentes componentes para potenciar su interacción con la resina, por una fibra de origen celulósico sin tratar superficialmente puede dar lugar a cambios en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos que vayan más allá de lo esperado. Es por este motivo, que es importante tener en cuenta la

¹⁰¹ A.L. Duigou, P. Davies, and C. Baley, Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites, Composites Part A, vol. 48, pp. 121–128, 2013. DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.01.010.

naturaleza de las químicas superficiales de ambos componentes, y comprender el tipo de interacción que se está dando entre ellos.

En la mayoría de los casos las interacciones entre ambos materiales pueden ser mejoradas mediante la introducción de un compuesto de naturaleza intermedia [102,103] o un tratamiento químico, [104] que ejerza de puente entre componentes. Estos compuestos de naturaleza intermedia suelen contar con dos partes. Por un lado, una parte apolar, y, por otro lado, una cabeza o parte polar, en la que destacan ciertos átomos con una electronegatividad superior a la del resto de su entorno.

Gracias a la presencia de ambos tipos de estructuras en la misma molécula, estas se pueden orientar, dejando a cada uno de los lados con una parte de su estructura y permitiendo que la interacción entre componentes sea más fuerte. [105] Este cambio en el tipo de interacción se debe a la generación de fuerzas intramoleculares, como son las fuerzas de Van der Waals o los puentes de hidrógeno, entre los componentes de la molécula. Consiguiendo así una unión intramolecular entre las partes y haciendo que estas no se repelan y se puedan generar puntos de fractura en la interfase.

Es por estos motivos que para decir que un material compuesto es de origen natural, es necesario que no solo el refuerzo y la matriz polimérica sean de origen vegetal, sino que también el aditivo puente en la interfase tenga este mismo origen.

¹⁰² B.M. Wood, S.R. Coles, S. Maggs, J. Meredith, and K. Kirwan, Use of lignin as a compatibilizer in hemp/epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 16, pp. 1804–1810, 2011. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.06.005.

¹⁰³ Zanjani JSM, Baran I. Co-bonded hybrid thermoplastic-thermoset composite interphase: Process-microstructure-property correlation. *Materials*. 2021;14:291. doi:10.3390/ma14020291

¹⁰⁴ I. Van de Weyenberg, J. Ivens, A. De Coster, B. Kino, E. Baetens, and I. Verpoest, Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1241–1246, 2003. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00093-9.

¹⁰⁵ Nelyub VA, Borodulin AS, Kobets LP, Malysheva GV. A study of structure formation in a binder depending on the surface microrelief of carbon fiber. *Polym Sci Ser D*. 2016;9:286–289. doi:10.1134/S1995421216030187

Los trabajos en este campo se están ampliando conforme crece el estudio de nuevas fibras y su uso en matices poliméricas. [106-108]

Otra aproximación muy utilizada en el campo de las superficies es la modificación electrónica de la misma, [109] este método de mejora de las interacciones entre dos materiales se basa en la generación mediante electrones de una superficie dadora de electrones y por tanto una superficie que es capaz de generar interacciones intramoleculares de mayor nivel, más fuertes. En estas estrategias, destaca el uso del plasma [110] como fuente externa de electrones. Diferentes pistolas de plasma con diferentes gases pueden ser utilizadas dependiendo de la naturaleza de la fibra y de la potencia necesaria para modificar su superficie.

DIGITALIZACIÓN Y RECICLAJE

Una vez atajados y tenidos en cuenta todos los diferentes componentes y estructuras moleculares en las que hay que cambiar el origen del material para hacerlo más sostenible y viable desde el punto de vista de la economía circular. Tenemos que pensar en el uso de las diversas herramientas disponibles para facilitar y o favorecer el cambio. Estas herramientas van desde el uso de estrategias de fabricación más sostenibles, mediante la reducción y reciclaje de consumibles de fabricación o su origen, al uso de herramientas digitales que nos permitan reducir el consumo e incrementar la eficiencia de nuestros procesos de síntesis, fabricación e innovación de nuevos materiales.

Durante estos últimos años y más concretamente en este último año (2023) los desarrollos digitales han tomado una gran fuerza con el desarrollo de la inteligencia

¹⁰⁶ Borodulin A, Kalinnikov A, Tereshkov A, Kharaev A. New polymeric binders for the production of composites. *Mater Today Proc.* 2019;11:139-143. doi:10.1016/j.matpr.2018.12.121

¹⁰⁷ Zheng Y, Wang X, Wu G. Chemical modification of carbon fiber with diethylenetriaminepentaacetic acid/halloysite nanotube as a multifunctional interfacial reinforcement for silicone resin composites. *Polym Adv Technol.* 2020;31:527-535. doi:10.1002/pat.4793

¹⁰⁸ Pizzi A, Papadopoulos AN, Policardi F. Wood composites and their polymer binders. *Polymers.* 2020;12:1115. doi:10.3390/polym12051115

¹⁰⁹ M.S. Islam, K.L. Pickering, and N.J. Foreman, Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.119, no. 6, pp. 3696–3707, 2011. DOI: 10.1002/app.31335.

¹¹⁰ Kanthraju S, Vinodhini J, Bhowmik GMS. An investigation to enhance the mechanical property of high-performance thermoplastic composite through different plasma treatment. *Polym Compos.* 2023;44(1):178-189. doi:10.1002/pc.27037

artificial. Estas grandes capacidades de computación son una de las mayores herramientas que podemos utilizar a la hora de sintetizar y diseñar el futuro de los materiales compuestos. Las herramientas digitales nos pueden ayudar a predecir las propiedades de los materiales, así como los puntos de fallo de las estructuras complejas que se fabriquen. Es por este motivo, que materiales y procesos tan complejos como los vinculados a los materiales compuestos y su preparación, pueden encontrar en las herramientas de inteligencia artificial y procesamiento de datos un gran aliado para su desarrollo.

El potencial de la inteligencia artificial puede aumentar el rendimiento de las fibras de origen vegetal mediante la medición de su variabilidad y dependencia de factores externos a la cadena de valor del material compuesto como es la cosecha, o las lluvias, simplificando y asegurando que las fibras de origen vegetal se puedan introducir en las cadenas de producción.

Además, los procesos de digitalización pueden ser una herramienta imprescindible en el proceso de selección del método de reciclaje seleccionado para los materiales compuestos. Ayudando a la aplicación de una economía circular mediante una metodología de trabajo digital que permita a los materiales compuestos abrazar los principios de sostenibilidad y circularidad.

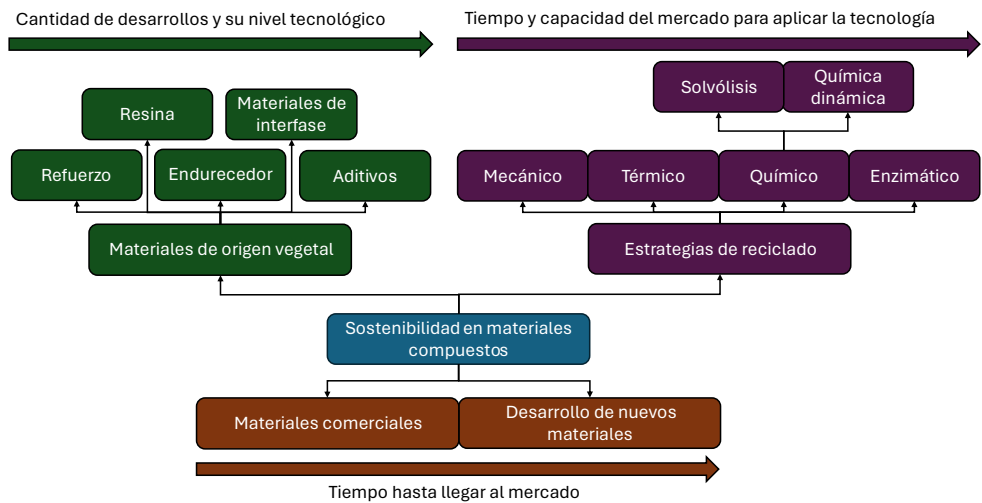


Figura 21. Esquema de los desarrollos que se están llevando a cabo para alcanzar la sostenibilidad de los materiales compuestos, desde el desarrollo de materiales, desde su origen y sus estrategias de reciclado.

2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las preparaciones de cada una de las muestras utilizadas para el análisis de las propiedades de los materiales compuestos, estructuras termoestables o fibras utilizadas se han realizado de manera analítica, controlando los diferentes parámetros pertinentes en cada una de las situaciones, siendo los parámetros preferentes el tiempo y la temperatura.

En el caso de la preparación de las resinas, es importante separar la preparación de las resinas para su posterior curado, ya sea mediante infusión para dar una correcta impregnación de las fibras, de aquellas preparaciones en molde para obtener probetas a caracterizar, de la preparación de los componentes de Diels-Alder que serán posteriormente introducidos en la resina termoestable.

La preparación de las resinas se ha realizado mediante el pesado de los diferentes componentes para dar lugar al ratio correcto endurecedor/epoxi. Además, las muestras han sido calentadas durante su preparación para promover su disolución en uno de los otros componentes como es el caso de las resinas biobasadas, o para que todos los componentes del endurecedor quedaran perfectamente disueltos en una sola fase, mediante el uso de disolventes como la acetona.

Por otro lado, la preparación de los aductos a introducir en las resinas termoestables se ha realizado mediante procesos estándar de síntesis química con pasos de purificación líquido-líquido y filtraciones.

Así como es importante destacar la preparación de las resinas, también es importante mencionar el pretratamiento de las fibras y en este escenario es importante diferenciar entre las estructuras de fibras vegetales utilizadas para la fabricación de materiales compuestos para transporte y construcción, de las fibras de carbono utilizadas en las investigaciones sobre el uso de los aductos de Diels-Alder como estrategia de ecodiseño para separar las fibras de las resinas.

En el primero de los casos, se están tratando fibras vegetales, que debido a su naturaleza tienden a absorber agua. Tomando especial relevancia la eliminación de agua adsorbida sobre la superficie de la fibra, dado que puede generar problemas durante la infusión y en la adhesión y generación de fuerzas intermoleculares entre componentes. Es por este motivo que, en el caso de las preparaciones de muestras

con tejidos de fibras naturales, se optó por dejar las fibras entre 70-80 °C durante al menos una hora. [111] En esta hora se observó como el vacío paso de valores de 0,9 a 0,95 bar. Esta diferencia debida al agua presente en las fibras permitió una mejor preparación de dichas muestras, haciendo posible llevar a cabo el proceso de infusión con una mayor seguridad.

Respecto a las fibras de carbono, el proceso era completamente diferente, en este caso las fibras se sometieron a diferentes procesos químicos que permitieron anclar las estructuras de Diels-Alder en su superficie y así asegurar, que las moléculas epoxi reaccionarían covalentemente con estos aductos anclados en la superficie y promover la posterior separación de ambas estructuras, una vez se utilice el estímulo externo apropiado para la rotura de este equilibrio de Diels-Alder.

¹¹¹ C. Baley, A.L. Duigou, A. Bourmaud, and P. Davies, Influence of drying on the mechanical behavior of flax fibres and their unidirectional composites, *Composites Part A*, vol. 43, no. 8, pp. 1226–1233, 2012. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.03.005.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Con todas las muestras de fibra, resina y materiales compuestos preparadas. En cada uno de los estadios de la investigación, así como con los diferentes colaboradores de la misma, se definieron los parámetros necesarios para una correcta caracterización del material que permitiera la obtención de unas conclusiones de calidad en cada una de las estrategias de circularidad empleadas en el marco de la investigación. En estos puntos se pueden encontrar descripciones de cada uno de los equipos utilizados durante la investigación, así como un pequeño resumen de su utilidad en la misma y el objeto con el que fueron utilizadas.

2.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS

En el caso de las técnicas de caracterización utilizadas para la resina. Es importante destacar las diferencias que cada uno de los sistemas epoxídicos termoestables han presentado y que por este motivo no todas las muestras han sido caracterizadas con todas las técnicas mencionadas. En algunos casos la naturaleza comercial de la muestra hacía innecesaria la caracterización de esa muestra por esta técnica. Mientras que en otros casos debido a la naturaleza de la muestra y de las medidas o características buscadas, se optó por otras técnicas que eran óptimas para su obtención.

De esta manera tanto el doctorando Julio Vidal como los diferentes colaboradores involucrados en cada uno de los estadios de la investigación, procedieron a realizar un análisis exhaustivo de las muestras con una cantidad finita de recursos, y por lo tanto debiendo seleccionar del portafolio de técnicas de caracterización disponibles, aquellas que se ajustaban a las características de la muestra, a las propiedades buscadas y al uso eficiente de los recursos disponibles.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La técnica de caracterización calorimétrica de diferencial de barrido es una de las técnicas con más recorrido y más capacidad a la hora de caracterizar una resina. Es por este motivo que esta ha sido una de las técnicas más utilizadas en la investigación para poder conocer las características y necesidades de las resinas. El equipo de DSC permite hacer estudios sobre el curado de una resina termoestable a una temperatura dada, mientras que diferentes softwares permiten mediante la interpolación de los diferentes procesos de curado, el cálculo y aproximación de como varían los tiempos de reacción a diferentes temperaturas para terminar dando un grado de entrecruzamiento determinado. De esta manera, el DSC ha sido una de las herramientas más potentes para conocer, el nivel de modificación que cada uno de los diferentes porcentajes de molécula de Diels-Alder estaba teniendo sobre la resina termoestable, así como el comportamiento de la molécula y el conocimiento de los procesos exotérmicos y endotérmicos que tienen lugar conforme se aumenta su temperatura. En el caso de las moléculas Diels-Alder era posible relacionar estos procesos con su separación, reacciones secundarias, fusión...

Por otro lado, una vez que el termoestable está perfectamente curado. Un calentamiento rápido de la muestra es capaz de mostrar la temperatura de transición vítrea, gracias a la energía absorbida por las cadenas. Mediante la medida de esta temperatura se conocen y se pueden extrapolar algunas de las propiedades más interesantes de un material termoestables.

Estas tres funcionalidades han sido las que han llevado al DSC a convertirse en una de las herramientas fundamentales en la caracterización y el desarrollo de la investigación descrita. La relación entre el nivel de entrecruzamiento, la temperatura de curado y el tiempo de curado de la resina, el cálculo de propiedades térmicas como es la temperatura de transición vítrea y por último el cálculo y la temperatura a la que tiene lugar una reacción de entrecruzamiento.

Con estas tres funcionalidades el equipo utilizado ha sido el A METTER TOLEDO DSC 3+ Star System (Columbus, Ohio, EEUU). En el caso del estudio de las moléculas de Diels-Alder preparadas dentro del marco de la tesis. Los ciclos utilizados han consistido en un proceso de calentamiento a 5 °C/min, desde 25 °C hasta los 120

°C. Para repetir este proceso después de varios tiempos de relajación y de esta manera poder observar la capacidad del equilibrio de tener lugar en diferentes tiempos.

Sin embargo, para conocer la cinética de la reacción de curado de las resinas, los ciclos de calentamiento utilizados fueron de 5 a 160 °C a diferentes velocidades (1°C/min up a 20°C/min). En todos los casos las muestras fueron medidas un mínimo de 3 veces para asegurar la repetibilidad del proceso y comprobar que las conclusiones y resultados obtenidos de cada una de las medidas eran correctas.

ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)

El análisis mecánico dinámico, se basa en el estudio del módulo de flexión o de Young (dependiendo del tipo de ensayo) de una muestra a diferentes temperaturas. De esta manera es posible observar los cambios en las propiedades mecánicas de un material dependiendo de la temperatura en la que tiene lugar el proceso. Para materiales termoestables compuestos, como los estudiados en esta investigación, hay dos módulos el módulo de almacenamiento E' y el módulo de pérdida E'' , y es la suma de los mismos la que permite calcular el módulo compuesto E^* .

$$E^* = E' + iE'' \quad (I)$$

Además, el ratio de los dos módulos anteriores es el que proporciona $\tan \delta$.

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

Es por este motivo que la caída del valor de $\tan \delta$ a una temperatura determinada se relaciona con la temperatura de transición vítrea del material. Dado que es a esta temperatura a la que sus propiedades mecánicas varían y por lo tanto hay movimiento en las cadenas moleculares que la conforman.

En esta investigación se han utilizado dos equipos de DMA, dependiendo de los colaboradores con los que se ha participado en cada una de las investigaciones. En el primero de los casos, se utilizó para poder comprender el efecto que las moléculas de Diels-Alder adheridas a la superficie de las fibras de carbono tenían

sobre las propiedades del material compuesto final, el equipo en cuestión era un Q800 (TA, Austin, EEUU) con muestras de $17.5 \times 12 \times 40 \text{ mm}^3$ (ISO 6721-11 [112]), que se ensayaron en un único cantiléver que se calentó utilizando una rampa de temperaturas de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, desde -100°C hasta 150°C , con una amplitud de $10 \mu\text{m}$ y aplicando diferentes frecuencias 1 Hz, 5 Hz, 10 Hz & 50 Hz. Aunque el equipo permite medir el módulo, dado que este está compuesto de un componente elástico.

En este caso gracias al uso de diferentes frecuencias, y a la utilización de la ecuación de Arrhenius fue posible no solo calcular las entalpías de cada una de las reacciones si no relacionar los datos obtenidos de los diferentes ensayos mecánicos con la E_a que es necesaria aplicar a los diferentes materiales entrecruzados para que se dé movimiento entre las diferentes cadenas poliméricas [113] y de esta manera entender como los aductos adheridos a la fibra modificaron los materiales compuestos.

Para el estudio del comportamiento de las resinas termoestables en cuya matriz se había incorporado una cantidad determinada de monómero de Diels-Alder, se utilizó un Q850 (TA, Austin, EEUU). En el cual se llevaron a cabo las medidas con unas probetas de $30 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$, estas se llevaron desde -20°C a 150°C con una frecuencia de 1 Hz, 0,1% deformación y una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. La aplicación de sucesivos ciclos permitió observar el comportamiento del aducto de Diels-Alder al igual que el comportamiento térmico de la resina. Además, se optó por realizar un proceso de relajación después de los ciclos para así comprender el proceso de recuperación del mismo, una vez introducido en una red termoestable compleja. Este ensayo consistió en mantener una temperatura fija de 60°C , y aplicando la misma frecuencia y deformación que anteriormente, observar cambios en el módulo en referencia al tiempo.

¹¹² ISO 6721:2019 Materiales compuestos plásticos reforzados con fibras. Determinación de la resistencia a la cizalla interlaminar aparente por el método de ensayo de flexión con poca separación entre apoyos.

¹¹³ G. Li, P. Lee-Sullivan, R.W. Thring, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2000, 60, 377–390, doi:10.1023/A:1010120921582

INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El estudio de infrarrojos de una matriz termoestable permite conocer los cambios en los diferentes grupos funcionales y estructuras químicas que la componen. [114] De esta manera la aplicación de una técnica de estas características permite monitorizar y controlar como la estructura química de una resina termoestable varia conforme avanza su proceso de curado. Al igual que es posible utilizarla para monitorizar el proceso de curado, también se puede utilizar para comprender, si después de un proceso de entrecruzamiento, siguen estando presentes en el material entrecruzado los grupos involucrados en la reacción química y de esta manera saber si la resina termoestable aún tiene una mayor capacidad de entrecruzamiento. Para este experimento se utilizó un equipo de Bruker Alpha FTIR con Platinum-ATR que es capaz de medir con una resolución de 4 cm^{-1} , mediante el registro de 24 escaneados desde 4000 a 400 cm^{-1} .

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En el caso del análisis termogravimétrico el equipo utilizado fue un Netzsch Libra II TGA que se llevó desde 25 a 800°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con una atmosfera de N_2 ($50\text{ ml}/\text{min}$), acabando el ensayo con una isoterma de 20 min a 800°C y atmosfera inerte.

Con estas mediciones, fue posible comprender la estabilidad térmica que las diferentes modificaciones químicas causaron en las resinas, y obtener de este modo una mayor cantidad de información sobre las características de cada una de las matrices poliméricas preparadas.

¹¹⁴ Nikolic, G.; Zlatkovic, S.; Cakic, M.; Cakic, S.; Lacnjevac, C.; Rajic, Z. Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors*. 2010, 10(1),684-696, doi: 10.3390/s100100684

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La caracterización de moléculas por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) proporciona información detallada de la misma. Aunque se pueden analizar diferentes núcleos atómicos, los más utilizados en química orgánica son el ^1H y el ^{13}C , principales componentes de las moléculas orgánicas. El equipo utilizado es un Bruker AVANCE II 300 MHz de tres canales, sondas QNP (^{13}C - ^{19}F - ^{31}P / ^1H), TXI (^1H /BB/ ^{31}P), equipado con un muestreador automático.

Para poder obtener información de estos equipos es necesario que en el solvente en el que se disuelven las muestras no estén presentes los núcleos atómicos que se van a analizar, de otra forma, la señal del disolvente apantallaría las señales de la muestra y sería imposible realizar un análisis detallado. En nuestro caso los estudios realizados, se han hecho en base al ^1H y por lo tanto los disolventes que se han utilizado (DMSO, Acetona, Cloroformo) eran disolventes deuterados.

Una señal en RMN se caracteriza básicamente por tres propiedades:

1. Posición (desplazamiento químico, δ , ppm). Gracias a la posición somos capaces de conocer en qué tipo de grupo funcional se encuentra el átomo.
2. Intensidad (integrales). Dado que la intensidad, se refleja en el área bajo el pico, gracias a ella podemos saber el número de átomos es proporcional al número de átomos contribuyen a la señal. El área bajo el pico es proporcional al número de átomos.
3. Multiplicidad (patrón de desdoblamiento) acoplamientos: Finalmente, con la forma del pico, somos capaces de obtener información sobre los protones del entorno.

Las principales interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y hetero nucleares) y el acoplamiento cuadrupolar.

2.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS

Al igual que es importante conocer las propiedades y las modificaciones que se realizan en la resina termoestable, siendo así conocedores del impacto que estas modificaciones pueden tener en el material compuesto final. Es también de extrema importancia ser conocedor de las propiedades de las fibras y de cómo los cambios en la superficie de las mismas se transforman en cambios en el material compuesto.

ÁNGULO DE CONTACTO Y MOJABILIDAD

En el caso de la modificación de la superficie de la fibra mediante la inclusión de aductos de Diels-Alder que permitan separarla de la matriz. Es importante, controlar cada uno de los pasos de reacción, así como observar los cambios finales. Estas medidas se llevaron a cabo con un medidor de ángulos de contacto de agua Krüss K100 MK2 Tensiometer (Alemania), que aplica el método de Wilhelmy. Para la medida de estas muestras fueron necesarios textiles de fibra de carbono de 20x20 mm², que se colocaron de manera perpendicular al líquido permitiendo mojar el tejido y que el agua ascendiera por capilaridad. La longitud de tejido mojada por capilaridad a temperatura ambiente nos da el resultado de mojabilidad, mientras que el ángulo que esta la superficie líquida forma con el tejido se obtiene mediante la aplicación de la ecuación de Wilhelmy.

$$\gamma_{L/V} = F_w \cdot L_w \cdot \cos \theta \quad (III)$$

Donde: $\gamma_{L/V}$ es la tensión superficial del líquido (n-hexano, 18,4 mN/m), F_w es la fuerza medida en N, L_w es la longitud de tejido mojada y θ es el ángulo de contacto (n-hexano, es 0 °). En nuestro caso las medidas se realizaron 5 veces en agua desionizada, a temperatura ambiente, con una sensibilidad de detección de 0,005 g, una velocidad de medida de 10mm/min y una inmersión máxima de 3±0,2 mm. Cada tejido de fibra de carbono fue introducido y extraído del líquido a velocidad constante, para medir respectivamente la velocidad de avance y retroceso del líquido, testeando cada una de las muestras un mínimo de 5 veces. De esta manera y con la ecuación de Wilhelmy, fue posible realizar el cálculo del ángulo de contacto.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

El análisis espectroscópico de Raman, se basa al igual que en el infrarrojo en la excitación de los diferentes electrones. Con la medida de la excitación de estos electrones, es posible identificar los grupos atómicos presentes en las diferentes moléculas y con ello la composición de un material. Debido a la complejidad de los estudios de Raman, en este caso se ha utilizado el mismo para poder comprender los cambios provocados en la superficie de la fibra, específicamente la fibra de carbono, por cada una de las reacciones llevadas a cabo en la superficie de la misma. Para ello el equipo seleccionado ha sido un Renishaw (Barcelona, España) con el software “Via-reflex model spectrometer” para poder analizar el espectro obtenido. Estas medidas se llevaron a cabo mediante escaneos continuos llevados a cabo a temperatura ambiente con un láser de iones verde de argón a 514 nm como fuente de radiación. Este laser fue polarizado paralelamente al eje de las fibras y focalizado en un punto de 2 μm de diámetro, durante 60 segundos.

La partícula de grafito que se utilizó para determinar L_a fue la fijada por la ecuación de Tuinstra y Koenig:

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (\text{IV})$$

Siendo $C(\lambda) = 4,4 \text{ nm}$ para un láser de 514 nm, I_D y I_G la altura de las bandas de Raman desacopladas mediante el uso de 4 modos D^* (1050-1200 cm^{-1}), D (1350-1370 cm^{-1}), D'' (1500-1550 cm^{-1}) y G (1580-1610 cm^{-1}). [115]

¹¹⁵ A.Y. Lee, K. Yang, N.D. Anh, C. Park, S.M. Lee, T.G. Lee, M.S. Jeong, Applied Surface Science 2021, 536, 147990, doi:10.1016/j.apsusc.2020.147990.

2.3.3 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO

Una vez analizadas las propiedades de las resinas y de las fibras, el siguiente paso es obvio, la fabricación de los materiales compuestos y su caracterización. Debido a la naturaleza de las técnicas de caracterización, se pueden utilizar para caracterizar resinas o fibras o materiales compuestos, se fabricaron diferentes tipos de muestras de tal manera que fuera posible cumplir los requerimientos de cada una de las técnicas.

En el caso de esta investigación las técnicas de caracterización utilizadas para las resinas o las fibras difieren de aquellas utilizadas para la caracterización de los materiales compuestos. No obstante, una de ellas, el análisis mecánico dinámico (DMA), no solo fue utilizado para el estudio de las resinas sino también de los materiales compuestos. La descripción de este caso de uso se encuentra dentro del apartado de esta técnica de caracterización, el primer escenario de los dos descritos.

TRACCIÓN

En el caso de los ensayos de tracción que se llevaron a cabo para conocer el módulo de Young y el máximo de deformación de tracción que presenta cada uno de los materiales compuestos fabricados, se utilizó un equipo Ibertest STIB-200/W-200 KN (Madrid, España) uniaxial, mediante la norma ISO 527-5. [116] De esta manera se utilizaron todos los parámetros de velocidad y de dimensionalidad de la probeta descritos en la propia norma; 1 mm/s para el módulo y después 5 mm/s para la deformación máxima, 8 muestras de 17,5 cm largo y 2,5 cm de ancho.

Para asegurar el agarre y evitar el desgarro de la muestra se procedió a la fabricación de talones de fibra de vidrio que protegieran las probetas de las mordazas. De esta manera se asegura un correcto traspaso de cargas de la maquina a la probeta, evitando el desgarro de la misma en la zona de contacto con la agarradera.

¹¹⁶ ISO 527-5:2022 Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 5: Condiciones de ensayo para plásticos compuestos unidireccionales reforzados con fibras.

FLEXIÓN

Para la realización de la caracterización de flexión, el equipo utilizado fue el Ibertest STIB-200/W-200 KN (Madrid, España), este equipo cuenta con útiles que permiten hacer las pruebas de flexión a tres puntos, siguiendo de esta manera la ISO 178. [117] Por la cual es necesario aplicar 1 y 2 mm/s de velocidad de flexión. Las probetas fabricadas para poder seguir este método normalizado son de 15 cm de longitud, 5 cm de anchura y con una distancia entre apoyos de 10 cm. En este caso el espesor fue medido en cada una de las probetas para poder realizar los cálculos sobre el módulo de flexión

$$E_f = (\Delta\sigma_f)/(\Delta\varepsilon_f) \quad (V)$$

Donde, E_f es el módulo de flexión (MPa), $\Delta\sigma_f$ variación de la fuerza aplicada durante la flexión (Mpa) y $\Delta\varepsilon_f$ es la variación en deformación realizada con la fuerza aplicada (%).

EXPOSICIÓN A AMBIENTES HÚMEDOS

En el caso de los ensayos de exposición a ambientes húmedos. Este método de caracterización se utilizó para conocer de una manera lo más precisa posible el comportamiento de los diversos materiales a unas condiciones de vida estándar, como las que se pueden encontrar en la costa con humedades elevadas y de esta manera comprender como estos materiales se comportarían tras el paso del tiempo fuera del laboratorio. [118]

Para poder medir el efecto de la humedad y del tiempo en las probetas, se utilizó el método de flexión previamente explicado, de tal manera que se pudieran tener unas medidas base contra las que comparar y así observar el porcentaje de variación obtenido en la flexión del material. Esto es debido a que la propia norma

¹¹⁷ ISO 178: 2019 Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión.

¹¹⁸ R.H. Newman, Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric, Composites Part A, vol. 40, no. 10, pp. 1615–1620, 2009. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.07.010.

para realizar el ensayo de humedad, ISO 9142, [119] define la necesidad de utilizar otra norma para referenciar y comparar el efecto de la humedad.

Por este motivo, se prepararon el mismo tipo de probetas que para los ensayos de flexión y gracias a un equipo como es el Mirta-Kontrol (Zagreb, Croacia), fue posible medir el efecto de altas humedades a altas temperaturas en los materiales fabricados.

Las probetas fueron mantenidas por 1, 7, 14 y 28 días en unas condiciones de humedad del 100 % y 70 °C.

Tras esta exposición a condiciones altamente demandantes, las probetas fueron secadas por 12 horas a 60 °C, para poder hacer el ensayo de flexión de una manera comparativa con la línea base. Permitiendo así ver el efecto del envejecimiento por humedad y temperatura de los diferentes materiales.

De esta manera 6 tipos diferentes de muestras fueron analizadas, una antes del envejecimiento, cuatro durante el proceso de envejecimiento y una más después de todo el proceso.

RESISTENCIA AL FUEGO

Otro de los test de caracterización que se ha llevado a cabo en el marco de la tesis doctoral, es la resistencia al fuego y la correspondiente clasificación de los materiales con respecto a las diferentes categorías utilizadas en la normativa legal. Para la medición de la resistencia al fuego de estos mismos materiales se utilizó el equipo Mirta-Kontrol (Zagreb, Croacia). Y siguiendo la norma ISO 11925-2, [120] las muestras fueron sometidas a una fuente de llama.

Para la ejecución experimental del ensayo las muestras fueron sujetadas de manera vertical sobre una llama de gas y los parámetros medidos fueron: el tiempo de ignición, la generación de gotas ardiendo y la propagación del fuego a lo largo del

¹¹⁹ ISO 9142:2003 Adhesivos. Guía para la selección de condiciones de envejecimiento normalizadas de laboratorio para someter a ensayo juntas pegadas.

¹²⁰ ISO 11925-2:2021 Ensayos de reacción al fuego. Inflamabilidad de los productos cuando se someten a la acción directa de la llama. Parte 2: Ensayo con una fuente de llama única.

material. Este último parámetro fue marcado de manera acorde a los requerimientos de tiempo y distancia definidos dentro de la propia norma.

Para poder llevar a cabo estos ensayos se fabricaron probetas de material compuesto de 25 cm de longitud por 9 cm de ancho, y se realizó un testeo de entre 3-5 muestras por material, asegurando así la repetibilidad de los ensayos.

FLEXIÓN INTERLAMINAR

En el caso de la caracterización interlaminar de las probetas, se utilizó un equipo de caracterización hidráulico Instron 8032 con una célula de carga de 5 kN (Barcelona, España). De esta manera, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ISO 14130, [121] y con probetas de 10 mm de ancho y 20 mm de largo se determinó la resistencia interlaminar de los materiales. Y así poder conocer la fuerza que es necesario aplicar en un material compuesto para que las diferentes capas de refuerzo se separen por cortadura interlaminar, relacionando esta misma resistencia con la adhesión que tiene lugar entre la resina y el refuerzo.

La preparación de estas probetas fue realizada mediante métodos de corte por agua. Por último, debido a la naturaleza de la orientación de los tejidos de refuerzo utilizados en el caso de estos materiales compuestos. Es importante destacar que todas las probetas se cortaron con las fibras en una orientación de 0° o 90°, asegurando así que todas ellas tienen valores comparativos.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La conductividad térmica de un material se mide mediante la medida de la propagación de calor a lo largo de la pieza analizada. De esta manera el equipo DTC-25 TA (New Castle, UK) consta de diferentes platos calientes en los que se coloca una muestra y una referencia. Tras alcanzar el equilibrio térmico en ambos platos la temperatura de diferencia entre un caso y otro es medida juntamente con la cantidad de calor aplicado. Con estos datos y mediante la aplicación de la ecuación

¹²¹ ISO 14130:1999 Materiales compuestos plásticos reforzados con fibras. Determinación de la resistencia a la cizalla interlaminar aparente por el método de ensayo de flexión con poca separación entre apoyos.

$\Delta Q/(\Delta t \cdot A) = -k \cdot (\Delta T/\Delta x)$ (VI), es posible determinar la conductividad térmica de un material.

$$\Delta Q/(\Delta t \cdot A) = -k \cdot (\Delta T/\Delta x) \quad (VI)$$

Donde ΔQ es el gradiente de calor (W), Δt es el gradiente del tiempo (s), A es el área de la muestra medida (m²), k es la constante de conductividad térmica del material (W/(m·K)), ΔT es el gradiente de temperatura (K) y siendo Δx el espesor de la muestra (m).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para el caso de la caracterización visual de la interfase entre las fibras y el refuerzo epoxidico, ha sido posible utilizar diferentes equipos a lo largo de la investigación gracias a las diferentes colaboraciones realizadas.

En el caso de las muestras de fibra de carbono, debido a su conductividad, no fue necesario recubrir la muestra y directamente se utilizó un equipo de microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) Hitachi 3400 N disponible en el ICB-CSIC (Zaragoza, Spain). Este equipo puede ser utilizado con diferentes aceleraciones de emisión de electrones, que van desde 1 kV hasta 30 kV. Y en este caso las imágenes obtenidas fueron analizadas sin pretratamientos.

Por otro lado, en el caso de las fibras naturales, debido a su naturaleza no conductora, fue necesario hacer un recubrimiento para poder ver la interfase entre las mismas y las resinas epoxi con huminas. En este caso un recubrimiento de platino fue utilizado previamente al análisis de las muestras con un Tescan Vega 3 XMU SEM (Prague, Czechia) disponible en la universidad de cote D'Azur en Niza, que cuenta con una aceleración del voltaje de 5 kV.

2.4 METODOLOGÍA

Los diferentes estudios realizados se han dividido en 2 bloques diferentes, demostrando así la posibilidad de acercar y generar materiales compuestos a través de dos estrategias diferentes. Por un lado, haciendo una sustitución de los componentes de origen fósil por componentes de origen biobasado, como pueden ser las fibras naturales o las resinas bio. En el otro modificado químicamente la estructura de la matriz y de la interacción fibra resina, para así hacer que los materiales compuestos puedan ser reciclables. Mediante la aplicación de las diferentes estrategias planteadas es posible conseguir la sostenibilidad del material compuesto.

De esta forma el presente trabajo ha trabajado sobre las dos diferentes aproximaciones, lo que ha permitido generar estrategias de fabricación y materiales compuestos más sostenibles.

La metodología de trabajo seguida en el caso de cada uno de las estrategias se ha basado en 5 pasos.

- 1- Búsqueda bibliográfica, para la definición del estado del arte y la definición de los componentes, materiales a utilizar en los materiales compuestos
- 2- Definición de las caracterizaciones apropiadas para el material compuesto y la demostración de las capacidades del mismo de trabajar en las condiciones necesarias para tener el mejor rendimiento posible, de cara a la funcionalidad buscada.
- 3- Planteamiento de la estrategia de fabricación de muestras. Estudiando los métodos y estrategias correctas para dar lugar a los materiales compuestos específicos necesarios para su posterior caracterización, así como la modificación del método de fabricación a las necesidades de los materiales utilizados.
- 4- Corte y caracterización de los sistemas termoestables fabricados para su posterior evaluación en entornos controlados.
- 5- Análisis de los resultados obtenidos

Mediante la aplicación reiterativa de este método de trabajo ha sido posible la definición de las dos estrategias de sostenibilidad, así como la fabricación de los materiales y la adaptación de las resinas y materiales comerciales a nuevos materiales compuestos que den lugar a piezas reales con las que poder demostrar la capacidad de los materiales bio para sustituir los materiales comerciales y poder

tener un entorno en el que mostrar su potencial y capacidad para cubrir ciertas necesidades. Por otro lado, también se han podido generar estructuras químicas específicas, con origen sostenible que permiten la reciclabilidad de los materiales compuestos.

2.4.1 ADAPTACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS PARA EL USO DE FIBRAS NATURALES MEDIANTE EL USO DE COMPONENTES DE ORIGEN VEGETAL

Para el estudio de la adaptación en los materiales compuestos de componentes de origen bio, como pueden ser las fibras naturales. Ha sido necesario estudiar la interacción entre las resinas y las fibras, así como la generación de nuevas resinas de origen biobasados que puedan tener una mejor interacción fibra resina y de esta manera mejorar ciertas propiedades del material.

En este sentido como se ha comentado brevemente en anteriormente, el trabajo se ha desarrollado en dos etapas. La primera de las mismas consistiendo en la adaptación de un sistema epoxi comercial a la inclusión de un componente biobasado como son las huminas. Estas son un subproducto obtenido por la industria de obtención del furanoato de polietileno (PEF), mediante la policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol.

Para poder llegar a incluir este componente, se tuvo que trabajar en el tipo de endurecedor. De tal manera que la reacción y el tiempo de vida de la resina se incrementara lo máximo posible en unas condiciones de viscosidad aptas para el proceso de fabricación deseado. Con motivo de conocer el proceso de reacción, estudios sobre la reactividad (DSC) y la viscosidad (reología) fueron realizados. De esta manera mediante el conocimiento de las entalpías de reacción y el testeo de diferentes temperaturas de curado fue posible identificar los mejores parámetros

de fabricación para cada uno de los materiales compuestos y de las formulaciones de resina trabajadas. [122,123]

Este aditivo biobasado, contiene una gran cantidad de grupos funcionales polares, que le otorgan a la resina una mayor capacidad de interacción con las fibras de origen natural. No obstante, esta estructura química tan sumamente ramificada y grande provoca que estos materiales sean extremadamente viscosos y que para poder disolverlos correctamente dentro del sistema epoxi sea necesario aumentar la temperatura de la resina a los 80 °C, y mantenerla durante todo el proceso de infusión. Para poder dar lugar a este proceso de manera correcta, se procedió a proteger los tubos de entrada, así como la superficie del molde con aislantes térmicos, permitiendo al material mantener la temperatura durante todo el proceso de fabricación. Además, las telas de fibras naturales, fueron precalentadas a las temperaturas de infusión para asegurar la fluidez del material entre las fibras y evitar así, puntos de aglomeración y vacío en la pieza final.

Para poder fabricar estos materiales y así generar materiales con los que poder caracterizar exhaustivamente el comportamiento de cada uno de los componentes, así como su efecto en las propiedades finales. La infusión se llevaba a cabo materiales compuestos de 400x400 mm, tras la caracterización de estos materiales con los diferentes tipos de tejidos de cada uno de los estudios y el numero de capas definido por las aplicaciones objetivo. Además, en uno de los casos de estudio se procedió a demostrar la capacidad de las resinas biobadas y de los materiales no tejidos su potencial en aplicaciones y dimensiones cercanas a las industriales.

De esta manera los estudios realizados en la sustitución de componentes de origen fósil por otros de carácter sostenible, han demostrado que se puede fabricar y adaptar los procesos a niveles preindustrial de 1x1 m para materiales sostenibles. Cerrando de esta manera la investigación y desarrollos de esta aproximación lo más cerca posible de la industria y haciendo un demostrador del potencial.

¹²² Licsandru, E.; Mija, A. From biorefinery by-product to thermoset based on humins and epoxidized linseed oil. *Cellul. Chem. Technol.* 2019, 53, 963–969.

¹²³ Licsandru, E.; Gaysinski, M.; Mija, A. Structural Insights of Humins/Epoxidized Linseed Oil/ Hardener Terpolymerization. *Polymers* 2020, 12, 1583.

2.4.2 USO DE ADUCTOS DIELS-ALDER DE ORIGEN VEGETAL PARA LA RECICLABILIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

En el caso de los estudios de reciclabilidad, mediante el uso de estructuras de Diels-Alder como fuente de enlaces dinámicos para dar lugar a una rotura controlada de los enlaces de la resina (reducción controlada del entrecruzamiento) o la separación de las fibras y las resinas. Los estudios que se han realizado en esta aproximación hacia la sostenibilidad, están en escalas completamente diferentes debido a la naturaleza de la aplicación de las moléculas de química dinámica.

Para ambos casos la cantidad de moléculas con enlaces dinámicos sintetizados es similar, cambiando simplemente el método de incorporación del mismo a la muestra definitiva.

Cuando estudiamos la incorporación de la molécula sobre el tejido, esta es esprayada sobre la superficie del mismo. Siendo por lo tanto capaces de dispersar el aducto sobre una superficie relevante de fibra, con la cual podemos realizar un proceso de infusión que permita ver la diferencia entre las fibras tratadas y las no tratadas y de esta manera estudiar la relación efecto que la química dinámica tiene en el material final así como la capacidad de las estructuras propuestas para interaccionar directamente con los dos componentes del material compuesto.

Mientras que cuando interaccionan directamente en la red del termoestable mediante su introducción en la resina, no es necesario realizar un proceso de infusión, pues se estudia solamente el material termoestable mediante la fabricación de probetas y centrando así los esfuerzos en el estudio de los sistemas termoestables y el efecto que tienen estas moléculas en el entrecruzamiento de la matriz y en su capacidad de dar lugar a resinas termorreversibles.

3. Capítulo 3. Resultados y trabajos realizados

Resumen: El presente capítulo está dividido en dos partes, por un lado, los nexos de unión y vínculos entre las diferentes investigaciones, así objetivo común de trazar y demostrar las diferentes estrategias de sostenibilidad. Vinculando el porqué de cada uno de los trabajos realizados dentro del marco de la investigación global.

Por otro lado, es posible encontrar cada uno de estos trabajos por separado, ordenados de manera cronológica a la que se han publicado a lo largo de estos años. Además de los trabajos, es posible encontrar un pequeño resumen en castellano de cada uno de ellos y de las ideas más importantes obtenidas.

Por último, dentro de este capítulo y gracias al carácter industrial en el que se ha enmarcado esta investigación. Se han recogido algunos de los proyectos y trabajos en los que el doctorando ha estado participando a lo largo de estos años, y que le han permitido desarrollar las investigaciones en marcadas en la tesis, así como otras en un entorno multidisciplinar e internacional. Este apartado refleja el carácter colaborativo de las investigaciones, así como el conocimiento que el doctorando tiene de todos los puntos clave de una investigación, desde la formación de la idea hasta la obtención de conclusiones, pasando por la ejecución y la diseminación de los resultados obtenidos.

3.1 JUSTIFICACIÓN DE LA UNIDAD TEMÁTICA & PRESENTACIÓN DE LOS TRABAJOS

3.1.1 HILO CONDUCTOR DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación agrupada en el marco de la tesis doctoral ha tenido como objetivo la validación de diferentes estrategias que permitan acercar los materiales compuestos a una economía sostenible mediante la adaptación de las resinas y refuerzos utilizados, para la validación de nuevas fuentes de material.

En la actualidad es posible encontrar investigaciones en las que se llegan a generar sistemas con un alto contenido de material biobasado, así como estrategias y endurecedores dinámicos que permiten la posterior reutilización del material. No obstante, todos estos procesos se están basando en la utilización de nuevas formulaciones. Generando resinas y materiales compuestos de diferentes categorías, por un lado, los materiales del pasado (no reciclables y provenientes del petróleo), y por otro los materiales del futuro (reciclables y biobasados). No obstante, en el mercado es imposible observar estos materiales del futuro, ni siquiera en aplicaciones de alto valor añadido, capaces de aumentar el coste. Esto se debe a que estos nuevos refuerzos y resinas que se están preparando y sintetizando a nivel de laboratorio en la actualidad, tienen que pasar por un largo proceso de escalado, homologación y adaptación al mercado. Por lo tanto, pese a que, desde el punto de vista de la investigación, se trata de soluciones de alto rendimiento, su calado comercial está siendo muy limitado.

En este sentido, el marco de esta investigación se centra en el uso de materiales comerciales, tanto de las resinas, sus aditivos, y los refuerzos utilizados. Las estrategias planteadas en el marco de la tesis parten de la base de que es necesario conocer la química de los materiales que componen un material compuesto, para así poder modificar sus propiedades e influir de manera correcta en la aplicación y funcionamiento final del material.

Para llegar a este punto con materiales comerciales, es necesario definir las diferentes estrategias que nos pueden permitir llevar a los materiales compuestos

actualmente en fabricación y uso, a una economía circular así lograr el objetivo de sostenibilidad.

Las estrategias que se pueden utilizar para dar lugar a este tipo de economías a partir de los materiales comerciales se basan en dos pilares. La sostenibilidad en origen, consistente en el uso de materiales con el menor impacto medio ambiental posible, uso de materiales bio. Y por otro lado en la prolongación de la vida útil de los materiales compuestos, mediante la aplicación de estrategias que permitan el reciclado del material compuesto al llegar su fin de vida.

En un primer momento el trabajo se centró en la utilización de componentes de carácter bio, para dar lugar a materiales compuestos con un menor impacto medioambiental mediante la incorporación o sustitución de los materiales utilizados en sectores como el de la automoción.

Por este motivo se comenzó estudiando el impacto en las propiedades que un material como las huminas podía tener para la incorporación de fibras de origen vegetal en los materiales compuestos presentes en el mercado y su comparación con el efecto en el material compuesto comercial. Demostrando la necesidad de adaptar, la naturaleza de la resina y el refuerzo al realizar cambios en uno de los dos. La interfase entre ambos componentes es uno de los puntos de fractura que hay que tener más en cuenta durante la aplicación de los materiales a entornos reales. Por este motivo, tras la demostración del potencial de las huminas como un material de interfase entre una resina epoxi y una fibra de refuerzo natural, se decidió potenciar la presencia de este tipo de moléculas en materiales compuestos dedicados al sector de la construcción.

Donde se pudo encontrar que los materiales de origen bio pueden llegar a dar soluciones, principalmente no estructurales, válidas para diferentes sectores como son la construcción, la energía y el transporte. No obstante, pese al tipo de materiales utilizados y a la reducción del impacto medioambiental que estos generan, para lograr un mejor impacto medioambiental, es necesario combinar el origen con el fin de vida.

Para las aplicaciones estructurales en las que actualmente los materiales biobasados no llegan a cumplir con los requerimientos necesarios. Se decidió optar por la aplicación de un punto intermedio proveniente del otro pilar que permite

llegar a los resultados deseados de sostenibilidad, la reciclabilidad. Las propiedades de reciclabilidad solo son incorporables en los materiales termoestables mediante la introducción de nuevos aditivos y sistemas que la habiliten.

Estos aditivos que permiten la reciclabilidad en los materiales termoestables, modifican directamente su química y estructura mediante la incorporación de químicas dinámicas que otorguen a la estructura termoestable puntos de dinamismo, mediante la rotura de la red y la reducción de los puntos de entrecruzamiento.

Con el objetivo final de que todos los componentes presentes en el material compuesto provengan de componentes biobasados, es necesario que estas estructuras dinámicas también lo hagan. Es por este motivo que las estructuras propuestas provienen de moléculas como la maleimida [124] y la furfurilamina, [125] dos estructuras químicas que dan lugar a la formación de un ciclohexeno, mediante la reacción de Diels-Alder. Esta reacción y su reversa son las que dan lugar a un entrecruzamiento cambiante en la estructura del termoestable y que mediante su incorporación en formulaciones comerciales otorgan la posibilidad de reciclar los materiales termoestables.

Debido a la versatilidad de estas moléculas y a la capacidad de adaptación de las mismas para formar parte de la estructura epoxi, del endurecedor o para ejercer de puntos de entrecruzamiento (Como se han utilizado en la investigación) es posible encontrarlas dentro de la propia estructura del termoestable, activándose bajo unas determinadas condiciones que permitan la reducción del entrecruzamiento y por lo tanto el movimiento de las cadenas poliméricas. Así se consigue hacer que un material termoestable se comporte como un termoplástico bajo ciertas condiciones y que por lo tanto se pueda reprocesar. En el caso de que la cantidad o el movimiento otorgado por esta reducción del entrecruzamiento, no sea suficiente para otorgar a la estructura completa deslizamientos poliméricos que permitan el reprocesado. Estos puntos de entrecruzamiento dinámicos sirven como puntos de partida para la reciclabilidad de estas redes poliméricas termoestables

¹²⁴ Shibata, M., Teramoto, N., Shimasaki, T. et al. High-performance bio-based bismaleimide resins using succinic acid and eugenol. *Polym J* 43, 916–922 (2011). <https://doi.org/10.1038/pj.2011.87>

¹²⁵ Binder, J.B., Blank, J.J., Cefali, A.V. and Raines, R.T. (2010), Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan. *ChemSusChem*, 3: 1268-1272. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000181>

mediante otros procesos. No obstante, en esta investigación en lugar de centrarnos en los desarrollos del proceso de reciclado per se. Nos hemos centrado al igual que anteriormente, en la introducción de dichos compuestos en los materiales y el efecto que los mismos tienen sobre las características finales del sistema.

Determinando de esta manera el efecto que los sistemas de Diels-Alder tienen sobre el polímero termoestable y avanzar así en el desarrollo de enlaces dinámicos que ayuden a la reprocesabilidad y reciclabilidad de los sistemas comerciales termoestables.

Como se ha mencionado anteriormente en los materiales compuestos, tenemos que tener en cuenta no solo el efecto que los diferentes aditivos pueden tener en la red polimérica sino también su potencial en la interfase entre el refuerzo y la matriz polimérica. Al tener en cuenta la interfase de los materiales y debido a la naturaleza de las moléculas seleccionadas, así como su versatilidad y su capacidad de adaptarse mediante la incorporación de diferentes grupos funcionales. Es posible utilizar, estos materiales como moléculas específicas de interfase, anclando estas estructuras a las fibras y utilizando los diferentes grupos funcionales presentes en las mismas para anclar al otro lado la resina. De esta manera la interacción entre la resina y la fibra pasa a darse a través de enlaces covalentes que refuerzan y mejoran la interacción entre las mismas. Y gracias a la reversibilidad de estos enlaces no solo es posible mejorar las interacciones entre ambas partes y por lo tanto sus propiedades mecánicas, sino que además es posible separar la fibra y la resina mediante la aplicación de unos estímulos externos favoreciendo por lo tanto el reciclaje.

Al igual que en el caso anterior, lo primero que hay que conocer para poder dar lugar a este escenario es como se da la interacción entre estas moléculas y la fibra y como afectan a las propiedades finales del sistema. De esta manera será posible adaptar el sistema para terminar dando lugar a que esta aproximación se pueda utilizar de manera industrial, para mejorar las propiedades del material compuesto y otorgarle propiedades de fin de vida.

Cada una de estas estrategias ha sido estudiada, mostrando el potencial de las mismas y dando de esta forma un primer paso para la generación de materiales compuestos dentro de una estrategia de sostenibilidad en la que se engloba tanto la reciclabilidad de los materiales como su origen. Mediante esta estrategia de

reducción del impacto medio ambiental de los materiales compuestos actualmente presentes en el mercado, es posible avanzar hacia una economía de transición en la que se trabajen no solo las propiedades del sistema si no también las características y el tratamiento de fin de vida que es necesario otorgarle al mismo.

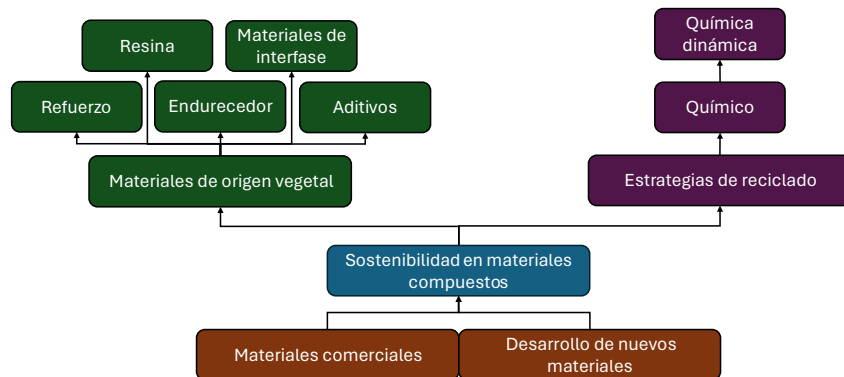


Figura 22. Puntos en los que se ha trabajado en la tesis doctoral para proponer estrategias de desarrollo de materiales compuestos.

3.1.2 ARTÍCULOS PUBLICADOS

ARTÍCULO 1

Bio-binders for the improvement of the performance of natural fibers as reinforcements in composites to increase the sustainability in the transport sector

Julio Vidal, David Ponce, Antonio Miravete, Jesús Cuartero & Pere Castell. (2021).
Materials and Structures, 28, Issue 10, 1079-1087
DOI: 10.1080/15376494.2019.1633447

Impact Factor: 3.338 (2021); Q2; MATERIALS SCIENCE, CHARACTERIZATION & TESTING; Cited by 8 (Scopus)

Este artículo tiene como objetivo la sustitución de los refuerzos utilizados en los materiales compuestos utilizados dentro del sector de la construcción, así como de la implementación de estructuras biobasadas que puedan ayudar a mejorar la interacción entre la resina y la fibra. Con este objetivo el presente artículo sustituye las fibras de vidrio convencionales por fibras de lino tejidas, e incorpora dentro del sistema matriz del material compuesto un componente biobasado, huminas, que gracias a su estructura molecular compleja y a la gran cantidad de ciclos y grupos funcionales dispuestos en la misma mejoran la interacción fibra-resina.

Las naturalezas de las resinas comerciales con una alta cantidad de grupos aromáticos y sus grupos funcionales entrecruzados, genera una interacción negativa con los grupos funcionales presentes en las estructuras naturales.

Es por esto que la introducción de las huminas dentro de la estructura permite mejorar las propiedades mecánicas y demuestra la capacidad de estos materiales para poder ser combinados correctamente.

Para poder demostrar dichas actividades en la investigación, se introdujeron diferentes cantidades de huminas en la matriz y se combinaron tanto con las fibras de vidrio como son las fibras de lino, para su posterior caracterización mecánica. En dicha caracterización es posible observar como las propiedades mecánicas de los compuestos reforzados con las fibras de lino aumentan conforme se incrementa la

cantidad de huminas, llegando a un punto de saturación del sistema, a partir del cual ya no se consigue seguir mejorando las propiedades.

Mientras que, en el caso de las fibras de vidrio, preparadas para su interacción con las resinas epoxi comerciales la presencia de las huminas reduce las propiedades mecánicas de los materiales.

Además, en el estudio se trabajaron las diferentes adaptaciones necesarias para la fabricación mediante procesos de infusión de materiales de alta viscosidad en resinas comerciales.

Dado que el artículo y el trabajo se realizó paralelamente a diferentes proyectos europeos, posteriormente a la preparación del artículo fue posible demostrar el potencial de estas modificaciones del proceso y del potencial de la resina mediante la fabricación de piezas de gran tamaño y la incorporación de núcleos de PET dentro de la estructura de la misma.

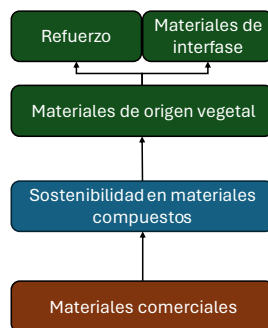
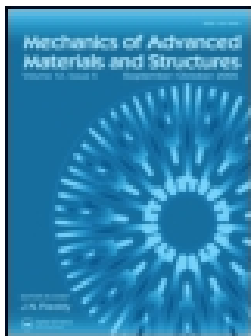


Figura 23. Esquema de los temas trabajados en el artículo 1 para la sostenibilidad de los materiales compuestos



Bio-binders for the improvement of the performance of natural fibers as reinforcements in composites to increase the sustainability in the transport sector

Julio Vidal, David Ponce, Antonio Miravete, Jesús Cuartero & Pere Castell

To cite this article: Julio Vidal, David Ponce, Antonio Miravete, Jesús Cuartero & Pere Castell (2019): Bio-binders for the improvement of the performance of natural fibers as reinforcements in composites to increase the sustainability in the transport sector, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, DOI: [10.1080/15376494.2019.1633447](https://doi.org/10.1080/15376494.2019.1633447)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15376494.2019.1633447>



Published online: 19 Jul 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

ORIGINAL ARTICLE



Bio-binders for the improvement of the performance of natural fibers as reinforcements in composites to increase the sustainability in the transport sector

Julio Vidal^a, David Ponce^a, Antonio Miravete^b, Jesús Cuartero^c , and Pere Castell^a

^aAitiip Centro Tecnológico, R&D, Zaragoza, Spain; ^bDepartment of Mechanical Engineering, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain; ^cÁrea de Ingeniería e Infraestructura de los Transportes Departamento de Ingeniería Mecánica, C/María de Luna s/n, Edificio "Agustín de Betancourt", University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

ABSTRACT

In order to reduce the negative impact on the environment of the current composite materials, renewable sources have been used as raw materials. One of the most promising approaches is the substitution of the reinforcement material by natural fibers, which are usually obtained from more sustainable resources (agro-waste). However, these materials have still some limitations and drawbacks for their use in high performance applications, one of the reasons being a poor interaction between fiber and matrix. Recent studies show the possibility of improving their mechanical properties by means of the application of a third material to increase interaction between fiber and matrix. In this paper the use of humins (a by-product of the production of furandicarboxylic acid) has been proved to be an efficient bio-binder for natural fibers and epoxy resin. Bio-composites containing different loadings of humins for large parts for ground transportation applications have been produced by liquid resin infusion, validating the aforementioned approach. The results obtained have demonstrated the feasibility of the strategy of using humins for improving the mechanical properties of bio-composites, accelerating the potential for their market acceptance.

ARTICLE HISTORY

Received 17 April 2019

Accepted 14 June 2019

KEYWORDS

Liquid resin infusion (LRI); bio-binders; linseed flax fabric; glass fiber; natural fibers; epoxy resin; mechanical tests

1. Introduction

The concern about environmental impact is reaching all different sectors and materials. In strategic sectors such as ground transportation and construction constant demands about more sustainable and efficient materials have gained interest among the industry [1] to substitute metals for fiber-reinforced composites and decreasing the CO₂ emissions. These materials have higher strength, lower weight, and less maintenance than metals.

Epoxy resins are one of the most commonly used resin systems in the composites industry for high performance applications. Their dimensional stability, chemical resistance, and thermo-mechanical properties allow the composites with epoxy resin to outperform current thermoplastic composites. The epoxy monomers with two or more functional groups react with the hardener's molecules, whose terminal group is usually an amine to form a thermoset structure [2, 3]. Besides, it is possible to modify the epoxy resins in order to control its final properties, even if it is necessary to generate brittle or ductile materials [4]. The epoxy resins are materials that can be used in many different technologies, such as liquid resin infusion (LRI), resin transference mold, prepregging, and even new technologies, in which thermoplastics were the main material used. Epoxy resins are starting to be used in technologies like additive manufacturing [5].

Currently, these resins are used in many different sectors and applications such as aeronautics, wind turbine blades, naval, railways, construction, and so forth.

There is also a new tendency in the composites sector to reduce the environmental impact. The epoxy resins are mainly petrol-based, whose production is not sustainable, and there is no cost-effective recycling process for the composite materials. The current recycling processes for composites involve the use of a huge amount of energy or chemicals [6–8]. This is due to the necessity to eliminate the epoxy resin in order to be able to recover the reinforcement, glass, or carbon fibers. Kennerley et al. [9] in order to obtain glass fibers had to apply 450 °C–600 °C, the university of Nottingham developed a process that involved the use of supercritical propanol at 50 bar and 300 °C [10], Okajima et al. [11] recycled carbon fiber using sub/supercritical water in presence of alkaline catalyst at 300 °C–400 °C and 20 MPa and Jianjun et al. [6] achieved to recycle more than a 95%wt of carbon fiber but by applying 160 °C during 200 min.

Thus, there is a growing interest in using natural resources to supply all the different materials needed to form a composite. Vegetable oils are used to substitute or to be combined with current fossil-based epoxy resins [12] and/or natural fibers as substitutes for conventional fibers. Natural fibers can be also combined with carbon or glass fibers. Natural fiber composites combine fair mechanical properties

with a low specific mass [13–16] low price, health advantage, and recyclability [17, 18]. All these properties make their application attractive [19]. However, the mechanical values of the final parts obtained are still below those achieved using glass or carbon fibers [20].

The mechanical properties shown by natural fibers come from the strength and stiffness of the relatively thick cellular membrane. All these cells are glued together forming a fiber, whose length depends on the size of the plant. It is possible to differentiate one fiber from the other by the coarseness, length of the cells, and properties of the cell's wall. The most used natural fibers are flax, hemp, jute, linseed, bamboo, and kenaf [21–24].

In the proper selection of the raw materials, the interface between matrix and reinforcement (fiber-matrix) has a major role to play in the composite behavior [21, 25–28]. This interaction between matrix and reinforcement has a direct effect in the fatigue behavior of the composite [14]. Usually, epoxy resins and binders are designed to be combined with conventional fibers, providing lower performances when they are combined with natural fibers. In order to bring bio-composites to more sustainable applications it is necessary to develop new matrix formulations which are properly designed to match the main properties of the natural fibers. The natural fibers are formed mainly by cellulose; therefore, they have a hydrophilic behavior, and they interact easily with polar molecules such as water.

Due to the importance of the interface in the properties of the composite, some chemical treatments [29, 30] like oxidation of the coir fiber by using furfuryl alcohol to increase the interface adhesion [31] between resin and fiber, or additives are being developed to improve the interface between the cellulose, that form the natural fibers and the resin [4, 32–34]. There are also some mechanisms like the failure-mode-optimization that makes bio-structures of low strength materials strong and ductile, making them to resist shear forces and crack growth, by increasing the interface strength as about 2.5 times [35]. These additives or chemical treatments play the same role than as the binders used in carbon and glass fibers. In order to improve the interaction between fiber and resin a new bio-based material has been studied as a bio-binder in this research. This material, humins (a by-product of the production of furandicarboxylic acid) [3, 36, 37], has polar groups which allows to have a good interaction with the natural fibers and the other part of the molecule which is more hydrophobic that interact with the resin [38–40].

The present work compares the effect of the humins as bio-binders in conventional resins reinforced with glass and natural fibers, in order to analyze the different performances of the humins to enhance the interface properties. Composites with different fractions of humins have been manufactured through LRI, aiming to satisfy mechanical requirements for the ground transportation sector. A characterization study has been carried out to understand the reinforcing mechanism of the fibers and the role of the bio-binder.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The epoxy resin SR 8100; density 20 °C; 1.158 g/cm³, viscosity 15 °C; 2.370 ± 0.48 Pa*s and the hardener SD-4770; density 20 °C; 0.94 ± 0.02 g/cm³, viscosity 25 °C; 0.008 ± 0.002 Pa*s were supplied by MEL composites (Spain) as the consumables used during the infusion process.

The phenolic resin Cellobond J2027X was supplied by Hexion (United States).

The humins were kindly provided by Avantium (Netherlands).

Linseed flax fabric 2 × 2 twill 400 g/m² was supplied by Vitrofiber & Chem and Natural fibers composites (NFC) balanced glass 492 g/m² and unidirectional 1200 g/m² fabrics were supplied by PGTex.

2.2. Liquid resin infusion

The samples were prepared according to ISO Standards and were made using LRI manufacturing process, which allows to produce low weight, high performance laminates. The fabrics must be positioned over the mold be positioned in the mold, heat and vacuum must both be applied before the infusion of the resin and after the positioning of the fabrics. Before the infusion of the resin a 0.9–0.95 bar of pressure was applied to the bio-fabric and the temperature of the upper layer must be around 80 °C before performing the infusion of the resin. In addition, a preparation of the resin is also needed. Two of the resin's components, humins and epoxy, must be heated up to 75 °C, and once both of them are heated at the mentioned temperature it is necessary to stir the mixture for 1 h at 75 °C, a homogeneous mixture is achieved, afterwards the heating is turned off leaving the mixture under a continuous stirring. Once the mixture has reached room temperature, the hardener must be added to the mixture and stirred. Finally, the three-component mixture is introduced into the mold.

The temperature for the mold was maintained at 80 °C during 3 h for the complete curing of the resin and the treatment of the humins. About 20 different samples (400 × 400 × 6 mm) containing variable loading of humins (5–25%wt) were produced for characterization.

2.3. Mechanical tests

2.3.1. Tensile testing

The modulus and the tensile strength of the linseed flax fabric and glass fiber with the epoxy resin and humins were measured following the ISO 527-5, with an Ibertest STIB-200/W – 200 KN uniaxial test machine. All specimens were cut in a diamond saw with water refrigeration (Figures 1 and 2). The stress and strain are calculated using the following expressions:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}, \quad \sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

and tensile modulus is given by

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{L}} = \frac{FL}{A\Delta L} \quad (2)$$

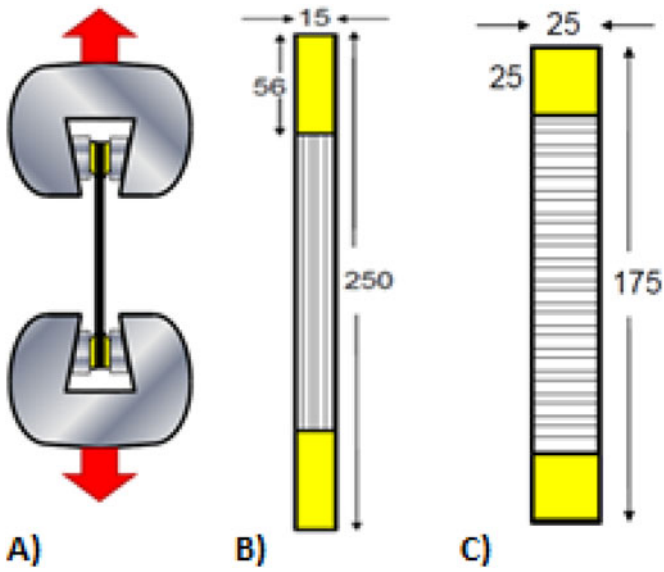


Figure 1. (A) Scheme of the tensile tests, (B) unidirectional specimens at 0°, and (C) unidirectional specimens at 90°.

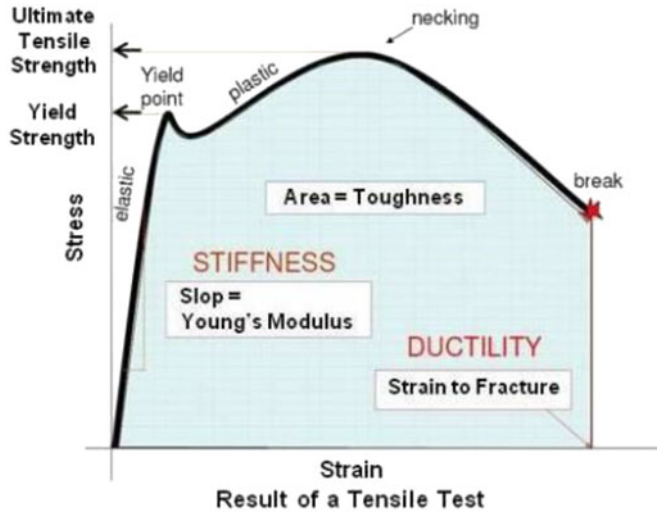


Figure 2. Scheme of a tensile graph.

where F is the tensile force, A is the cross-sectional area, L is the length of the specimen and $\Delta L = \delta$ is the increase in the length of the specimen.

2.3.2. Flexural testing

The flexural modulus of the composite was determined by using a three-point bending test method that followed the ISO 178. The equipment used for the bending tests was an Ibertest STIB-200/W – 200 KN uniaxial test machine. The specimens were cut with the same methodology as those used for the tensile testing, described before.

The formulas for the bending modulus and strength are calculated using

$$E_{\text{bend}} = \frac{FL^3}{3I\delta} = \frac{4FL^3}{wh^3\delta}, \quad \sigma_{\text{bend}} = \frac{M^c c}{I} = \frac{\frac{FL}{4} \frac{h}{2}}{\frac{wh^3}{12}} = \frac{3FL}{2wh^2} \quad (3)$$

where w is the width and h is the total height of the beam and δ is the change in the length (Figures 3 and 4).

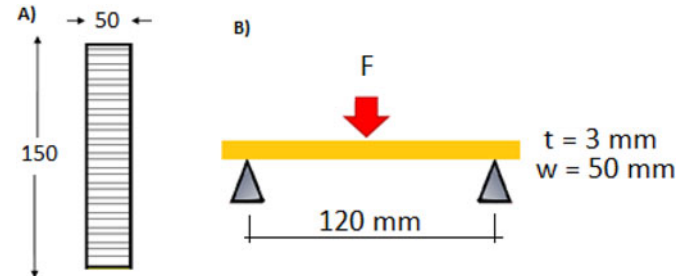


Figure 3. (A) Unidirectional specimens and (B) scheme of the bending test.

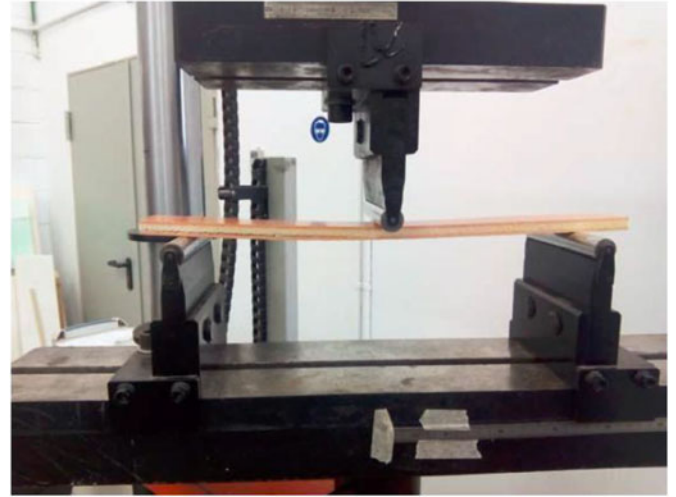


Figure 4. Set-up of the three-point bending test.

3. Results and discussion

The mechanical properties of the new combination of materials were studied and compared with standard glass/phenolic (Table 1).

3.1. Resin composition

Phenolic resin specimens were compared with epoxy and with epoxy containing humins using different configurations of glass fibers: NCF unidirectional and balanced fabrics. The fiber volume fraction was 50%. The results obtained show that there is no significant difference between epoxy and phenolic resins. Also, in Table 2 it is possible to observe that the presence of a small amount of humins (5%wt) does not decrease drastically the mechanical properties.

The specimens prepared with unidirectional glass fabrics show no improvement or worsening of the properties by the change of the resin. With the exception of the elastic modulus in the unidirectional fabric at 90°, in which the epoxy resin shows higher values than the phenolic.

In the case of the balanced glass fabric the presence of humins reduces the overall mechanical properties of the final composite as it is shown in Figures 5, 6, and 7.

For the glass balanced fabric lower values of the tensile strength were obtained in the specimens with humins and no difference between the epoxy and the phenolic resins. The bending strength behavior is comparable as previously described. Whereas, for the elastic modulus the epoxy resin composite shows higher values than the phenolics, which

Table 1. Set of experiments performed through the research.

Set of infusions	Material	Type of mechanical test
1	Unidirectional fabric with phenolic resin	Tensile test with the glass fiber cut at 90°
		Tensile test with the glass fiber cut at 0°
		Bending test
	Unidirectional fabric with epoxy resin	Tensile test with the glass fiber cut at 90°
		Tensile test with the glass fiber cut at 0°
		Bending test
	Unidirectional fabric with epoxy resin and 5% of humins	Tensile test with the glass fiber cut at 90°
		Tensile test with the glass fiber cut at 0°
		Bending test
	Balanced bidirectional glass fiber with phenolic resin	Tensile test
2	Balanced bidirectional glass fiber with epoxy resin	Bending test
		Tensile test
		Bending test
	Balanced bidirectional glass fiber with epoxy resin and 5% of humins	Tensile test
		Bending test
		Bending test
	Balanced bidirectional glass fiber with epoxy resin and 10% of humins	Tensile test
		Bending test
		Bending test
	Balanced bidirectional glass fiber with epoxy resin and 15% of humins	Tensile test
Bending test		
Bending test		
Balanced bidirectional glass fiber with epoxy resin and 20% of humins	Tensile test	
	Bending test	
	Bending test	
Balanced bidirectional glass fiber with epoxy resin and 25% of humins	Tensile test	
	Bending test	
	Bending test	
3	Linseed flax fabric with epoxy resin	Tensile test
		Bending test
		Bending test
	Linseed flax fabric with epoxy resin and 5% of humins	Tensile test
		Bending test
		Bending test
	Linseed flax fabric with epoxy resin and 15% of humins	Tensile test
		Bending test
		Bending test
	Linseed flax fabric with epoxy resin and 25% of humins	Tensile test
Bending test		
Bending test		

Table 2. Values of the tensile strength, elastic modulus, and bending strength of glass fiber materials with phenolic resin, epoxy resin, and epoxy resin with 5%wt of humins.

			Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	Bending strength (MPa)
Glass fiber with epoxy resin and 5% of humins	Unidirectional	0°	940.6 ± 47.1	38.5 ± 0.7	1021.3 ± 63.5
		90°	37.3 ± 3.0	8.2 ± 1.4	
	Bidirectional		291.9 ± 34.6	15.4 ± 1.2	442.9 ± 38.5
Glass fiber with epoxy resin	Unidirectional	0°	889.0 ± 77.7	38.6 ± 3.0	942.5 ± 23.5
		90°	40.2 ± 3.7	11.1 ± 1.6	
	Bidirectional		383.5 ± 7.7	24.7 ± 1.0	532.3 ± 25.5
Glass fiber with phenolic resin	Unidirectional	0°	893.1 ± 21.9	41.0 ± 1.9	1047.5 ± 55.6
		90°	37.5 ± 6.0	8.6 ± 0.4	
	Bidirectional		409.9 ± 20.5	17.9 ± 0.8	561.6 ± 19.2

are in the same range than those obtained by the epoxy resin with a 5%wt of humins.

As it can be seen in Figures 5, 6, and 7 the use of different types of resin affects more to the balanced than the unidirectional glass fabrics. Hence, the following trials with epoxy resin and different loadings of humins were performed with the balanced instead of unidirectional glass fabrics. Therefore, additional specimens were fabricated with a different amount of humins up to 25%wt, using balanced glass fabrics. In those cases, the values obtained for the same three mechanical properties are easy to relate with the amount of humins. As the fraction of humins increases the values of the properties decrease, until they reach a saturation point, 10%wt, from this fraction of humins in the resin the values seem to be constant. Still, all the specimens showed mechanical values in the same order as glass fiber without humins.

3.2. Comparison of glass and flax fabrics

Once it is known how the presence of humins affects the mechanical properties. It is possible to study the differences between the balanced glass and flax fabrics with the resin SR8100 with and without humins. In the infusion process for the flax fabric parts more resin than in the glass fiber is needed to fully impregnate the fibers by the resin. As in the case of the glass fiber the fraction of resin in weight was around 25%wt. Whereas for the flax fabric the fraction of resin is increased to 50%wt.

In order to be able to compare both matrices, glass and linseed flax fabric, and the influence of the humins in parts with each one of them, some mechanical tests were performed with three different fractions of humins: 5%wt, 15%wt, and 25%wt.

For elastic modulus and tensile strength, the presence of humins in the resin increases the values obtained, but only

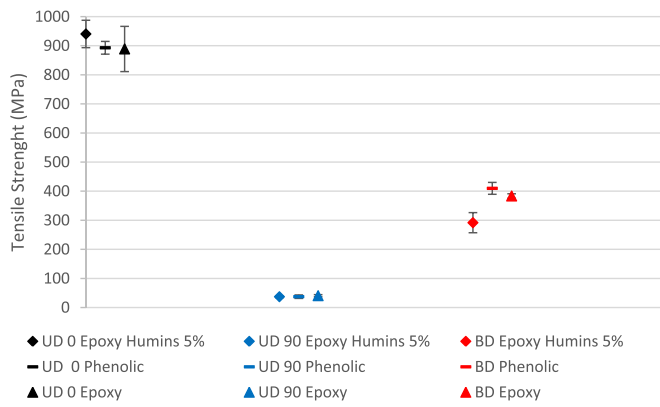


Figure 5. Tensile strength; unidirectional glass fiber cut in the direction of the specimen (UD 0), unidirectional fabric glass fiber cut with an angle of 90° with the fibers (UD 90), and balanced bidirectional glass fiber.

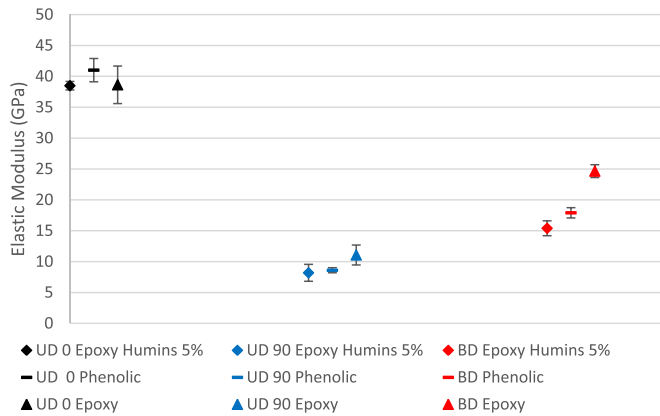


Figure 6. Elastic modulus; unidirectional glass fiber cut in the direction of the specimen (UD 0), unidirectional fabric glass fiber cut with an angle of 90° with the fibers (UD 90), and balanced bidirectional glass fiber.

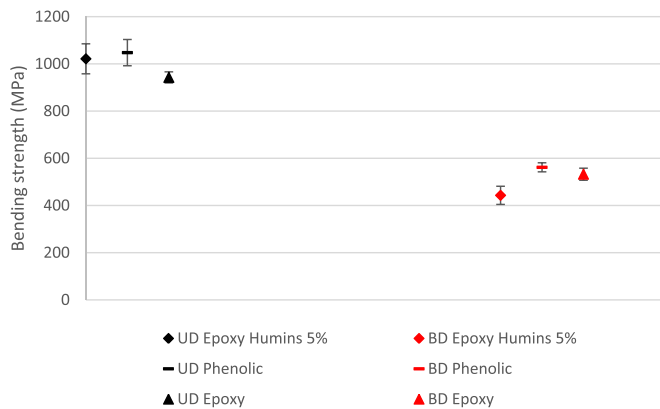


Figure 7. Tensile strength; unidirectional glass fiber (UD) and balanced bidirectional glass fiber.

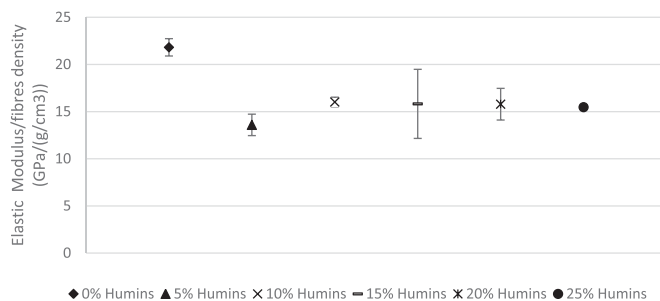


Figure 8. Elastic modulus of unidirectional glass fiber (UD) and balanced bidirectional glass fiber with different percentages in weight of humins.

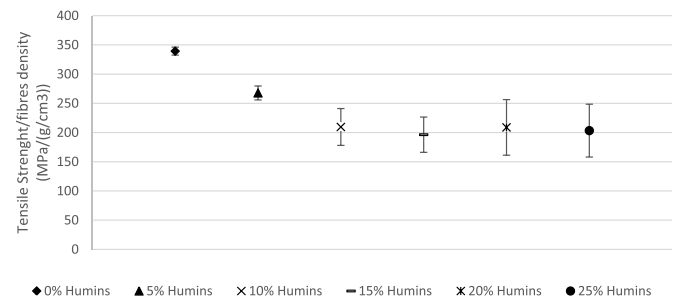


Figure 9. Tensile strength of bidimensional glass fiber with different percentages in weight of humins.

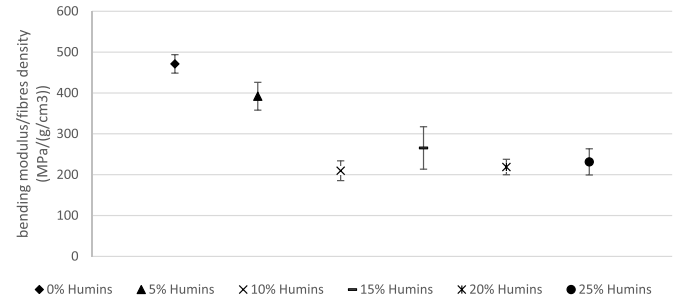


Figure 10. Bending modulus of bidimensional glass fiber with different percentages in weight of humins.

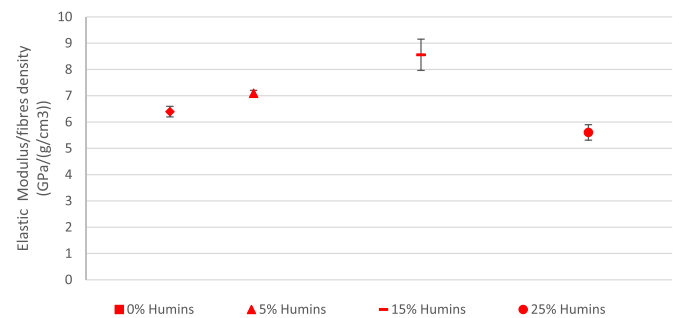


Figure 11. Elastic modulus of linseed flax fabric 2×2 twill with different percentages in weight of humins.

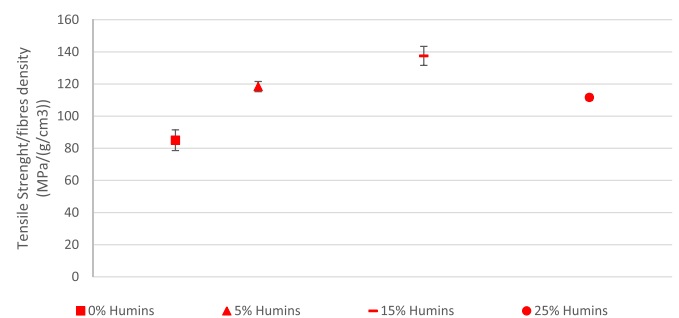


Figure 12. Tensile strength of linseed flax fabric 2×2 twill with different percentages in weight of humins.

up to 15%wt. For 25%wt of humins it is observed that the values decrease due to the saturation of the sample. Whereas for the bending modulus the values remain the same.

This difference in the tensile behavior of the materials in presence of humins is due to the interaction between the molecules of humins and the cellulose, which is the main component of the linseed fibers.

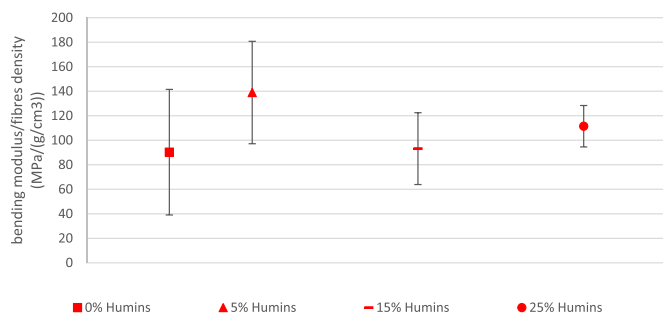


Figure 13. Bending modulus of linseed flax fabric 2 × 2 twill with different percentages in weight of humins.

Whereas, in the case of the cellulose, the humins are attached to the fiber acting as a bridge between the resin molecules and the epoxy, improving the mechanical behavior of the composite material. In the glass fiber composite, the humins do not play this role, they just act as an additive lowering the mechanical properties as they do in the flax fabric if the fraction of humins is above the 15%wt (Figures 11, 12 and 13). In those cases, the humins are in the middle of the thermoset chemical structure formed by the epoxy and the hardener.

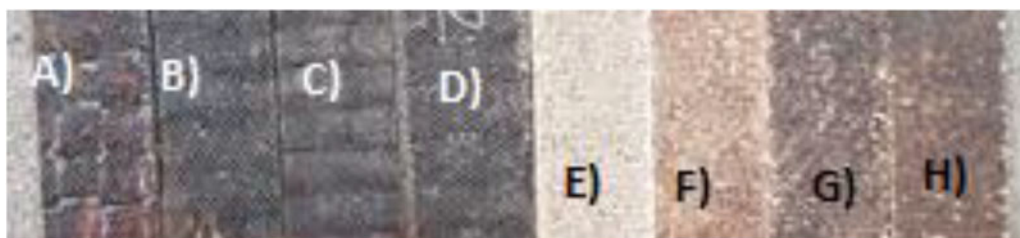


Figure 14. (A) Glass fabric with 10%wt humins, (B) glass fabric with 15%wt humins, (C) glass fabric with 20%wt humins, (D) glass fabric with 25%wt humins, (E) flax fabric without humins, (F) flax fabric with 5%wt humins, (G) flax fabric with 15% humins, and (H) flax fabric with 25% humins.

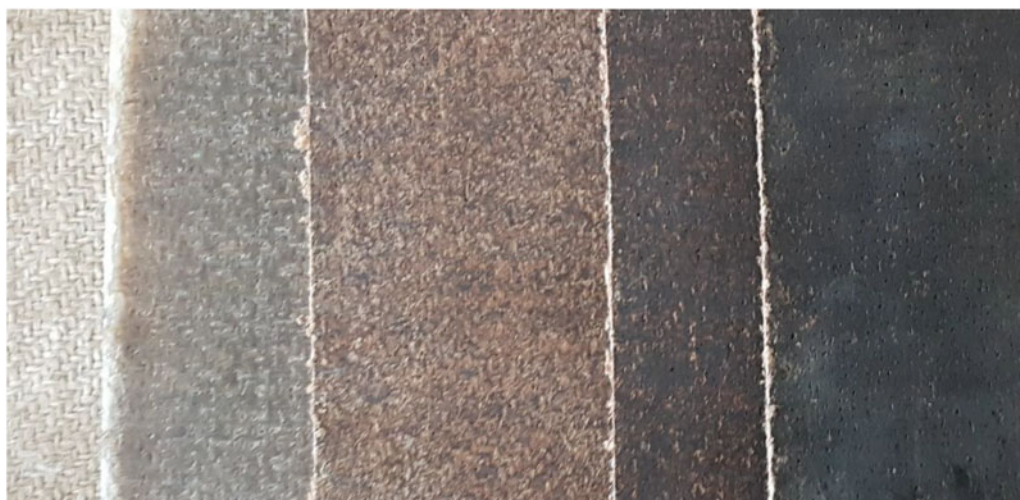


Figure 15. From left to right, flax fabric, flax fabric without humins, flax fabric with 5%wt humins, flax fabric with 15% humins, and flax fabric with 25% humins.



Figure 16. From top to bottom, linseed flax fabric with epoxy resin without humins and linseed flax fabric with a 15% of humins.



Figure 17. Set-up of the tensile test with flax fabric with 5% of humins.

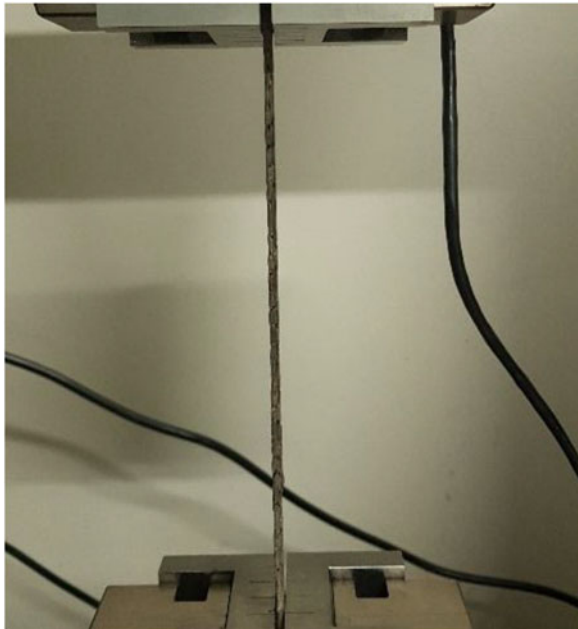


Figure 18. Set-up of the tensile test with glass fiber with 20% of humins.

Nevertheless, the humins are not affecting the bending behavior of the specimen, as it is mentioned before for the composite materials with linseed flax fabric. Comparing Figures 8, 9 and 10 it is possible to observe that the humins also affect the glass fiber composites in a different way in the bending tests, reducing the values to almost a 50% of the original values. Whereas the reduction of the properties in the elastic modulus and tensile strength is around a 40% of the original value (Table 3).

Some pictures of the samples analyzed in this paper are shown in Figures 14–20.



Figure 19. Transversal image of a cut in the glass fiber with 10% humins specimen.



Figure 20. Transversal image of a cut in the flax fiber with 15% humins specimen.

Table 3. Values of the tensile strength, elastic modulus, and bending strength of glass fiber and linseed flax fabric materials with epoxy resin and different percentages of humins.

Material		Test	
Bidirectional glass fiber	0% Humins	Elastic	21.8 ± 0.9
		Tensile	339.4 ± 6.8
		Bending	471.1 ± 22.6
	5% Humins	Elastic	13.6 ± 1.1
		Tensile	267.8 ± 11.9
		Bending	391.9 ± 34.0
	10% Humins	Elastic	16.0 ± 0.5
		Tensile	209.6 ± 31.6
		Bending	209.6 ± 24.2
	15% Humins	Elastic	15.8 ± 3.7
		Tensile	196.4 ± 30.2
		Bending	265.3 ± 51.9
Linseed flax fabric	0% Humins	Elastic	15.8 ± 1.7
		Tensile	208.9 ± 47.6
		Bending	218.7 ± 18.9
	25% Humins	Elastic	15.48 ± 1.5
		Tensile	203.3 ± 45.2
		Bending	231.2 ± 32.1
	0% Humins	Elastic	6.4 ± 0.2
		Tensile	85.0 ± 6.4
		Bending	90.3 ± 51.2
	5% Humins	Elastic	7.1 ± 0.1
		Tensile	118.4 ± 3.2
		Bending	138.9 ± 41.8
	15% Humins	Elastic	8.6 ± 0.6
		Tensile	137.5 ± 5.9
		Bending	93.2 ± 29.3
	25% Humins	Elastic	5.6 ± 0.3
		Tensile	111.6 ± 1.8
		Bending	111.4 ± 16.9

4. Conclusions

The comparison between glass and linseed flax fabric with epoxy resin has shown that it is possible to take some first steps in the industrialization of natural fiber composites for ground transport applications. Besides, it has been proved that due to the chemical incompatibility between the epoxy resin and the natural fibers, a third material is needed to bond both materials. Humins have proven to be an efficient alternative as a bio-based binder between the epoxy resin and linseed flax fibers, while they do not function as a binder when using glass fiber as reinforcement.

The effect of humins has been observed in the mechanical tests of the glass fiber composites, in which the properties decrease as the fraction of humins decreases, until a 10%wt of humins when the mechanical properties reach a

limit. This lowering of the properties is due to the interference of the humins molecules in the 3D structure of the epoxy resin. On the other hand, with the flax fabric composites the humins do increase the tensile properties of the samples, by covering the surface of the fiber. This situation happens until all the fibers have been covered by humins (15%wt of humins).

Since the mechanical properties of the natural fiber laminates including humins are lower than standard glass fiber composites with no humins, the use of sandwich panels may reduce the gap between two systems in terms of bending properties. Therefore, it has been proven that the application of humins as a bio-binder is possible and helps to increase the mechanical values obtained with the natural fibers.

Author contributions

All coauthors have covered all tasks of this research.

Disclosure statement

The authors declare no conflict of interest.

Funding

The authors gratefully acknowledge the European commission for support through the financial aid under the framework Life program through the Recysite project (LIFE15 ENV/BE/000204).

ORCID

Jesús Cuartero  <http://orcid.org/0000-0002-6100-7412>

References

- [1] European commission ENVIRONMENT [Internet]. European commission. Commission's DG Environment. 2011.08/06/2016 [Cited 09/04/2019]. Available from: http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/about/roadmap/index_en.htm#top-page
- [2] Q. Liu and M. Hughes, The fracture behavior and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites, *Composites Part A*, vol. 39, no. 10, pp. 1644–1652, 2008. DOI: [10.1016/j.compositesa.2008.07.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.07.008).
- [3] J.M. Pin, N. Sbirrazzuoli, and A. Mija, From epoxidized linseed oil to bioresin: an overall approach of epoxy/Anhydride cross-linking, *ChemSusChem*, vol. 8, no. 7, pp. 1232–1243, 2015. DOI: [10.1002/cssc.201403262](https://doi.org/10.1002/cssc.201403262).
- [4] L. Liu, and H. Daniel Wagner, Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 11–12, pp. 1861–1868, 2005. DOI: [10.1016/j.compscitech.2005.04.002](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.002).
- [5] N.S. Hmeidat, J. W. Kemp, and B.G. Compton, High-strength epoxy nanocomposites for 3D printing, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 160, pp. 9–20, 2018. DOI: [10.1016/j.compscitech.2018.03.008](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.008).
- [6] J. Jiang *et al.*, On the successful chemical recycling of carbon fiber/epoxy resin composites under the mild condition, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 151, pp. 243–251, 2017. DOI: [10.1016/j.compscitech.2017.08.007](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.08.007).
- [7] R. Pinero-Hernanz *et al.*, Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical

- conditions, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, pp. 83–92, 2008. DOI: [10.1016/j.supflu.2008.02.008](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.02.008).
- [8] R. Pinero-Hernanz *et al.*, Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water, *Composites Part A – Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, pp. 454–461, 2008. DOI: [10.1016/j.compositesa.2008.01.001](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.01.001).
- [9] J.R. Kennerley, R.M. Kelly, N.J. Fenwick, S.J. Pickering, and C.D. Rudd, The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process, *Composites Part A – Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 7, pp. 839–845, 1998. DOI: [10.1016/S1359-835X\(98\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00008-6).
- [10] H. Yan, C. Lu, D. Jing, C. Chang, N. Liu, and X. Hou, Recycling of carbon fibers in epoxy resin composites using supercritical 1-propanol, *Carbon*, vol. 100, pp. 710–711, 2016. DOI: [10.1016/j.carbon.2016.01.053](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.053).
- [11] I. Okajima, M. Hiramatsu, and T. Sako, Recycling of carbon fiber reinforced plastics using subcritical water. In: *Advanced Materials Research*, Medvids A., editor, Trans Tech Publications Ltd, Durnten-Zurich, p. 243, 2011. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.222.243](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.222.243).
- [12] P. Nierdermann, G. Szebényi, and A. Todly, Characterization of high glass transition temperature sugar-based epoxy resin composites with jute and carbon fibre reinforcement, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 117, pp. 62–68, 2015. DOI: [10.1016/j.compscitech.2015.06.001](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.06.001).
- [13] C. Baley, A.L. Duigou, A. Bourmaud, and P. Davies, Influence of drying on the mechanical behavior of flax fibres and their unidirectional composites, *Composites Part A*, vol. 43, no. 8, pp. 1226–1233, 2012. DOI: [10.1016/j.compositesa.2012.03.005](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.005).
- [14] J. Gassan, A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behavior of natural fibre composites, *Composites Part A*, vol. 33, no. 3, pp. 369–374, 2002. DOI: [10.1016/S1359-835X\(01\)00116-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00116-6).
- [15] S.V. Joshi, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, and S. Arora, Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?, *Composites Part A*, vol. 35, no. 3, pp. 371–376, 2004. DOI: [10.1016/j.compositesa.2003.09.016](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.016).
- [16] V. Mishra and S. Biswas, Physical and mechanical properties of bi directional jute fibre epoxy composites, *Procedia Eng.*, vol. 51, pp. 561–566, 2013. DOI: [10.1016/j.proeng.2013.01.079](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.079).
- [17] G. Di Bella, V. Fiore, and A. Valenza, Effect of areal weight and chemical treatment on the mechanical properties of bidirectional flax fabrics reinforced composites, *Mater. Des.*, vol. 31, pp. 4094–4103, 2010. DOI: [10.1016/j.matdes.2010.04.050](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.050).
- [18] L. Miller, K. Soulliere, S. Sawyer-Beaulieu, S. Tseng, and E. Tam, Challenges and alternatives to plastics recycling in the automotive sector, *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 8, pp. 5883–5902, 2014. DOI: [10.3390/ma7085883](https://doi.org/10.3390/ma7085883).
- [19] N.L. Feng, S.D. Malingam, R. Jenal, Z. Mustafa, and S. Subramonian, A review of the tensile and fatigue responses of cellulosic fibre-reinforced polymer composites, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, pp. 1, 2018. DOI: [10.1080/15376494.2018.1489086](https://doi.org/10.1080/15376494.2018.1489086).
- [20] R.K. Misra, S.K. Saw, and C. Datta, The influence of fiber treatment on the mechanical behavior of jute-coir reinforced epoxy resin hybrid composite plate, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, vol. 18, no. 6, pp. 431–445, 2011. DOI: [10.1080/15376494.2010.528157](https://doi.org/10.1080/15376494.2010.528157).
- [21] C. Guillebaud-Bonnafoous, D. Vasconcellos, F. Touchard, and L. Chocinski-Arnault, Experimental and numerical investigation of the interface between epoxy matrix and hemp yarn, *Composites Part A*, vol. 43, no. 11, pp. 2046–2058, 2012. DOI: [10.1016/j.compositesa.2012.07.015](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.07.015).
- [22] M. Hautala, A. Pasila, and J. Pirilä, Use of hemp and flax in composite manufacture: a search for the new production methods, *Composites Part A*, vol. 35, no. 1, pp. 11–16, 2004. DOI: [10.1016/j.compositesa.2003.09.023](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.023).
- [23] B.A. Muralidhar, Study of flax hybrid preforms reinforced epoxy composites, *Mater. Des.*, vol. 52, pp. 835–840, 2013. DOI: [10.1016/j.matdes.2013.06.020](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.020).

- [24] R.H. Newman, Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric, *Composites Part A*, vol. 40, no. 10, pp. 1615–1620, 2009. DOI: [10.1016/j.compositesa.2009.07.010](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.07.010).
- [25] G. Coroller *et al.*, Effect of flax fibres individualization on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite, *Composites Part A*, vol. 51, pp. 62–70, 2013. DOI: [10.1016/j.compositesa.2013.03.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.03.018).
- [26] T. Doan, H. Brodowsky, and E. Mäder, Jute fibre/epoxy composites: surface properties and interfacial adhesion, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 10, pp. 1160–1166, 2012. DOI: [10.1016/j.compscitech.2012.03.025](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.03.025).
- [27] L.T. Drzal and M. Madhukar, Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties, *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 569–610, 1993. DOI: [10.1007/BF01151234](https://doi.org/10.1007/BF01151234).
- [28] A.K. Pathak, M. Borah, A. Gupta, T. Yokozeki, and S.R. Dhakate, Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 135, pp. 28–38, 2016. DOI: [10.1016/j.compscitech.2016.09.007](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.09.007).
- [29] M.S. Islam, K.L. Pickering, and N.J. Foreman, Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, no. 6, pp. 3696–3707, 2011. DOI: [10.1002/app.31335](https://doi.org/10.1002/app.31335).
- [30] I. Van de Weyenberg, J. Ivens, A. De Coster, B. Kino, E. Baetens, and I. Verpoest, Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1241–1246, 2003. DOI: [10.1016/S0266-3538\(03\)00093-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00093-9).
- [31] W. Beluch, Evolutionary identification and optimization of composite structures, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, vol. 14, no. 8, pp. 677–686, 2007. DOI: [10.1080/15376490701673250](https://doi.org/10.1080/15376490701673250).
- [32] A.L. Duigou, P. Davies, and C. Baley, Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites, *Composites Part A*, vol. 48, pp. 121–128, 2013. DOI: [10.1016/j.compositesa.2013.01.010](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.01.010).
- [33] U. Nirmal, J. Hashim, and K.O. Low, Adhesive wear and frictional performance of bamboo fibres reinforced epoxy composite, *Tribology Int.*, vol. 47, pp. 122–133, 2012. DOI: [10.1016/j.triboint.2011.10.012](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.10.012).
- [34] B.M. Wood, S.R. Coles, S. Maggs, J. Meredith, and K. Kirwan, Use of lignin as a compatibilizer in hemp/epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 16, pp. 1804–1810, 2011. DOI: [10.1016/j.compscitech.2011.06.005](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.06.005).
- [35] J. Fan, B. Chen, Z. Gao, and C. Xiang, Mechanisms in failure prevention of bio-materials and bio-structures, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, vol. 12, no. 3, pp. 229–237, 2005. DOI: [10.1080/15376490590928598](https://doi.org/10.1080/15376490590928598).
- [36] A. Mija, J.C. van der Waal, J.M. Pin, N. Guigo, and E. de Jong, Humins as promising material for producing sustainable polysaccharide-derived building materials, *Constr. Build. Mater.*, vol. 139, pp. 594–601, 2017. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2016.11.019](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.019).
- [37] J.M. Pin *et al.*, Valorization of biorefinery side-stream products: combination of humins with polyfurfuryl alcohol for composite elaboration, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 9, pp. 22190, 2014. DOI: [10.1021/sc5003769](https://doi.org/10.1021/sc5003769).
- [38] K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, and J.P. Hill, 25th anniversary article: what can be done with the Langmuir-Blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6477–6512, 2013. DOI: [10.1002/adma.201302283](https://doi.org/10.1002/adma.201302283).
- [39] J. Benito *et al.*, Ultrathin composite polymeric membranes for CO₂/N₂ separation with minimum thickness and high CO₂ permeance, *ChemSusChem*, vol. 10, no. 20, pp. 4014–4017, 2017., DOI: [10.1002/cssc.201701139](https://doi.org/10.1002/cssc.201701139).
- [40] J. Benito *et al.*, The fabrication of ultrathin films and their gas separation performance from polymers of intrinsic microporosity with two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) chain conformations, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 536, pp. 474–482, 2019. DOI: [10.1016/j.jcis.2018.10.075](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.075).

ARTÍCULO 2

Sustainable Composites from Nature to Construction: Hemp and Linseed Reinforced Biocomposites Based on Bio-Based Epoxy Resins

Vidal, J.; Ponce, D.; Mija, A.; Rymarczyk, M.; Castell, P.

Materials 2023, 16 (3), 1283.

DOI: 10.3390/ma16031283

Impact Factor: 3.4 (2022); Q3 (MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY) Cited by 5 (Scopus)

En este segundo artículo sobre el uso de materiales de origen biobasado. El trabajo se ha centrado en el incremento del contenido biobasado y de las fibras naturales. De esta manera el trabajo desarrollado se centra en la utilización de fibras no tejidas para aplicaciones no estructurales en el sector de la construcción. Siguiendo la labor del trabajo realizado por la universidad Cote de Azur de Niza que definió diferentes sistemas termoestables mediante la combinación de epoxi de lino, huminas y un endurecedor de azufre. Se trabajo en la fabricación de materiales compuestos no estructurales, así como en su caracterización y en la definición de su potencial.

Los refuerzos no estructurales, son una de las aplicaciones principales y primarias para las resinas y los refuerzos bio, debido a los requerimientos mecánicas demandadas en dichas estructuras y las propiedades de dichos materiales. En este sentido se observó como el comportamiento de las huminas era similar al descrito en el artículo anterior, sirviendo de interfase entre resina y matriz. No obstante, en este estudio los grupos funcionales presentes en las huminas también daban lugar a un mayor entrecruzamiento, formando así parte de la red termoestable.

Esta gran cantidad de grupos funcionales presentes en las huminas conjuntamente con su relación con cada uno de los tipos de fibra y cantidades de fibra aplicados en los materiales compuestos, tiene una relación directa con algunas de las

propiedades estudiadas para la aplicación de los materiales compuestos preparados en el sector de la construcción.

Como se muestra en el artículo, estos materiales compuestos tienen una alta capacidad de ganar humedad y reducidas sus propiedades mecánicas, demostrando que no deben ser utilizados para funcionalidades estructurales. No obstante, la presencia de las resinas en el material compuesto eleva las condiciones de resistencia a la llama de las fibras naturales haciendo que estas piezas puedan ser consideradas como un posible material aislante, debido a las altas prestaciones que muestran a la propagación del calor.

En este artículo además de trabajar en la validación y caracterización de los materiales preparados, se fue un paso más allá y se consiguió fabricar una pieza de 1 m², demostrando el potencial y las diferentes adaptaciones que es necesario hacer en un proceso de infusión para dar lugar a una buena impregnación de la fibra a una escala semi industrial.

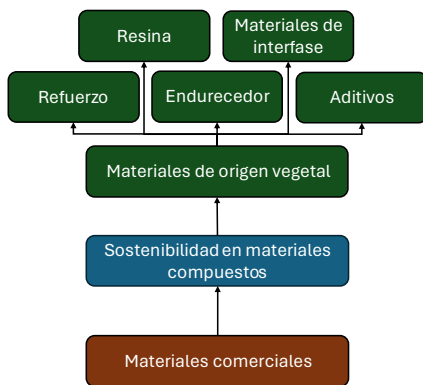


Figura 24. Esquema de los temas trabajados en el artículo 2 para la sostenibilidad de los materiales compuestos

Article

Sustainable Composites from Nature to Construction: Hemp and Linseed Reinforced Biocomposites Based on Bio-Based Epoxy Resins

Julio Vidal ^{1,*} , David Ponce ¹ , Alice Mija ² , Monika Rymarczyk ³ and Pere Castell ¹ 

¹ Aitiip Centro Tecnológico, Research and Development Department, 50720 Zaragoza, Spain

² Institute of Chemistry of Nice, University Côte d'Azur, UMR CNRS 7272, CEDEX 02, 06108 Nice, France

³ Centexbel-VKC, Technologiepark 70, Zwijnaarde, 9052 Gent, Belgium

* Correspondence: julio.vidal@aitiip.com

Abstract: The present manuscript describes the use of natural fibers as natural and sustainable reinforcement agents for advanced bio-based composite materials for strategic sectors, for example, the construction sector. The characterization carried out shows the potential of both natural hemp and linseed fibers, as well as their composites, which can be used as insulation materials because their thermal conductivity properties can be compared with those observed in typical construction materials such as pine wood. Nevertheless, linseed composites show better mechanical performance and hemp has higher fire resistance. It has been demonstrated that these natural fibers share similar properties; on the other hand, each of them should be used for a specific purpose. The work also evaluates the use of bio matrixes in composites, demonstrating their feasibility and how they impact the final material's properties. The proposed bio-resin enhances fire resistance and decreases the water absorption capacity of the natural fibers, enabling the use of composites as a final product in the construction sector. Therefore, it has been demonstrated that it is possible to manufacture a biocomposite with non-woven natural fibers. In fact, for properties such as thermal conductivity, it is capable of competing with current materials. Proving that biomaterials are a suitable solution for developing sustainable products, fulfilling the requirements of the end-user applications, as it has been demonstrated in this research with the non-woven fibers for the non-structural components.

Keywords: linseed; hemp; biocomposites; bioepoxy; non-woven reinforcements



Citation: Vidal, J.; Ponce, D.; Mija, A.; Rymarczyk, M.; Castell, P.

Sustainable Composites from Nature to Construction: Hemp and Linseed Reinforced Biocomposites Based on Bio-Based Epoxy Resins. *Materials* **2023**, *16*, 1283. <https://doi.org/10.3390/ma16031283>

Academic Editors: Stephan Kabasci and Christoforos Krontiras

Received: 9 December 2022

Revised: 19 January 2023

Accepted: 30 January 2023

Published: 2 February 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The European Commission published the Green Deal, a document that set several environmental issues and goals and is being used by European countries to move towards a more sustainable and circular economy [1], in December 2019. Among all the different facts and references published in it, the Commission's document shows that the construction sector is responsible for 20% of European emissions of greenhouse gases. Furthermore, with transport and energy sectors, this sector all together produces more than 50% of the total greenhouse emissions in Europe. Therefore, to reach the CO₂ neutrality set for 2050 and the reduction of 55% of CO₂ emissions by 2030, it is essential to tackle the environmental problem in these sectors by adapting their activities and increasing their environmental sustainability [2–4]. Moreover, the pandemic effects and consequences and the current problem of the global supply chain have uncovered the need to find new sources of materials.

Among the different materials options that must be studied and improved in these sectors, composites are a perfectly suitable alternative to help achieve the environmental goal in all the above sectors. A composite material is formed by two or more materials, achieving a performance that would not be achieved by any of these components by themselves. This material is composed of reinforcement, a material that enhances mechanical

properties, and a matrix, which is the component that consolidates all the reinforcement together through good reinforcement impregnation. The use of natural components in construction is not a novelty. The Egyptian civilization used composite materials reinforced with natural fillers in their constructions [5]. For example, they used straw fibers.

Nowadays, the construction sector also uses composites in some situations. Glass fibers are being used as reinforcement to obtain more resistant and insulating materials [6–9], allowing the reduction of energy used to maintain a constant and comfortable temperature inside the buildings. Considering the European market, there are two potential sustainable solutions to substitute glass fiber in composites: natural hemp and/or linseed fibers. They are the main alternatives due to their local availability and properties. For this reason, they have obtained the interest of many researchers and industries [10–14].

Moreover, the implementation of natural fibers as reinforcement in composite materials is a valuable and strategic opportunity for the European agricultural sector. The use of hemp and linseed fibers would allow their revalorization while reducing waste production, reaching the goals established at the international level and moving towards a zero-waste goal. Nowadays, tons of natural fibers are being produced and wasted each year [15]; therefore, their revalorization could have a huge potential and could bring a real economic impact to rural agricultural regions in Europe, achieving one of the objectives of the Green Deal strategy. The use of these kinds of resources would imply the generation of new economic opportunities, such as their use in the construction sector.

Several studies have already proved the great potential of natural fibers [16] to be used as reinforcements [17,18], given that the mechanical properties of the composites which incorporate them can reach similar outcomes to those composites of glass fiber [19–22]. These results open many market niches for natural fibers, but because their cost and reliability are still under-evaluated, they are found mainly in non-structural parts and less demanded applications or products [23].

Therefore, there are some challenges and technical limitations that must be overcome for the use of vegetal fibers at the same level as the current reinforcement materials. As reported in previous research, the adherence between the matrix and the reinforcement is a critical requirement to maximize the materials' potential and their performance [24]. A review conducted by Baley et al. [25] considered how to boost the mechanical performance of the fiber itself. The use of binders and/or the modification of resins or fibers can be required to reinforce the interactions between them, so the final properties of the material are achieved at the commercial level. Another alternative to the use of binders would be the treatment of the surface of the fiber, as proposed by Obame et al. [26], which explained how, through the use of sodium hydroxide, they improved the fiber-matrix adhesion.

Thus, to achieve the circular economy premise for the whole composite system, there is not only the need to focus on the fibers but also on the resins. The aim of this study was to optimize the resin formulation to improve its adherence to the fibers in order to enhance product sustainability, carbon emissions and environmental footprint while taking biocomposites a step forward for their application into the market through the use of standardized characterizations. In this sense, plenty of work shows the big potential of natural fibers and resins and how their nature, structure and surface treatments impact the final properties of the composites [27]. Some of these researchers have not stopped at the mechanical performance or the chemical properties, but they have taken into consideration the environmental impact and the future of these newly developed composites [28,29].

One of the most common types of thermosets in the construction sector is epoxy resins [30–32]. The final thermoset chemical structure and properties are governed by the chemical crosslinking, as is the monomer vs. hardener/initiator reactivity and compatibility [33,34]. Therefore, in order to obtain composites that allow carbon footprint reduction, new epoxy resins with high bio-based organic carbon content must be developed [9,10].

The chemical industry is moving towards the great variety of molecules that can be found in nature as a source of raw materials in the production of thermoplastics, thermosets and other products with industrial use [35]. One of the most abundant and widely used

resources for the preparation of bio-epoxy resins are unsaturated vegetable oils such as castor oil, linseed oil, soybean oil and cardanol oil. Their epoxidation by simple and green oxidation of fatty acids unsaturation allows the synthesis of aliphatic bio-based epoxy monomers [36]. In this study, epoxidized linseed oil (ELO) has been selected due to its high functionality (~5.5 epoxy groups/triglyceride) and the large accessibility of linseed crops in Europe. In the last years, many efforts have been focused on the sustainable synthesis of ELO-based thermosets [33,34,37]. Moreover, biomolecules that draw plenty of attraction are sugars [38] and biopolymers such as cellulose [39] and lignin [40]. This interest is due to their properties and chemical structures because these natural compounds can be used as raw materials for the fabrication of matrices. Furthermore, in the case of lignin, lignin-based carbon fibers can be generated [41] and combined with lignin-based resins [42], making possible the production of a fully lignin-based composite. The industry is more focused on the use of lignin and cellulosic fibers as a source of reinforcement for the automotive and construction sectors through the fabrication of green composites, hybrid biocomposites and even biotextiles [43].

Another relevant compound used in this study is a biorefinery-derived side-product: humins, which are generated in the production of furandicarboxylic acid [44–47]. Humins are mainly composed of aromatic rings, containing different functionalities which vary depending on the biorefinery processing: aldehydes, hydroxyls, carboxylic and ketones. These reactive groups make the humins a promising building block and an important compound for the development of thermoset resins [37,44,45,47–49].

The objective of the present study is to prove the concept for the validation of the designed sustainable composites based on ELO, humins and natural fibers to be used in a key sector, the construction sector, as described in the frame of LIFE15 ENV/BE/000204 project “RECYSITE”. In this project, different alternatives of bio-based composite materials were studied for their application in the construction sector as non-structural parts. With the research shown in this manuscript, the authors also intend to approximate the research conducted during the last years and within the project to the market through the use of market-established and legally acceptable characterizations. Enabling market engagement to bio-based composites.

In order to provide all the information currently required by the market in the methodology, it is key to tackle the end-of-life of the proposed materials/products. Nowadays, as plastics are becoming a challenge for waste management, especially those involving composite materials, these materials cannot be melted due to the crosslinking of covalent bonds that link network chains, hindering recycling. Therefore, most of the waste of thermoset composites, from production or end-of-life, is not currently properly recycled (incinerated 41.6%; landfill 27.3%). Nevertheless, new strategies are being researched to propose new ways that enable to recycle the composite materials.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The epoxidized linseed oil (ELO; average molecular weight = 980 Da; average functionality = 5.5 epoxides per triglyceride, viscosity ~1200 Pa.s) was purchased from Valtris Specialty Chemicals (Independence, OH, USA). CAPCURE® 3-800 is a mercaptan-terminated product used as a liquid curing agent with unique rapid-cure characteristics for epoxy resins at ambient temperatures supplied by Gabriel Performance Products (Akron, OH, USA). The humins were kindly provided by Avantium (Amsterdam, The Netherlands).

The non-woven hemp and linseed fibers were kindly supplied by CENTEXBEL (Gent, Belgium). All the different consumables used during the infusion process were purchased from MEL composites (Barcelona, Spain).

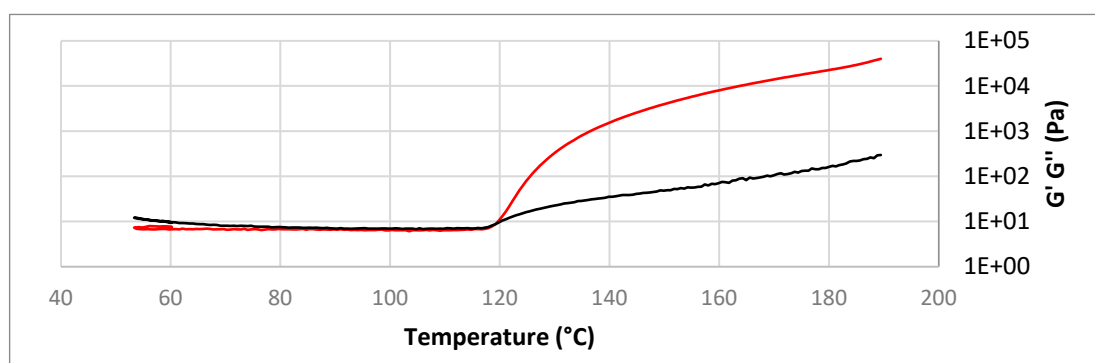
2.2. Resin Composition and Preparation

The resin was created by combining the two comonomers, humins and ELO, with the hardener, Capcure 3-800, in different ratios, as given in Table 1.

Table 1. Compositions of designed formulations.

Humins (wt%)	Capcure 3-800 (wt%)	ELO (wt%)
30	52.5	17.5
40	45	15
50	37.5	12.5
50	30	20
60	30	10

A comprehensive study of systems reactivity was previously carried out by the dynamic DSC to reach these formulations, evaluating the enthalpies of polymerization reactions and also the interval of the reactions' temperatures [48,49]. An important objective of this work was the valorization of humins; therefore, it was used as the primary monomer with the highest possible ratio ($\geq 50\%$). For this reason, the selected formulation to be studied to prepare composites with hemp and linseed fibers was the one containing 50% humins, 30% Capcure and 20% ELO, as this formulation has a good reactivity and a bio-based content of $\sim 70\%$. This formulation also has the advantage of good viscosity, allowing the fabrication of composites by liquid resin infusion. As shown in Figure 1, the crosslinking temperature of the resin is $\sim 119^\circ\text{C}$ with a viscosity of the system of around 1 Pa·s (1000 cPs), with the lowest value of viscosity between 80°C and 90°C , where the viscosity decreases to ~ 900 cps.

**Figure 1.** Evolution of storage (black) and loss moduli (red) with the temperature for the thermosetting resin 50%Hu/30%Cap/20%ELO.

To prepare the thermoset material, we heated the humins up to $75\text{--}80^\circ\text{C}$, allowing them to flow and be mixed for 5 min with the corresponding quantity of ELO and under vigorous stirring with the Capcure at 75°C . The final mixture was kept under continuous stirring for 10 min at 75°C . Due to the slow polymerization rate, it was possible to proceed with the composites fabrication by liquid resin infusion (LRI) process and to maintain the composite for 3 h at 130°C achieving complete curing [48].

2.3. Fabrication of Composites by Liquid Resin Infusion (LRI)

There are several technologies allowing the production of thermoset composite materials; some examples are pultrusion, resin transfer molding or liquid resin infusion (LRI), among many others [44]. LRI was chosen because of its versatility from a technological point of view and for its economic feasibility, allowing it to obtain a product that will be highly competitive in the market. The LRI processing technology consists of the generation of a vacuum in a covered mold where the reinforcement material has been previously placed and the use of the generated pressure gradient to pump the matrix into the mold until all the reinforcement is impregnated. At this point, the entrance is closed, and the vacuum is maintained through the curing process. Table 2 gives the compositions of

4 prepared composites with 1 or 3 fiber layers prepared. Once the infusion has been made, the resin is trapped and cured within the mold [36].

Table 2. Composites compositions based on different layers of hemp and linseed fibers.

Composite Based on 50%Hu/30%Cap/20%ELO	Fiber	Number of Layers	Fiber Density (g/m ²)	Fiber Weight (%)	Resin Weight (%)	Thickness (cm)
A	Hemp	1	1300	29.9 ± 1.4	70.1 ± 1.4	5.8 ± 1.0
B	Hemp	3	600	31.1 ± 2.0	68.9 ± 2.0	7.1 ± 1.1
C	Linseed	1	1300	36.8 ± 1.3	63.2 ± 1.3	3.6 ± 0.5
D	Linseed	3	600	28.3 ± 2.3	71.7 ± 2.3	5.1 ± 0.5

Deviations shown in the table are between specimens. Each of the specimens' thicknesses has a maximum deviation of 3%.

The process allowed the preparation of composites of ~0.16 m², based on hemp and linseed fibers with different densities: 600 g/m² (3 layers of reinforcement) and 1300 g/m² (1 layer of reinforcement). Therefore, the final composites vary in terms of fibers and also in the amount of resin that has been incorporated, as summarized in Table 2.

2.4. Experimental Part

2.4.1. Thermal Conductivity

The thermal conductivity of the prepared materials was measured by the stationary methodology of the hot plate using a DTC-25 TA instrument (New Castle, UK). After reaching the thermal equilibrium, the temperature difference across the specimen is measured along with the output from the heat flux transducer. The thermal conductivity of the samples was determined by applying the equation:

$$\Delta Q/(\Delta t \cdot A) = -k \cdot (\Delta T/\Delta x) \quad (1)$$

where ΔQ is heat gradient (W); Δt is time gradient (s); A is the sample area (m²); k is the material constant thermal conductivity (W/(m·K)); ΔT is the gradient of temperature (K); Δx is the thickness of material (m).

2.4.2. Tensile Testing

The Young's modulus and the tensile strength of the linseed and hemp non-woven composites were measured with an Ibertest STIB-200/W-200 KN (Madrid, Spain) uniaxial test machine following ISO 527-5. As stated in the ISO, it used a 1 mm/s speed, and then the speed was increased to 5 mm/s. The tests were performed with 8 specimens of 17.5 cm length × 2.5 cm width from each composite, and the values were averaged. The manufacture of the specimens was performed through the LRI of a single plaque. It was afterward cut with a saw to obtain the specimens with a geometry of 2.5 cm width and 17.5 cm length; the thickness of the specimens is defined in Table 2. Taps made of glass fiber were incorporated at the top and bottom of the specimens with a standard epoxy resin in order to ensure a proper load transfer from the tensile machine to the specimen by using the same epoxy resin of the taps as adhesive between sample material and tap.

2.4.3. Flexural Testing

The flexural modulus of the composites was determined by using an Ibertest STIB-200/W-200 KN (Madrid, Spain) uniaxial test machine in three-points bending test method following the ISO 178 at a 1 mm/s and 2 mm/s speed. The tests were performed on 8 specimens for each composite of 15 cm length, 5 cm width and a distance between supports of 10 cm, and the values were averaged (Figure 2). The thickness of the specimens is defined in Table 2. The composite's flexural modulus was calculated by using the equation:

$$E_f = (\Delta\sigma_f)/(\Delta\varepsilon_f) \quad (2)$$

E_f is the flexural modulus (MPa); $\Delta\sigma_f$ is the variation in the flexural effort (Mpa); $\Delta\varepsilon_f$ is the variation in the deformation (%).

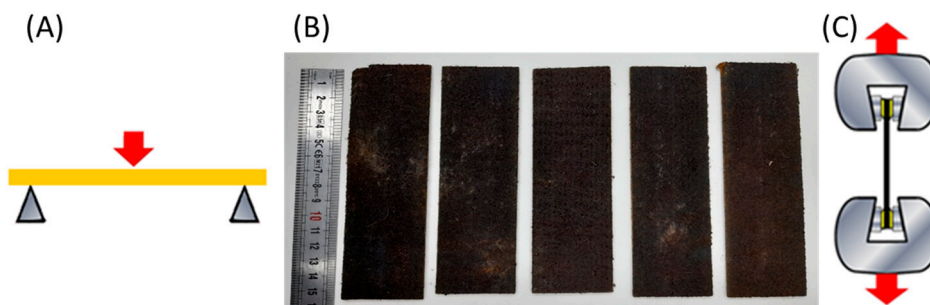


Figure 2. (A) Scheme of bending tests; (B) Non-woven composite specimens for bending test (C) Scheme of the tensile tests.

2.4.4. Cataplasma Test

The cataplasma test was used to study the aging behavior of the materials by measuring the physical changes caused in the samples (weight, shape and thickness) after their exposition to elevated temperatures and high humidity. The measurements were performed with Mirta-Kontrol equipment (Zagreb, Croatia) using ISO cataplasma test DIN EN ISO 9142. The samples were kept under 100% humidity and 70 °C for a month, and the measurements were taken after 1, 7, 14 and 28 days. Before performing the flexural test (described in Section 2.4.3), The samples were recuperated after 28 days and dried for 12 h at 60 °C. This drying process was applied in order to understand the aging effect, simulated by the high humidity conditions to which the samples have been exposed. In this way, two sets of flexural measurements were differentiated: one after the exposition to the conditions defined in the cataplasma test, after cataplasma (AC), and one previous to the exposition, before cataplasma (BC). Hence, 6 different specimens were tested with dimensions 15 cm of length $\times$ 5 cm of width (1 before cataplasma, 4 during cataplasma and 1 after cataplasma).

2.4.5. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM was used to investigate the adhesion between the natural fibers and the humins-based thermoset matrices and the morphology of the fracture surface of the biocomposites. Fresh fractures of composites samples were mounted on an SEM stub and coated with platinum prior to observations. The instrument used is a Tescan Vega 3 XMU SEM (Prague, Czechia) at an accelerating voltage of 5 kV.

2.4.6. Fire Resistance Test

To test the behavior of the samples under fire conditions, we used Mirta-Kontrol equipment (Zagreb, Croatia). The reaction to fire tests method followed EN ISO 11925-2, in which the samples are subjected to a direct single-flame source. The analyses took place inside a test chamber where the specimen was mounted vertically and subjected to a gas flame. During the test, time of ignition, burning droplets and whether the flames reach certain mark (defined by the ISO) within a prescribed time period are registered. In this way, it is possible to evaluate fire retardancy and generation of burning drops. Three specimens (25 cm length and 9 cm width) were tested for each sample.

3. Results and Discussion

The first step towards the validation of composite material is the quality of adhesion between the reinforcement and the polymeric matrix. SEM analyses were used to observe and evaluate the interaction between both components. The micrographs presented in

Figure 3 confirm the good adhesion between the natural fiber and the bio-resin. According to the SEM micrographs, the fibers' surface is completely covered by the resin, proving the excellent compatibility between the two components of the biocomposite, the matrix and the biofiller. This is due to the excellent compatibility of vegetal fibers and the humins (hydrophilic macromonomer) as a consequence of their chemical affinity [24]. In Figure 3c–e, it is possible to observe that the fibers that come out of the matrix are impregnated with the resin, showing a good adhesion and compatibility between the fiber and the matrix. Moreover, on the fractured composite (Figure 3a), a good homogeneity of the fibers distribution can be noticed; moreover, a fibrillar breaking of the composite can be observed. That is due to the fact that the fibers are in a non-woven structure; therefore, once the matrix reaches its limit force, the fibers start to break. Meanwhile, it is observed that after breaking, the fibers are completely covered in the matrix, meaning that the adhesion between the fiber and the resin is stronger than the force that the matrix is able to withstand. This observation strengthens the previous observation on the adhesion between the fiber and the matrix. This is a key element in the development of a bio-based resin and in its success in a market application, as no treatment was given to the fibers to enhance the interaction.

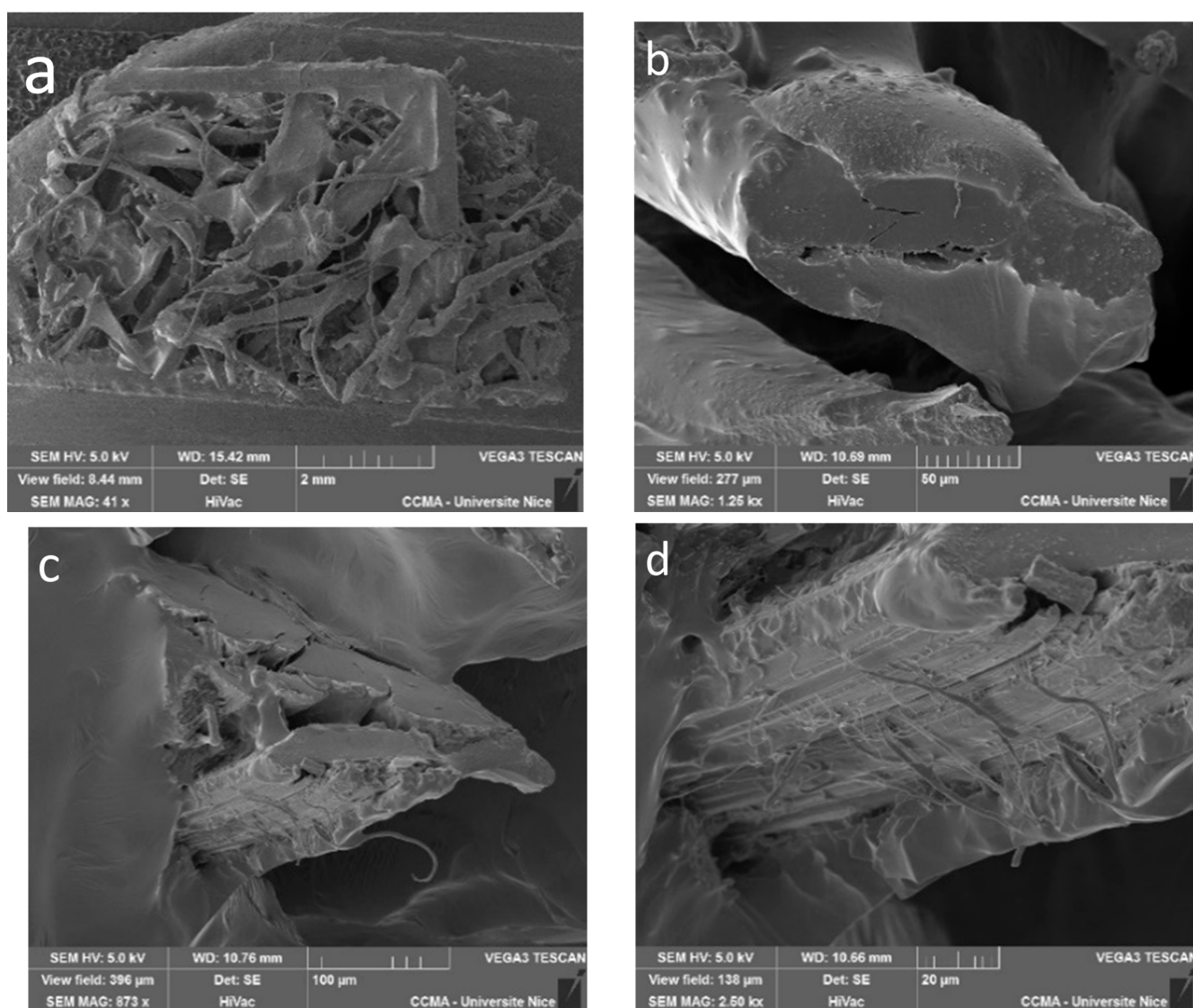


Figure 3. Cont.

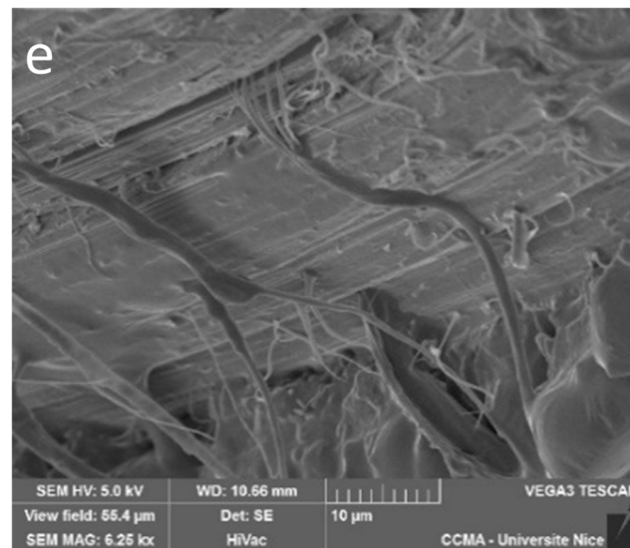


Figure 3. 50%Hu/30%Cap/20%ELO and hemp 1300 g/m² composites: (a) general look of the composite at a broken point; (b) single hemp fiber covered in resin; (c–e) single hemp fiber covered by the resin in three successive magnifications.

3.1. Composites Properties

The different biocomposite specimens were fully characterized following the conditions previously described.

3.1.1. Thermal Conductivity

For the thermal behaviour of the composite materials, firstly, the thermal conductivity of the natural fibers was measured. These measurements showed that the fibers' thermal properties were in the same range as many other materials typically seen as good insulators, i.e., sheep wool and glass wool, with heat transmittance values of around 0.04 W/mK. It was found that natural fibers of hemp and linseed have similar values of heat transmittance capacity and that the density of these non-woven structures does not affect the final capacity of the sample to transmit or isolate the heat. The four composite samples have higher values of thermal transmittance compared to those of the neat fibers. These are multiplied by 2.5, reaching values of around 0.1 W/mK. This increment in the heat transmittance properties places the final composite materials in the range of other natural structures such as pine wood [50]. This result clearly shows the effect of the resin on the properties of the composite and also shows that the thermal conductivity of the resin is higher than one of the reinforcement materials.

With the data shown in Figure 4, it is possible to appreciate that the final properties of these composites are in line with other natural materials typically used in building structures. Although the densities and the source of the reinforcement are different, the values obtained for all four different composites are in the same range. Therefore, we can evaluate these composites made from natural reinforcement and bio-based matrices as a new possibility for the development of products with isolation properties. However, in order to generate the best quality composite in terms of isolation properties, it is important that the amount of matrix is kept to a minimum as the main insulator material of the composite is the reinforcement: the natural fibers.

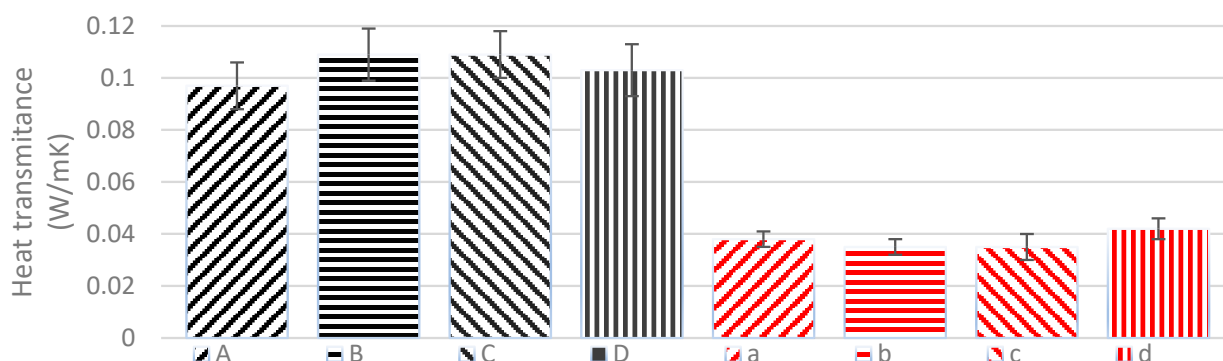


Figure 4. Heat transmittance of each of the different composites compared with the raw fibers (A: hemp composite 1300 g/m²; B: hemp composite 600 g/m²; C: linseed composite 1300 g/m²; D: linseed composite 600 g/m²; a: hemp 1300 g/m²; b: hemp 600 g/m²; c: linseed 1300 g/m²; d: linseed 600 g/m²).

3.1.2. Mechanical Properties

The developed biocomposites have been tested mechanically by two different methods: tensile and flexural tests.

Tensile Tests

The tensile strength and the elastic modulus have been studied by comparing the prepared composites from both types of fibers. In these comparisons, it is observed that the composite materials in which linseed fibers were used as reinforcement have a better mechanical performance than the hemp-based composites. This is aligned with the data reported by Padney et al. [51]. The research showed that linseed is one of the most competitive natural fibers and that it can even be compared to glass fiber. While comparing the tensile strength of linseed and hemp fibers, it is possible to observe that the linseed shows twice the strength value of the hemp at both densities and almost three times the elastic modulus of the hemp. Additionally, a non-significant difference is found depending on the fiber density, this difference is dependent on the type of fiber as it is not possible to observe it clearly in hemp (A, B), but it is significant for linseed (C, D). In the case of the tensile strength, the difference between the density of the two types of non-woven structures, triggered a drop of the tensile modulus value of a few MPa (more drastic in the case of the linseed), and for the elastic modulus, a drop of 100 Mpa in the linseed case (Figure 5).

The comparison of the data results obtained with the reported tensile properties of woven reinforced composite materials (those gathered by Padney et al. [51] and Del Borello et al. [12]) show that the non-woven structure cannot compete with the woven structures due to the lack of directionality of the fabrics. As it is shown by Bochnia et al. [52], the direction of the reinforcement has a direct impact on the mechanical properties, and this effect is the same for all kinds of composite materials. The spread of results shown in the research, depending on the orientation, does not have any influence on these samples, as the fibers are randomly dispersed in a non-woven structure. These points imply that the non-woven-based composites can be used in any position as there is no preferred direction, and the mechanical measurements shown in Figure 5 are met in all of them.

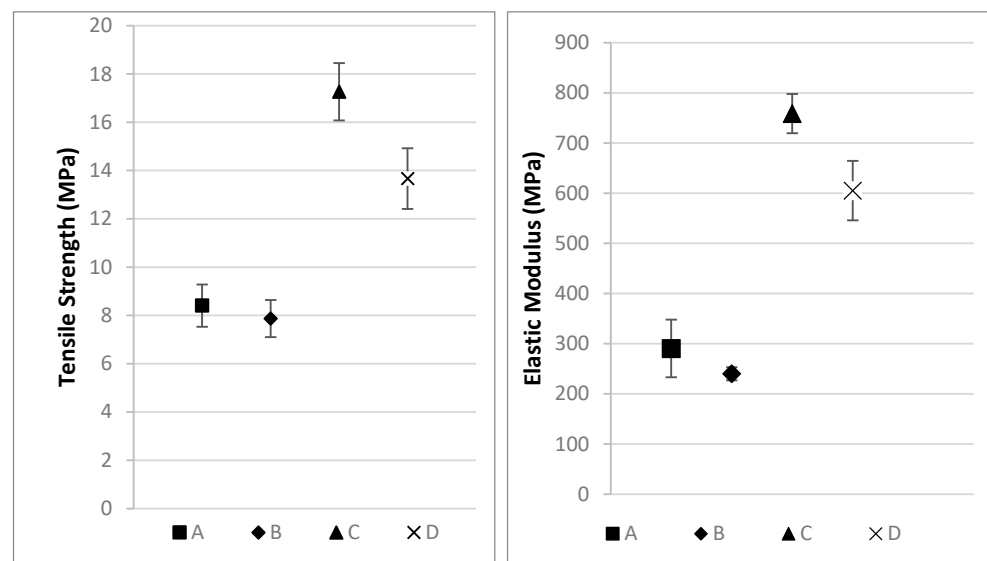


Figure 5. Tensile test results (A: Hemp composite 1300 g/m²; B: Hemp composite 600 g/m²; C: Linseed composite 1300 g/m²; D: Linseed composite 600 g/m²).

Bending Tests

The bending test results are shown in Figure 6. They display a similar behavior as those reported for the tensile properties. The linseed fibers have a higher mechanical performance than the hemp fibers, and high-density composites show higher bending modulus values. These results agree with the previous data illustrated in Figure 5, in which the linseed has already shown higher mechanical performance than hemp. Nevertheless, it is remarkable that in the case of high-density hemp composites (A), the bending modulus is in the same range as the low-density linseed composite (D). The smaller difference between both types of reinforcements in the bending tests in comparison with the values shown for the tensile properties is related to the matrix properties. As the mats are oriented perpendicularly to the force applied in the bending test, the bio-based matrix takes a bigger role in the bending properties and equalizes the values obtained for both types of composites. However, it must be remarked that even in this case, linseed fibers composites show better mechanical performance than hemp reinforced.

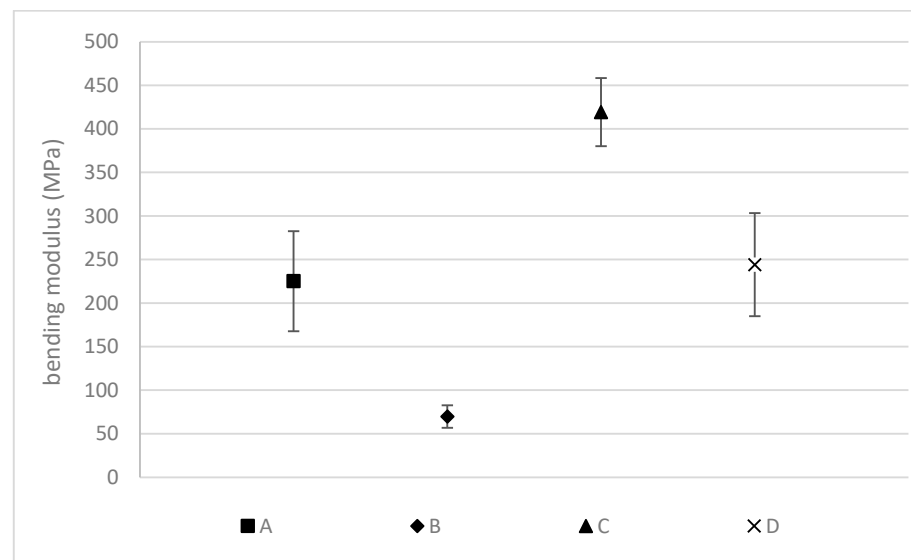


Figure 6. Bending tests (A: Hemp composite 1300 g/m²; B: Hemp composite 600 g/m²; C: Linseed composite 1300 g/m²; D: Linseed composite 600 g/m²).

Cataplasma Tests

Physical changes in the composite specimens were measured during the exposure time. As specimens absorbed water, physical changes in weight, width and thickness were monitored (Figures 7–9).

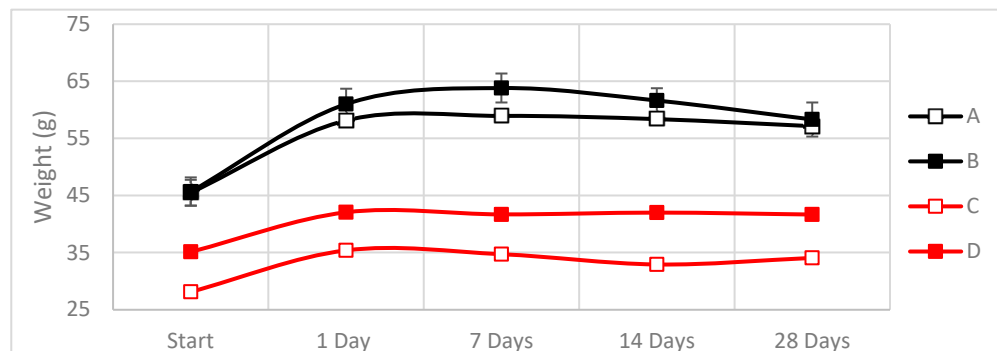


Figure 7. Variations in the weight during the cataplasma test due to the absorption of water (A: Hemp composite 1300 g/m²; B: Hemp composite 600 g/m²; C: Linseed composite 1300 g/m²; D: Linseed composite 600 g/m²). Raw data can be found in Table A1.

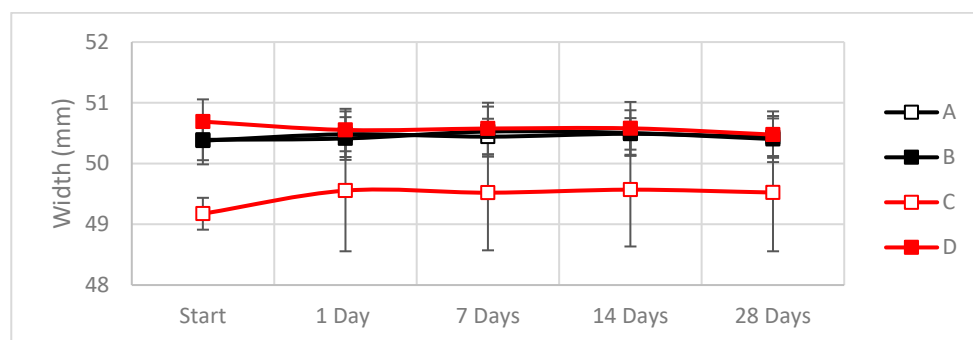


Figure 8. Variations in the width during the cataplasma test due to the absorption of water (A: Hemp composite 1300 g/m²; B: Hemp composite 600 g/m²; C: Linseed composite 1300 g/m²; D: Linseed composite 600 g/m²). Raw data can be found in Table A2.

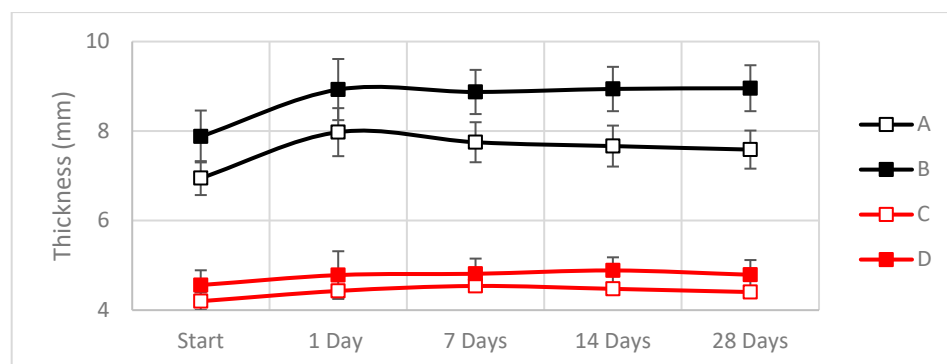


Figure 9. Variations in the thickness during the cataplasma test due to the absorption of water (A: Hemp composite 1300 g/m²; B: Hemp composite 600 g/m²; C: Linseed composite 1300 g/m²; D: Linseed composite 600 g/m²). Raw data can be found in Table A3.

As shown in Figures 7–9, the dimensions of the hemp-based composites increased up to 35% in weight and up to 15% in thickness during the first 24 h of exposure, while their width increased ~1% compared to the initial value.

In contrast, the weight increases during the first week for the linseed were around 20%, whereas, for the hemp, the increment goes up to 40% of its initial value. At the same

time, the width and thickness remain equal. Observing all these data and behaviors, we can say that in the case of both types of natural fibers, the absorption of all the water is completed after one day of exposure.

In Figure 10, values for the bending modulus for both composites before and after the exposure are compared. After the exposure, the low-density fiber-based composites have increased the values of the bending modulus by ~100 MPa, while in the case of high-density fiber-based composites, the bending modulus decreases by ~200 MPa, ending both structures with similar bending moduli. The only thing about the bending modulus that does not change is the fact that the linseed fibers still have values of around 550 MPa after the exposure, while for the hemp fibers, the values go down to 150 MPa. This implies that the linseed fibers are going to absorb similar amounts of water to the hemp, but due to their higher mechanical properties, they will still end up having a higher mechanical performance. The cataplasma test demonstrates that after the composite is saturated with water, the mechanical performance of natural linseed fibers results in a bending modulus four times higher than the hemp, which means 400 MPa higher. To improve the results and reduce the impact of water absorption on the final properties of the material, one could use different alkali-based surface treatments [26].

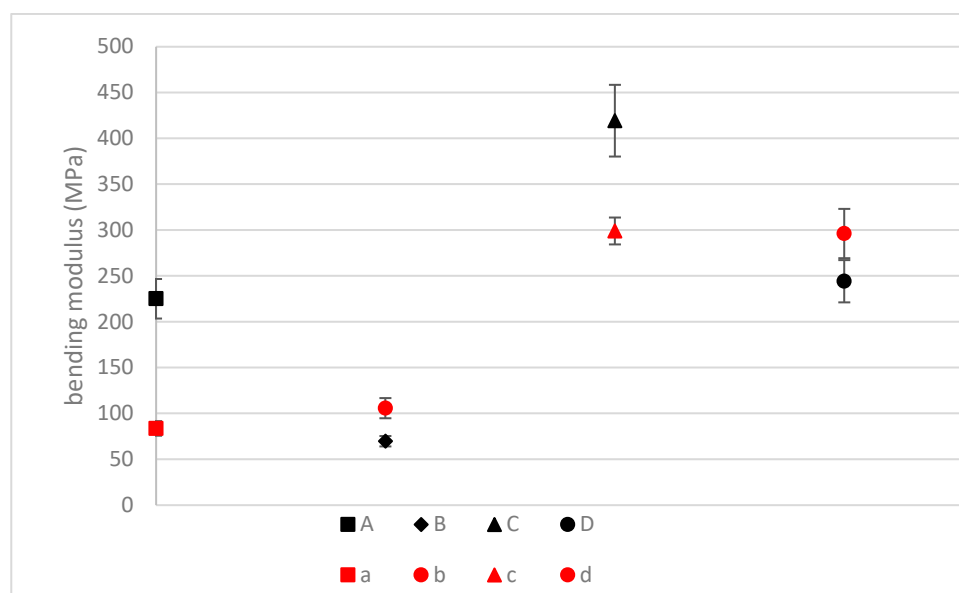


Figure 10. Variation of the mechanical properties before (BC) and after the cataplasma (AC) test (A: Hemp composite 1300 g/m² BC; B: Hemp composite 600 g/m² BC; C: Linseed composite 1300 g/m² BC; D: Linseed composite 600 g/m² BC; a: Hemp 1300 g/m² AC; b: Hemp 600 g/m² AC; c: Linseed 1300 g/m² AC; d: Linseed 600 g/m² AC).

3.1.3. Fire Resistance Test

All composite materials produced were tested for both their flame retardancy and the generation of drops. These tests show that none of the materials generate burning drops while they are on fire.

Regarding flame retardancy properties, composite materials have shown a lower capacity to spread fire in comparison with natural fibers. As it is shown in Table 3, the presence of the resin has a flame retardancy effect on the final specimen. Meanwhile, linseed fibers were not able to withstand any of the tests carried out. Hemp fibers withstood the small burner for 15 s. When the composite as a whole is characterized, linseed fiber samples are able to withstand the small burner for 15 s, passing from class F to class E. In the case of the hemp, it jumps to the next step where further characterization and techniques are needed in order to differentiate between class B, C or D. The pattern of experiments

followed in classifying a material is represented in Figure 11. With the defined experiments, it is possible to classify all materials into the different categories used for market materials.

Seeing all these data and how the different elements affect the fire propagation and, therefore, the final classification of the materials in the fire propagation classes, it is easy to come to two conclusions after observing the data gathered in Table 3. On the one hand, the presence of the resin and the composite as a whole has higher fire resistance, making the progress of the flame slower than in those cases where no bio-resin is incorporated in the sample. On the other hand, the most remarkable point is that even though all-natural fibers are usually seen in the same way, expecting a similar fire behavior, hemp has demonstrated to have lower fire transference than linseed, favoring its use for this purpose.

Table 3. Fire resistance classification of bio-based non-woven epoxy composites.

Material	Classification
Hemp	E
1 Layer of Hemp 1300 g/m ²	B, C or D
3 Layers of Hemp 600 g/m ²	B, C or D
Linseed	F
1 Layer of Linseed 1300 g/m ²	E
3 Layers of Linseed 600 g/m ²	E

Regarding the propagation to other components through the generation of burning drops, it can be observed that none of the studied composites generate burning drops. This has a direct implication for the propagation of the fire toward other components or materials.

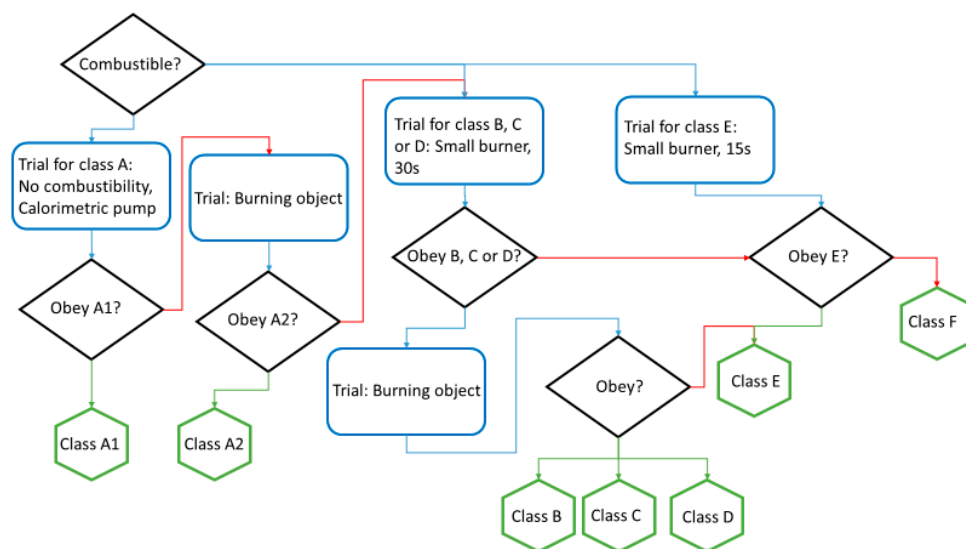


Figure 11. Scheme for the categorization of materials depending on their fire resistance.

4. Feasibility of the Scaling up Process

To demonstrate the feasibility of the fabrication of a 1 m² composite, the LRI was up-scaled to a mat of 1 m² with both types of fibers, demonstrating the capacity to manufacture bigger composite parts.

On the other hand, for comparison with commercial non-structural parts, a sandwich structure was manufactured with a PET core, as in Figure 12b. To manufacture the sandwich structure, firstly, a test piece of 0.16 m² was fabricated to evaluate the best approach, which finally was a perimetral infusion process. For the large scale, a combination of strategies

was used to reduce the impregnation time; the perimetral infusion with two entrances was supported by another four entrances within the geometry to speed up the impregnation process. The main difficulty of the sandwich structure was to ensure the temperature on both sides of the sandwich (75–80 °C) to enable the resin to flow through the mats and PET's holes, joining all the components of the sandwich structure and avoiding possible delamination issues in the composite during its lifetime. Afterward, it was possible to scale up the fabrication to a piece of 1 m² (Figure 12a). In the end, it was possible to manufacture several pre-industrial scale parts. These demonstrators have proven that the natural non-woven fibers can be used together with a bio-epoxy matrix to generate a sandwich structure similar to those commercially available for non-structural parts.

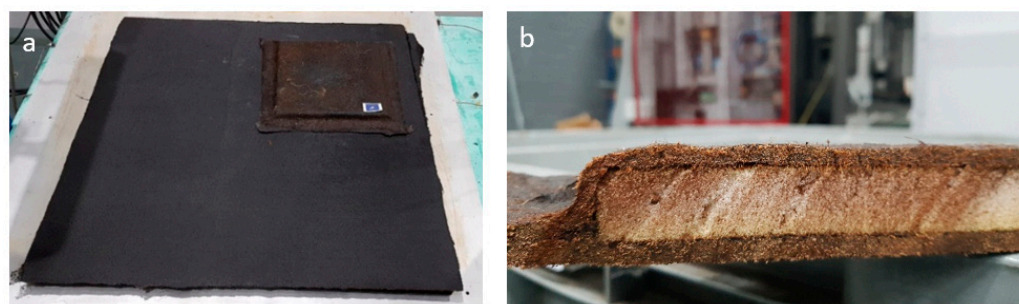


Figure 12. Size comparison between the demonstrators for industrial purposes (1 m²) and for material characterization (0.16 m²) (a); sandwich structure linseed-PET-linseed (b).

For the end of life of the composite, as mentioned in the introduction, incineration is not an option, as nothing would be recovered. Nevertheless, mechanical grinding is a plausible solution. In order to validate this approximation, some samples were ground and introduced in other composite materials as reinforcement. Nonetheless, for composites with a sandwich structure, the key point is the separation of the components. For this demonstrator, the thermoset and PET core were separated in a water bath, allowing each of the materials to reach its specific recycling flow.

5. Conclusions

The transition towards biomaterials in the composite industry is a real need, together with the use of natural fibers as reinforcement. Within this research, the focus has been placed on non-woven natural linseed and hemp fibers, with different reinforcing mat densities, and in the application of a market focus research methodology. Composites were produced by using a bio-resin and combining a biorefinery side-product, humins, with an epoxidized linseed oil-based monomer. The SEM micrographs provided a solid base for the application of both structures (matrix and natural fibers) together in the composite, as no third element was needed to reinforce their interaction.

Regarding the analysis of the obtained composites, the thermal conductivity properties compete with other typical materials used in the construction sector for both types without significant differences. The mechanical performance of linseed-based composites showed superior values compared to that of hemp-based composites. Nevertheless, the hemp-based composites exceeded the performance of linseed in terms of fire resistance, whereas hemp has shown better performance in reducing the times for fire propagation.

Hence, each of the non-woven mats (linseed and hemp) has its own advantages, making hemp fibers the best option for non-structural parts that need an insulation material and have a higher risk of fire. For linseed fibers, the applications should be directed to the higher mechanical performance of non-structural parts. It is difficult to select one over the other without knowing all requirements of the application, as each shows advantages over the other in different fields. Nevertheless, the methodology and characterization techniques used demonstrate the potential of a market-oriented methodology to bring developments

in the field of composites closer to their applications. This has not only been demonstrated with the production of some large parts but also through the use of standardized systems.

Author Contributions: The work has been distributed among all the co-authors. A.M. performed research on the resin formulation and its characterization by rheological and SEM analyses. M.R. carried out the cataplasma and fire tests. D.P. worked on the manufacturing of the final demonstrators and the experimental design. J.V. worked through the research as a whole as the main investigator and analyzed the data obtained from all the characterization techniques (collaborating in those cases in which the measurements have not been performed at Aitiip), and finally, P.C. was the group leader in Aitiip and closely supervised the research and analyzed the conclusions before taking the experiments to the next step. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The authors gratefully acknowledge the European Commission for its support through financial aid under the framework Life program through the Recysite project (LIFE15 ENV/BE/000204).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to containing information that could compromise the privacy of research participants.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Appendix A

Table A1. Variation in the weight (g) during the cataplasma test due to the absorption of water.

	Start	1 Day	7 Days	14 Days	28 Days
1 Layer of Hemp 1300 g/m ²	45.50 ± 2.26	58.15 ± 0.85	58.95 ± 1.05	58.38 ± 0.98	57.16 ± 0.91
3 Layers of Hemp 600 g/m ²	45.69 ± 2.48	61.02 ± 2.68	63.82 ± 2.54	61.63 ± 2.16	58.31 ± 2.99
1 Layer of Linseed 1300 g/m ²	35.15 ± 0.73	42.07 ± 0.51	41.69 ± 0.69	42.01 ± 0.33	41.67 ± 0.40
3 Layers of Linseed 600 g/m ²	28.13 ± 0.55	35.40 ± 0.80	34.73 ± 0.76	32.93 ± 0.99	34.06 ± 0.71

Table A2. Variation in the width (mm) during the cataplasma test due to the absorption of water.

	Start	1 Day	7 Days	14 Days	28 Days
1 Layer of Hemp 1300 g/m ²	50.38 ± 0.32	50.48 ± 0.38	50.44 ± 0.30	50.49 ± 0.26	50.43 ± 0.31
3 Layers of Hemp 600 g/m ²	50.39 ± 0.40	50.41 ± 0.35	50.53 ± 0.41	50.50 ± 0.38	50.40 ± 0.38
1 Layer of Linseed 1300 g/m ²	49.18 ± 0.26	49.56 ± 1.00	49.52 ± 0.95	49.57 ± 0.93	49.53 ± 0.97
3 Layers of Linseed 600 g/m ²	50.69 ± 0.37	50.55 ± 0.35	50.58 ± 0.42	50.58 ± 0.44	50.48 ± 0.38

Table A3. Variation in the thickness (mm) during the cataplasma test due to the absorption of water.

	Start	1 Day	7 Days	14 Days	28 Days
1 Layer of Hemp 1300 g/m ²	6.95 ± 0.38	7.98 ± 0.54	7.75 ± 0.45	7.66 ± 0.46	7.59 ± 0.42
3 Layers of Hemp 600 g/m ²	7.88 ± 0.58	8.93 ± 0.68	8.87 ± 0.49	8.94 ± 0.50	8.96 ± 0.51
1 Layer of Linseed 1300 g/m ²	4.20 ± 0.20	4.43 ± 0.04	4.54 ± 0.03	4.48 ± 0.05	4.41 ± 0.02
3 Layers of Linseed 600 g/m ²	4.56 ± 0.33	4.78 ± 0.53	4.81 ± 0.34	4.89 ± 0.30	4.79 ± 0.33

References

1. The European Green Deal, Communication from the Commission to the European Parliament, the European COUNCIL, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN> (accessed on 11 December 2021).
2. Li, C.; Gong, X.; Cui, S.; Wang, Z.; Zheng, Y.; Chi, B. CO₂ Emissions Due to Cement Manufacture. In *Materials Science Forum*; Trans Tech Publications Ltd.: Wollerau, Switzerland, 2011; Volume 685, pp. 181–187.
3. Deja, J.; Uliasz-Bochenczyk, A.; Mokrzycki, E. CO₂ Emissions from Polish Cement Industry. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2010**, *4*, 583–588. [\[CrossRef\]](#)
4. Mercader, M.P.; de Arellano, A.R.; Olivares, M. Model for quantifying CO₂ emissions in buildings due to material resources consumed during construction. *Inf. Constr.* **2012**, *64*, 401–414. [\[CrossRef\]](#)
5. The History of Composite Materials, from Brick to Bakelite to Biomimetic Hybrids. History of Composite Materials: From 7000 BCE to Today [Video]. Available online: [autodesk.com](https://www.autodesk.com) (accessed on 10 March 2021).
6. Ghosh, S.K.; Bairagi, S.; Dutta, S.; Bhattacharyya, R. A comparative study of the thermal insulation properties of jute and jute-polyester fibre blended nonwoven fabrics. *Am. J. Eng. Res.* **2016**, *5*, 43–49.
7. Duran, D. A Research on Thermal Insulation Properties of Nonwovens Produced with Recycled Jute and Wool Fibres. *Tekst. Konfeks.* **2016**, *26*, 22–30.
8. Korjenic, A.; Zach, J.; Hroudová, J. The Use of Insulating Materials Based on Natural Fibers in Combination with Plant Facades in Building Constructions. *Energy Build.* **2016**, *116*, 45–58. [\[CrossRef\]](#)
9. Oushabi, A.; Sair, S.; Abboud, Y.; Tanane, O.; el Bouari, A. Natural Thermal-Insulation Materials Composed of Renewable Resources: Characterization of Local Date Palm Fibers (LDPF). *J. Mater. Environ. Sci.* **2015**, *6*, 3395–3402.
10. Restrepo, S.M.V.; Arroyave, G.J.P.; Vásquez, D.H.G. Use of Vegetable Fibers in Polymer Matrix Composites: A Review with a View to Their Application in Designing New Products. *Inf. Téc.* **2016**, *80*, 77–86.
11. Karthe, M.; Manivel, R. Reinforcement of Jute, Net and Epoxy Composite. *Mater. Today Proc.* **2020**, *21*, 820–822. [\[CrossRef\]](#)
12. Del Borrello, M.; Mele, M.; Campana, G.; Secchi, M. Manufacturing and Characterization of Hemp-Reinforced Epoxy Composites. *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 2316–2329. [\[CrossRef\]](#)
13. Zhang, K.; Wang, F.; Liang, W.; Wang, Z.; Duan, Z.; Yang, B. Thermal and Mechanical Properties of Bamboo Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Polymers* **2018**, *8*, 608. [\[CrossRef\]](#)
14. Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q.; de Marques, M.F.V.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Explorative Study on the Use of Curaua Reinforced Polypropylene Composites for the Automotive Industry. *Materials* **2019**, *12*, 4185. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
15. Gontard, N.; Sonesson, U.; Birkved, M.; Majone, M.; Bolzonella, D.; Celli, A.; Angellier-Coussy, H.; Jang, G.W.; Verniquet, A.; Broeze, J.; et al. A Research Challenge Vision Regarding Management of Agricultural Waste in a Circular Bio-Based Economy. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *48*, 614–654. [\[CrossRef\]](#)
16. Gholampour, A.; Ozbakkaloglu, T. A review of natural fiber composites: Properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 829–892. [\[CrossRef\]](#)
17. Cheng, P.; Peng, Y.; Wang, K.; Le Duigou, A.; Yao, S.; Chen, C. Quasi-static penetration property of 3D printed woven-like ramie fiber reinforced biocomposites. *Compos. Struct.* **2023**, *303*, 116313. [\[CrossRef\]](#)
18. Cheng, P.; Wang, K.; Le Duigou, A.; Liu, J.; Liu, Z.; Peng, Y.; Ahzi, S. A novel dual-nozzle 3D printing method for continuous fiber reinforced composite cellular structures. *Compos. Commun.* **2023**, *37*, 101448. [\[CrossRef\]](#)
19. Parbin, S.; Waghmare, N.K.; Singh, S.K.; Khan, S. Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Epoxy Composites: A Review. *Procedia Comput. Sci.* **2019**, *152*, 375–379. [\[CrossRef\]](#)
20. Srinivas, K.; Naidu, A.L.; Bahubalendruni, M.V.A.R. A Review on Chemical and Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites. *Int. J. Perform. Eng.* **2017**, *13*, 189–200. [\[CrossRef\]](#)
21. Singh, J.I.P.; Singh, S.; Dhawan, V. Effect of Curing Temperature on Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites. *J. Nat. Fibers* **2018**, *15*, 687–696. [\[CrossRef\]](#)
22. Elanchezhian, C.; Ramnath, B.V.; Ramakrishnan, G.; Rajendrakumar, M.; Naveenkumar, V.; Saravanakumar, M.K. Review on Mechanical Properties of Natural Fiber Composites. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 1785–1790. [\[CrossRef\]](#)
23. Gong, H.; Ozgen, B. Fabric Structures: Woven, Knitted, or Nonwoven. In *Engineering of High-Performance Textiles*; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2017; pp. 107–131. [\[CrossRef\]](#)
24. Vidal, J.; Ponce, D.; Miravete, A.; Cuartero, J.; Castell, P. Bio-Binders for the Improvement of the Performance of Natural Fibers as Reinforcements in Composites to Increase the Sustainability in the Transport Sector. *Mech. Adv. Mater. Struct.* **2021**, *28*, 1079–1087. [\[CrossRef\]](#)
25. Baley, C.; Gomina, M.; Bread, J.; Bourmaud, A.; Davies, P. Variability of mechanical properties of flax fibres for composite reinforcement. A review. *Ind. Crop. Prod.* **2020**, *145*, 111984. [\[CrossRef\]](#)
26. Obame, S.V.; Betené, A.D.; Naoh, P.M.; Betené, F.E.; Atangana, A. Characterization of the *Neuropeltis acuminata* liana fiber treated as composite reinforcement. *Results Mater.* **2022**, *16*, 100327. [\[CrossRef\]](#)
27. Aravinth, K.; Ramakrishnan, T.; Tamilarasan, V.D.; Veeramanikandan, K. A brief review on plant fibres composites: Extraction, chemical treatment and fibre orientation. *Mater. Today Proc.* **2022**, *62*, 2005–2009. [\[CrossRef\]](#)
28. Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *77*, 1–25.

29. Andrew, J.J.; Dhakal, H.N. Sustainable biobased composites for advanced applications: Recent trends and future opportunities—A critical review. *Compos. Part C Open Access* **2022**, *7*, 100220. [CrossRef]
30. Asim, M.; Saba, N.; Jawaid, M.; Nasir, M.; Pervaiz, M.; Alothman, O.Y. A Review on Phenolic Resin and Its Composites. *Curr. Anal. Chem.* **2017**, *13*, 185–197. [CrossRef]
31. Pervaiz, M.; Panthapulakkal, S.; KC, B.; Sain, M.; Tjong, J. Emerging Trends in Automotive Lightweighting through Novel Composite Materials. *Mater. Sci. Appl.* **2016**, *7*, 26–38. [CrossRef]
32. Kuranska, M.; Prociak, A. Porous Polyurethane Composites with Natural Fibres. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 299–304. [CrossRef]
33. Tran, T.N.; di Mauro, C.; Graillot, A.; Mija, A. Chemical Reactivity and the Influence of Initiators on the Epoxidized Vegetable Oil/Dicarboxylic Acid System. *Macromolecules* **2020**, *53*, 2526–2538. [CrossRef]
34. Di Mauro, C.; Tran, T.N.; Graillot, A.; Mija, A. Enhancing the Recyclability of a Vegetable Oil-Based Epoxy Thermoset through Initiator Influence. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 7690–7700. [CrossRef]
35. Wang, Z.; Gnanasekar, P.; Nair, S.S.; Yi, S.; Yan, N. Curing Behavior and Thermomechanical Performance of Bioepoxy Resin Synthesized from Vanillyl Alcohol: Effects of the Curing Agent. *Polymers* **2021**, *13*, 2891. [CrossRef]
36. Bouchak, M.; Harasani, W. Assessment of Liquid Resin Infusion Impregnation Quality Using Scanning Electron Microscopy. *Adv. Compos. Lett.* **2015**, *24*, 6–11. [CrossRef]
37. Montané, X.; Dinu, R.; Mija, A. Synthesis of Resins Using Epoxies and Humins as Building Blocks: A Mechanistic Study Based on in-Situ FT-IR and NMR Spectroscopies. *Molecules* **2019**, *24*, 4110. [CrossRef] [PubMed]
38. Gallagher, J.J.; Hillmyer, M.A.; Reineke, T.M. Degradable Thermosets from Sugar-Derived Dilactones. *Macromolecules* **2014**, *47*, 498–505. [CrossRef]
39. Kang, J.S.; Myles, A.J.; Harris, K.D. Thermally-Degradable Thermoset Adhesive Based on a Cellulose Nanocrystals/Epoxy Nanocomposite. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 4626–4631. [CrossRef]
40. Gioia, C.; lo Re, G.; Lawoko, M.; Berglund, L. Tunable Thermosetting Epoxies Based on Fractionated and Well-Characterized Lignins. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4054–4061. [CrossRef] [PubMed]
41. Kadla, J.F.; Kubo, S.; Venditti, R.A.; Gilbert, R.D.; Compere, A.L.; Griffith, W. Lignin-Based Carbon Fibers for Composite Fiber Applications. *Carbon* **2002**, *40*, 2913–2920. [CrossRef]
42. Quirino, R.L.; Monroe, K.; Fleischer, C.H.; Biswas, E.; Kessler, M.R. Thermosetting Polymers from Renewable Sources. *Polym. Int.* **2021**, *70*, 167–180. [CrossRef]
43. John, M.J.; Thomas, S. Biofibres and Biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 343–364. [CrossRef]
44. Dinu, R.; Mija, A. Bio-Based Composites from Industrial By-Products and Wastes as Raw Materials. *J. Mater. Sci. Res.* **2020**, *9*, 29–45. [CrossRef]
45. Dinu, R.; Mija, A. Cross-Linked Polyfuran Networks with Elastomeric Behaviour Based on Humins Biorefinery by-Products. *Green Chem.* **2019**, *21*, 6277–6289. [CrossRef]
46. Dinu, R.; Cantarutti, C.; Mija, A. Design of Sustainable Materials by Cross-Linking a Biobased Epoxide with Keratin and Lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 6844–6852. [CrossRef]
47. Dinu, R.; Mija, A. Sustainable Thermosets Obtained by Copolymerization of Humins with Triglycidyl Ether of Phloroglucinol. *J. Mater. Sci. Res.* **2020**, *9*. [CrossRef]
48. Licsandru, E.; Mija, A. From biorefinery by-product to thermoset based on humins and epoxidized linseed oil. *Cellul. Chem. Technol.* **2019**, *53*, 963–969. [CrossRef]
49. Licsandru, E.; Gaysinski, M.; Mija, A. Structural Insights of Humins/Epoxidized Linseed Oil/Hardener Terpolymerization. *Polymers* **2020**, *12*, 1583. [CrossRef] [PubMed]
50. Thermal Conductivity Coefficients for Insulation Materials, Aluminium, Asphalt Brass, Copper, Steel, Gases and More. Available online: https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html (accessed on 28 September 2020).
51. Pandey, J.K.; Ahn, S.H.; Lee, C.S.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 975–989. [CrossRef]
52. Bochnia, J.; Blasiak, M.; Kozior, T. Tensile Strength Analysis of Thin-Walled Polymer Glass Fiber Reinforced Samples Manufactured by 3D Printing Technology. *Polymers* **2020**, *12*, 2783. [CrossRef]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

ARTÍCULO 3

Use of covalent dynamic networks as binders on epoxy-based carbon fiber composites: Effect on properties, processing, and recyclability

Julio Vidal, Carlos Hornero, Ruth Garcia, Jesus Cuartero, Anne Beaucamp, Maurice N Collins, Lidia Garcia, David Ponce, Mari Carme Royo, Elisabeth Sanchez; Pere Castell

Polymer composites 2023, Volume 44, Issue 11: 7444-7456.

DOI:10.1002/pc.27636

Impact Factor: 5.2 (2022); Q1 (MATERIALS SCIENCE, COMPOSITES) Cited by 2 (Scopus)

Este tercer artículo se centra en el uso de moléculas dinámicas para permitir la separación y reciclaje de los diferentes materiales presentes dentro de un material compuesto. En este caso el trabajo se centra en los sistemas epoxi y la fibra de carbono que es comúnmente utilizada en sistemas de altas prestaciones.

Lo primero que se trabaja en esta investigación es la generación de los enlaces y las estructuras en la superficie de la fibra, de tal manera que mediante la dispersión en forma de aerosoles de las moléculas sobre la superficie de la fibra para su posterior reacción mediante la aplicación de calor, se consiguen cambiar las características superficiales de las fibras de carbono y por lo tanto dopar las mismas con estructuras dinámicas.

Una vez demostrado que es posible modificar las propiedades superficiales de la fibra mediante la reacción en cadena de diferentes moléculas y que las estructuras presentes, muestran un comportamiento dinámico. Se procedió a preparar diferentes materiales compuestos que permitieran determinar el efecto que dichas estructuras tenían con diferentes resinas epoxi.

Tras el proceso de impregnación, diferentes métodos de caracterización fueron utilizados para determinar las diferencias de comportamiento y el efecto que dicho aducto dinámico adherido sobre la superficie de la fibra tenía en el material compuesto final.

Mediante el uso de DMA y la medición de las propiedades mecánicas interlaminares, fue posible observar grandes diferencias entre los diferentes sistemas epoxi. Aunque debido a la diferencia de temperaturas de movilidad de las estructuras dinámicas y la temperatura de transición vítrea del material no fue posible observar la reformación de las estructuras. Si que fue posible ver como cada una de las resinas se comportó de una manera y como la rotura de ciertos enlaces y aporte de energía daba lugar a cambios en la estructura del material, así como la se observó que ciertas resinas no tienen una buena adhesión con la fibra tratada.

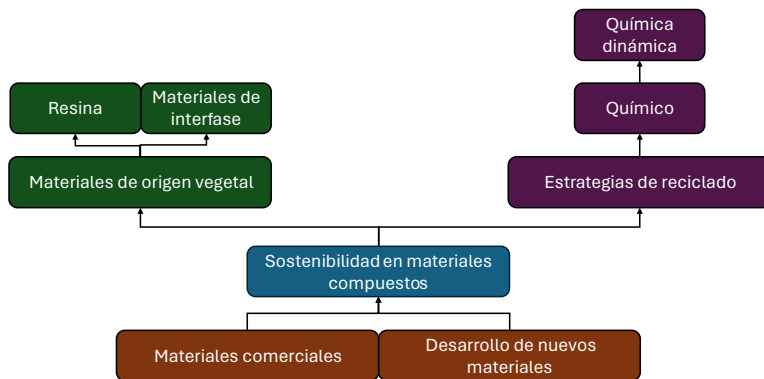


Figura 25. Esquema de los temas trabajados en el artículo 3 para la sostenibilidad de los materiales compuestos

RESEARCH ARTICLE

Polymer
COMPOSITES

WILEY

Use of covalent dynamic networks as binders on epoxy-based carbon fiber composites: Effect on properties, processing, and recyclability

Julio Vidal¹ | Carlos Hornero² | Ruth Garcia³ | Jesus Cuartero⁴ | Anne Beaucamp⁵ | Maurice N. Collins^{5,6} | Lidia Garcia⁷ | David Ponce¹ | Mari Carme Royo³ | Elisabeth Sanchez³ | Pere Castell^{1,8}

¹Fundación Aitiip, Zaragoza, Spain²Moses Productos S.L., Zaragoza, Spain³Leitat Technological Center, Terrassa, Spain⁴Department of Mechanical Engineering, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain⁵School of Engineering, Bernal Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland⁶AMBER, University of Limerick, Limerick, Ireland⁷Tecnopackaging, Zaragoza, Spain⁸GCR Group, La Bisbal del Penedès, Spain**Correspondence**

Julio Vidal, Fundación Aitiip, Pol. Ind. Empresarium C/Romero, 12, 50720 Zaragoza, Spain.
Email: julio.vidal@aitiip.com

Funding information

Bio-Based Industries Joint Undertaking,
Grant/Award Number: 101023190;
Circular Biobased Europe

Abstract

Composites are gaining widespread market interest due to their outstanding mechanical properties and light weight. However, this growth is hindered by the lack of sustainable recycling solutions. This research aims to integrate reversible chemistries to advanced carbon fiber-reinforced composite materials for recycling in a so-called eco-design, circular approach. Diene and dienophile reactions are generated at the surface of the carbon fiber allowing a bond–debond interaction with the epoxy matrix. The application of the Diels–Alder adduct on the fiber modifies its polarity and structure. This research assesses a biobased and synthetic epoxy equivalent and demonstrates that this newly developed interphase chemistry has a direct impact on the crosslinking efficiency of the resin, as well as on their interlaminar properties. Furthermore, it has been observed that depending on the type of resin, these changes can have differing impacts on final properties of the composite, reducing the crosslinking density up to 50% in some modifications while in others the T_g remains constant.

KEYWORDS

carbon fiber, composites, Diels–Alder, eco-design, fiber treatments

1 | INTRODUCTION

Composite materials are widely used in many sectors, such as automotive,¹ construction,² energy,³ railway,⁴ aeronautics,⁵ aerospace,⁶ and so forth and they can be classified according to thermostability of the matrix used: thermoplastic,^{7,8} elastomer,⁹ and thermoset.¹⁰ The focus in the present study is set on thermoset composite materials

due to their outstanding mechanical performance while reducing weight and eliminating corrosion or degradation concerns. However, processing is more expensive in comparison to the other composite classes. For thermoplastic¹¹ and elastomers, it is possible to melt the material, and this allows recycling within more cost effective processes.¹² On the other hand, thermosets cannot be reprocessed/recycled by means of conventional procedures. In the current

This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

© 2023 The Authors. *Polymer Composites* published by Wiley Periodicals LLC on behalf of Society of Plastics Engineers.

context of increasing climate awareness and the growing concerns around efficient usage of resources while decreasing and ultimately achieving net zero carbon emissions. The ability to recycle high-performance thermoset materials has come sharply into focus as these materials will be deployed in electric vehicles and wind turbine blades as well as other critical infrastructure for the emerging circular economy where end of life scenarios dictate overall life cycle analysis.¹³ Carbon-fiber is one of the most used fibers to reinforce matrices to improve the mechanical performance of the final material.¹⁴ Carbon fiber-reinforced polymers (CFRP) are widely used in structures and industries as a substitute for metals.^{15–17} In this study, we focus on continuous woven carbon fiber as a reinforcement. This woven structure is ideal for applications where high strength-to-weight and high stiffness-to-weight ratios are of importance: aerospace, automotive, sporting goods, wind turbines, or railway.¹⁸ CFRP demand is expected to grow rapidly with the boom of electric vehicles (EVs).¹⁹ Although CFRPs in general are well developed and studied, there are still many unknowns and this has been exacerbated by the emergence of bioresins/matrices and how they interact with differing fibers and their weaves in dynamic environments.^{20,21}

The third component of a composite is the binder,²² which is less studied as it is not always necessary, its chemistry depends on the chemistry of both matrix and reinforcement.²³ The binder improves the final properties of the composite material and can be derived from fossil based or bio-based resources.²⁴ It is often used to improve the interface between the matrix and the fiber.²⁵ In the case of carbon fiber, some of the most used binders are molecules with polar groups²⁶ such as silanes, as the CF does not contain these groups,²⁷ with the overall intention of avoiding failure at the interphase.^{28,29}

In order to fully incorporate thermoset composites into a circular economy system or to implement eco-design, the binder must be addressed as the binders as well as the crosslinks hold the system together and renders recycling impossible. In this context, the work developed and described within this manuscript is focused on the development of a binder that is capable of bonding the matrix and fibers together but also allows their separation by the application of an external stimulus. Bringing thermoset composites, a step closer to the circular economy and recyclability.

Although in this research, the focus has been placed on the binder and its capacity to link together fiber and resin. It is important to consider all the components and research that surrounds the carbon fiber thermoset composites which are aiding the transition of CFRP toward the circular economy,³⁰ such as the development of bio-based carbon fiber,^{31,32} development of biobased

epoxy resins.³³ And, research based on the optimization of recycling strategies: pyrolysis³⁴ and solvolysis.³⁵ The issue in all these cases is the inability to separate and treat properly the different components of the composite.

Covalent dynamic networks (CDNs) have the capacity to cleave bonds upon exposure to external stimuli, such as light or heat.^{12,36,37} The ability to cleave and reverse a covalent bond renders them of great interest to composite materials offering the possibility of a new generation of recyclable thermosetting structures.^{38–40}

The chemical mechanism depends on the nature of the molecule used, and its capacity to generate and cleave bonds. Here, we focus on the Diels–Alder (D–A) mechanism, which is categorized as dissociative. It involves the generation of a cyclohexene by an equilibrium reaction of a diene and a dienophile while the equilibrium can be shifted toward the formation of the cycle or backwards to the presence of both diene and dienophile. Due to this equilibrium and the possibility of controlling it on demand that the D–A mechanism can be used as a strategy for the generation of CDN.⁴¹ In the study, we focus on biobased structures to produce the CDN. The nature of the epoxy groups is quite unstable and it is targeted for cleavage between the two carbons and the oxygen. Usually, a nucleophile such as nitrogen present in amines is used to provide electrons to the system and allow the epoxy ring to open generating a 3D structure. To incorporate the chosen D–A structure into the epoxy resin system the structure developed by Susana et al.⁴² was modified by substituting the OH group with a NH group. This allows the epoxy resin to react with the D–A adduct in similar way to standard epoxy curing.

Through the selection of the adduct, it has been possible to treat the CF surface with the D–A structure. This has allowed to study the effect and potential that the application of a CDN structure in the surface of the fiber have in the composite.⁴³ As well as how its application in the composites should be targeted to enable the separation of both matrix and reinforcement bringing the composite industry a step closer to the circular goals.⁴⁴

The present study opens a new path for the recycling process as it facilitates the separation of fibers and matrices through the application of an external stimuli to the D–A that chemically separates both the carbon fiber and the epoxy resin. To achieve this goal, this study has worked on different methodologies that enable anchoring and formation of the D–A adduct on the surface of the CF while monitoring changes in the fiber after each treatment. Composites are manufactured from the treated fibers using a biobased and a synthetic resin and characterized thermally, mechanically and spectroscopically. ΔH is calculated for each system to determine the energy provided to the polymeric chains of the matrix to allow them to flow/move.

Overall, the present study produces a methodology to generate D–A adducts on the surface of carbon fibers and studies the impact of this reversible system on the interphase of the carbon fiber of typical thermoset matrices and how these interfacial interactions impact overall composite performance while bringing thermoset composites a step closer to sustainability.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 | Materials

The carbon fiber fabric (6K filaments, satin weave, 390 g/m²) was kindly supplied by IDEC (Alava, Spain). The chemical materials used to treat the fibers tetraethylenepentamine (TEPA), 1,1'-(Methylenedi-4,1.phenylene)bismaleimide (BMI) and furfurylamine (FA) were acquired from MERCK (Amsterdam, Netherlands). The solvents: DMF and chloroform were purchased from Gilca S.A. (Zaragoza, Spain). Two different commercial epoxy resins have been used during the study for the formation of the final composite materials: Infugreen with the 4770-hardener purchased to MEL composites (Barcelona, Spain), the infugreen resin is a partially biobased resin that is commercially available, developed by sicomin and marketed as greenpoxy. With a biobased content ranging from 52% to a minimum of 22%. In the case of the infugreen resin system, the percentage of biobased carbon content is 29%, although in the epoxy resin alone it goes up to a 38% of plant-based carbon.

Although the second epoxy resin was a synthetic Hexion Epikote rimr035C with the Epikure RIMH037 as hardener. It was purchased from Hexion (Columbus, Ohio, EEUU), which is based mainly on Bisphenol-A and widely used in sporting goods and wind turbines.

Consumables used in the composite preparation were provided by MEL.

2.2 | Chemical synthesis of the D–A adducts and adduct application

The CF fabric was treated using a Tetra-30-LF-PC (Diener Electronic GmbH) plasma equipment, based on a vacuum chamber of 34 L with four trays symmetrically placed between five plane electrodes connected by a low-frequency generator (40 kHz and 1.0 kW). Two methodologies were used:

- Method 1: Consists of the plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of acetic acid onto the carbon fiber, for the generation of different alcohol and

carboxylic groups at the surface of the CF. This methodology consists of a two-step process, beginning with a surface activation (16sccm He and 16sccm air, 900 W, 30 min) followed by the PECVD of acetic acid (20sccm He as carrier gas, 900 W, 30 min). The treated samples were stored in aluminum sealed bags under vacuum. Afterwards, the TEPA was incorporated onto the fiber by inserting the fibers into a TEPA bath, for 17 h at 190°C.

- Method 2: In this case, the fibers are directly treated with N₂ plasma, to incorporate aminated groups onto the fiber surface instead of oxygen groups. To achieve this goal, the plasma amination takes place under a mixture of 16sccm N₂ and 16sccm He plasma, at 900 W for 30 min. After the generation of the amino groups at the surface of the CF, it is sealed under vacuum conditions in an aluminum bag.

Afterwards, fibers are treated with a saturated solution of BMI in DMF.⁴⁵ CFs are sprayed with the BMI solution and dried at 80°C for 2 h. Then fibers are washed with DMF and acetone to remove unreacted BMI and fibers are then sprayed, with FA (3.84 M) in chloroform, and dried at 55°C for 21 h. Finally, the fibers are washed again with chloroform to remove unreacted FA.

2.3 | Characterization of the textile

Water contact angle (WCA) measurements were carried out with a Krüss K100 MK2 Tensiometer (Germany), applying Wilhelmy method. CF fabric were cut to 20 × 20 mm samples, attached to the sample holder and placed perpendicular to the test liquid. The wetted length of the samples was measured at room temperature with *n*-hexane as test liquid. The procedure consisted of measuring the force acting in the tensile direction when moving the CF fabric vertically in *n*-hexane at a constant speed. The detection sensitivity was set to 0.005 g, the measuring speed at 3 mm/min, and the maximum immersion depth at 5 ± 0.2 mm. Each sample was tested at least five times in different areas, and the mean wetted length was calculated using the Wilhelmy equation:

$$\gamma_{L/V} = F_w \cdot L_w \cdot \cos \theta \quad (1)$$

where $\gamma_{L/V}$ is *n*-hexane surface tension (18.4 mN/m), F_w is the measured force in N, L_w is the wetted length and θ is the contact angle with *n*-hexane, that is 0°.

The WCA of the fibers was measured by using deionized water as a test liquid. Measurements were carried out at room temperature, with a detection sensitivity set

to 0.005 g, a measuring speed of 10 mm/min and a maximum immersion depth of 3 ± 0.2 mm. Each fiber was dipped in and withdrawn from the liquid vessel at a constant velocity, to measure respectively the dynamic advancing and receding contact angles. Each sample was tested at least five times in different areas, and the mean contact angle was calculated using Wilhelmy equation.

A Renishaw (Barecelona, Spain) in Via-reflex model spectrometer was utilized to analyze the Raman signatures of the CF. The measurement was operated in a continuous scanning mode at room temperature, and a green 514-nm argon ion laser was employed as the incident radiation. The laser beam was polarized parallel to the fiber axis and focused to give a spot size of 2- μ m diameter on the fiber surface. The typical exposure time for all the samples was set to 60 seconds.

The graphite particle size L_a was determined using the Tuinstra and Koenig equation (Tuinstra and Koenig 1970) as follow:

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2)$$

With $C(\lambda) = 4.4$ nm for a 514 nm laser radiation and I_D and I_G the height of the deconvoluted Raman bands using four modes D^* ($1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), D ($1350\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$), D'' ($1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$), and G ($1580\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$).⁴⁶

The capability of the D–A adducts to cleave and regenerate the bond on the treated CFs was tested using differential scanning calorimetry (DSC) as described by Susana et al.⁴¹ A METTER TOLEDO DSC 3+ Star System (Columbus, Ohio, EEUU) was used. The cycles applied to the samples consisted of heating from room temperature to 120°C at $5^\circ\text{C}/\text{min}$, and measuring the change in the energy absorption. After the sample was heated inside the DSC equipment, it was left for 21 h at 60°C in the oven to enable the D–A to regenerate. This two-step process, with the control cleave of the D–A adduct and posterior regeneration of the bond compose one cycle of the study. During the whole process, the fibers cut from the treated textile and placed into the DSC capsule are not removed from it, and the capsule is kept closed.

2.4 | Liquid resin infusion for composite production

Manufacturing of composite parts is carried out via liquid resin infusion (LRI). Table 1 shows the thermal treatments used in the preparation of each of the composites, as well as the dimensions and number of specimens obtained. Each composites consists of three layers of treated CF with the D–A adduct. Each of the layers has a thickness of 0.7 mm, and despite a gain in stiffness after the treatments all fibers adapt easily and without breaking, to the flat shape provided by the vacuum bag.

To ensure that all composites are processed under the same conditions, the infusion of treated and untreated fibers is done simultaneously as shown in Figure 1.

2.4.1 | Characterization techniques used on the composite

Thermomechanical properties of the CFRP were analyzed using a dynamic mechanical analysis (DMA) Q800 (TA, Austin, USA). Samples of $17.5 \times 12 \times 40\text{ mm}^3$ were tested in single cantilever mode in a temperature ramp

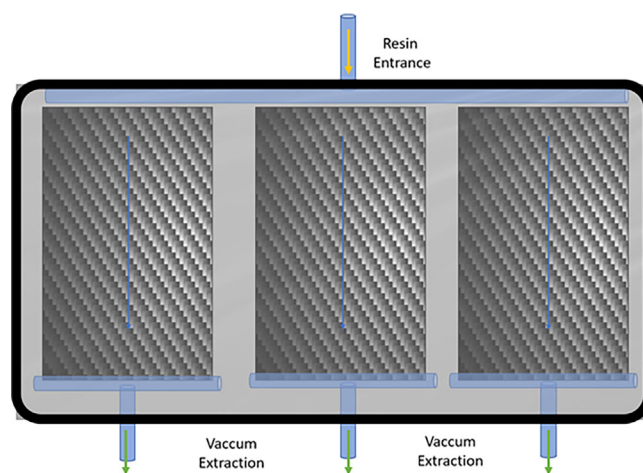


FIGURE 1 Representation of the liquid resin infusion manufacturing process carried out with each of the composite resins.

TABLE 1 Data on the thermal treatment applied for the LRI processing of composites with each of the selected resins as well as the thickness and number of specimens obtained for the DMA and interlaminar shear strength.

Resin name	Thickness (mm)	Curing process	Post-curing process	DMA		Interlaminar	
				No D–A	With D–A	No D–A	With D–A
Epikote	1.4	3 h at 80°C	1 h at 120°C	5	10	7	50
Infugreen	2	3 h at 80°C	1 h at 120°C	5	10	10	50

Abbreviations: LRI, liquid resin infusion; DMA, dynamic mechanical analysis.

from -100 to 150°C with a ramp of $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10\ \mu\text{m}$ amplitude and several frequencies (1, 5, 10, and 50 Hz).

For the linear viscoelastic materials, the complex modulus E^* is the expression of the storage modulus E' and the loss modulus E'' such as:

$$E^* = E' + E'' \quad (3)$$

The ratio of the moduli is defined as the damping $\tan \delta$ such as:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4)$$

The temperature range of the glass transition is measured between the temperature of the inflection point of the curve of storage modulus and the temperature of the peak of the $\tan \delta$, according to the ISO 6721-11 standard. T_g is measured at the peak of the loss modulus.

The activation energy (ΔH) is derived from the Arrhenius law as described by Li et al.⁴⁷ Briefly, ΔH is determined by superimposition of the $\tan \delta$ peaks at different test frequencies. The temperature dependence of the test frequency is expressed by

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5)$$

where f and f_0 are analogous to the rate constant and pre-exponential factor of the Arrhenius equation and R is the gas constant.

For two glass transition temperatures, T_{g1} and T_{g2} at frequencies respectively f_1 and f_2 , the ratio of f_1 and f_2 is:

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_{g1}}\right)\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_{g2}}\right)\right)} \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{f_1}{f_2}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g1}}\right) \quad (7)$$

For a small increment between T_{g1} and T_{g2} ,

$$\Delta H = -R \cdot \left[\frac{d(\ln(f))}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} \right] \quad (8)$$

where ΔH is the activation enthalpy of the glass transition relaxation; R which is the Arrhenius constant; f which is the frequency of the experiment; and T_g which is the glass transition temperature.

Therefore, it has been possible to calculate the T_g of each of the composites manufactured at all different frequencies tested. ΔH was derived from the slope of the plot of $\ln(f)$ versus $1/T_g$. In the case of the composites, the E_a implies the energy that it is necessary to provide to the material to start observing movement and displacement of the different polymeric chains among each other.

For the interlaminar tests, a hydraulic Instron 8032 with a load cell of 5 kN was used. The sample preparation needed in order to follow the ISO 14130, determination of apparent interlamellar shear strength by short-beam method, was to cut samples of $10 \times 20\ \text{mm}^2$. These samples along with samples used for the DMA were prepared by water-jet cutting with all yarns orientated at 0° or 90° .

For the SEM study, the equipment used was a SEM Hitachi 3400N available in the ICB-CSIC (Zaragoza, Spain). It can be used with different electron acceleration voltages, emitting in a range from 1 to 30 kV. In this case, the sample fractographs were analyzed without any pretreatment.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

Contact angle measurements allows changes in polarity of the CF to be assessed thereby enabling the comparison of both fiber treatments (Figures 2 and 3), through the application of the Formula 1.

The incorporation of new amino groups at the surface of the fiber infers a reduction in the contact angle implying increased hydrophilicity, for the TEPA this reduction is quite small, as shown in Figure 4, and this is attributed to its long hydrophobic carbon chain. The incorporation of the BMI, which is a highly non-polar molecule, increases the hydrophobicity and those present in the TEPA, reducing the polarity and enabling a better interaction between the fiber and the solvent used (*n*-hexane). Finally, as the FA is incorporated the contact angle drops, due to the presence of the amine group, which will be used as anchor with the epoxy group and increases again the polarity of the sample reducing the compatibility between fiber and solvent.

These results were confirmed using deionized water. In this case, the behavior of both methods in the first step is sharply differentiated, while adding the TEPA the wettability is decreased as an effect of the non-polar carbon chains, the amino groups generated by plasma on the surface of the fiber do not alter significantly its wettability.

Nevertheless, the incorporation of the BMI molecule drops the wettability of all samples to 5 mm, which is completely aligned with the effect observed in the contact angle and with the nature of the BMI molecule, in which there is no polar group and the therefore interaction with a liquid such as water is not favored. Finally, in the

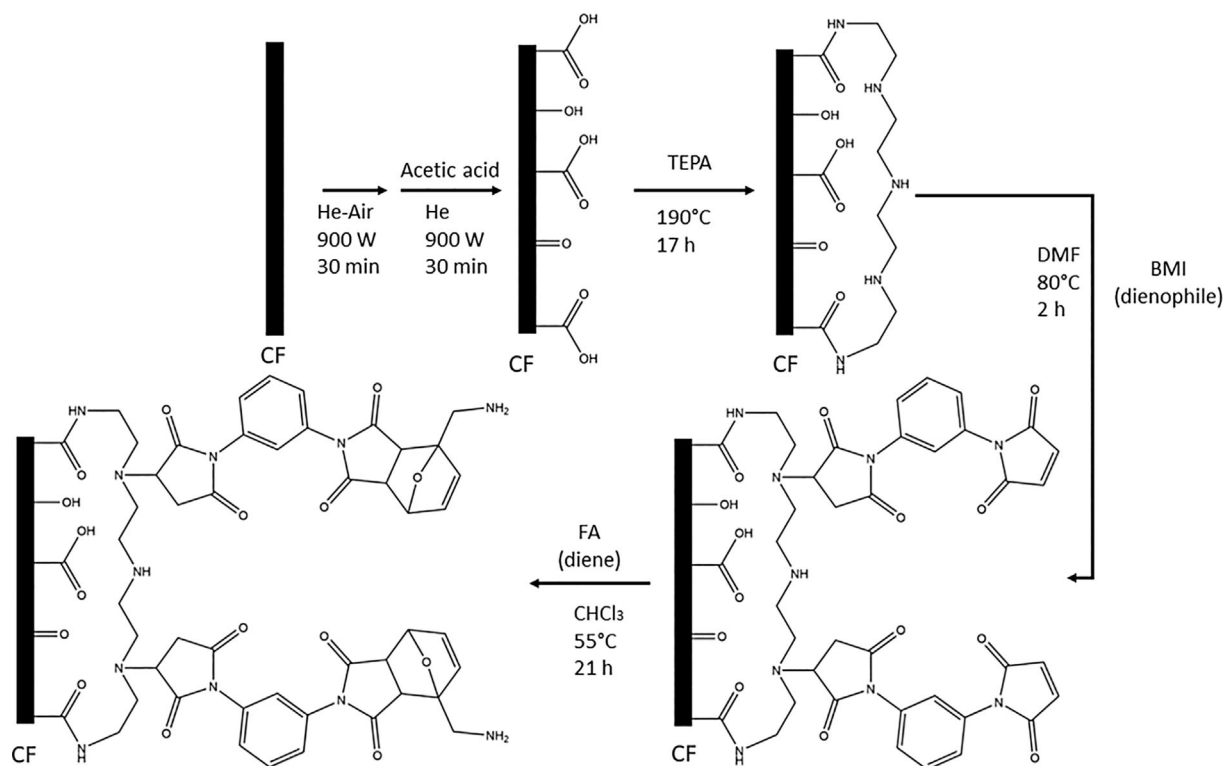


FIGURE 2 Scheme of the first method to incorporate the D-A structure into the surface of the CF.

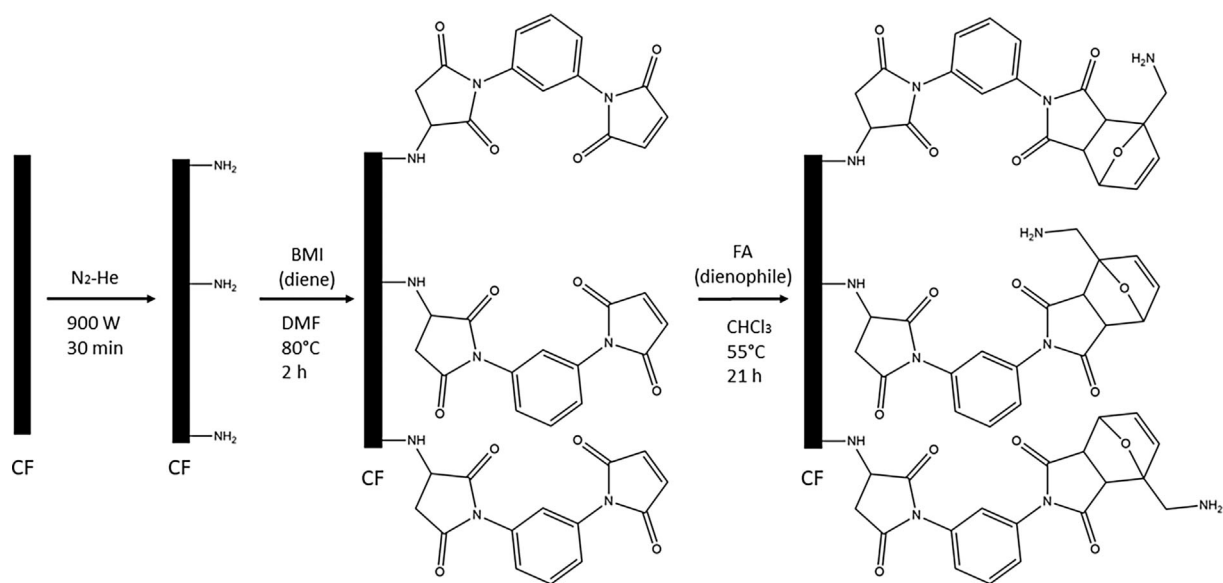


FIGURE 3 Scheme of the second method to incorporate the D-A structure into the surface of the CF.

incorporation of the FA, by reacting with the BMI, generates an increment in the wettability, which can be again associated with the polarity of the molecule and the amine group in the external part of the fiber, see Figure 5. Nevertheless, this effect, it is not observed in the first methodology (Using TEPA), which implies that the reaction between the BMI anchored to the amine

groups of the TEPA and the FA might not be taking place possibly due to stereochemical hinderances.

It was decided then to follow the study with the second proposed methodology, as with the TEPA results were not very promising, although in all steps of the fiber treatment it was possible to see appearance changes (yellowish color, stiffness).

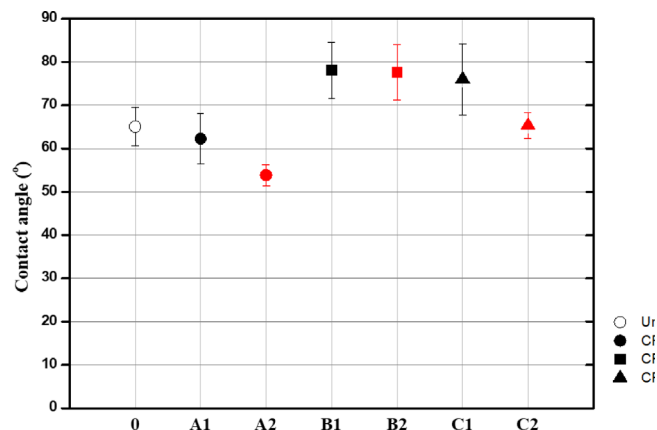


FIGURE 4 Contact angle of the carbon fiber textiles before and after each of the surface treatments (0: Untreated CF; A1: CF treated with TEPA; A2: CF aminated; B1: CF treated with TEPA+BMI; B2: CF aminated and treated with BMI; C1: CF treated with TEPA+BMI + FA; C2: CF aminated and treated with BMI + FA).

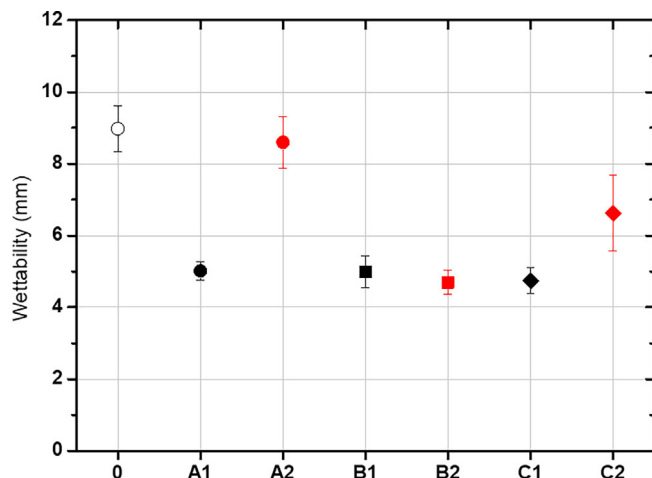


FIGURE 5 Wettability of the carbon fiber textiles before and after each of the surface treatments (0: Untreated CF; A1: CF treated with TEPA; A2: CF aminated; B1: CF treated with TEPA+BMI; B2: CF aminated and treated with BMI; C1: CF treated with TEPA+BMI + FA; C2: CF aminated and treated with BMI+FA).

The effect of the D–A treatment through amination on the quality of the carbon phase was assessed using Raman spectroscopy on the carbon bands. All the plots present two peaks centered respectively at 1360 and 1592 cm^{-1} (Figure S1; Calculation of the I_D and I_G of the Raman spectroscopy over the different samples CF sample), due respectively to the defects (D band) and to the ordered graphitic carbon (G band). The results are plotted in Figure 6 and tabulated in Table S2. The treated fibers present Raman spectra with a D band that remains centered at 1360 cm^{-1} and a G band that shifts toward higher wavenumber. This

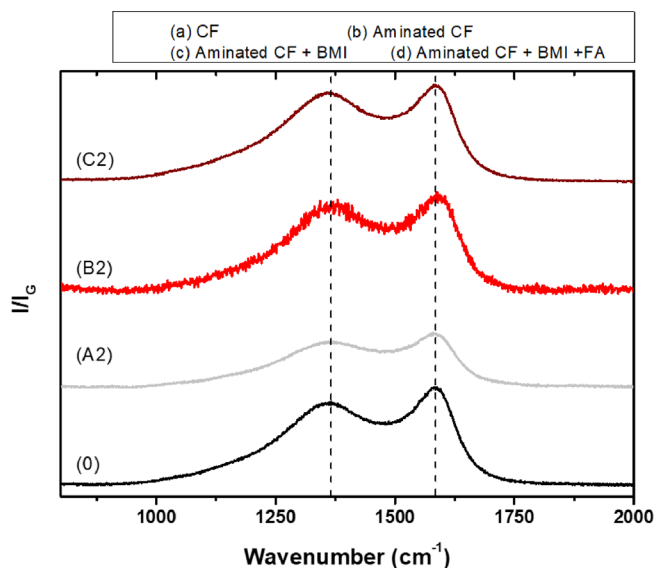


FIGURE 6 Raman specters obtained at 514 nm wavelength for the CF before and after the treatments (0: Untreated CF; A2: CF aminated; B2: CF aminated and treated with BMI; C2: CF aminated and treated with BMI+FA).

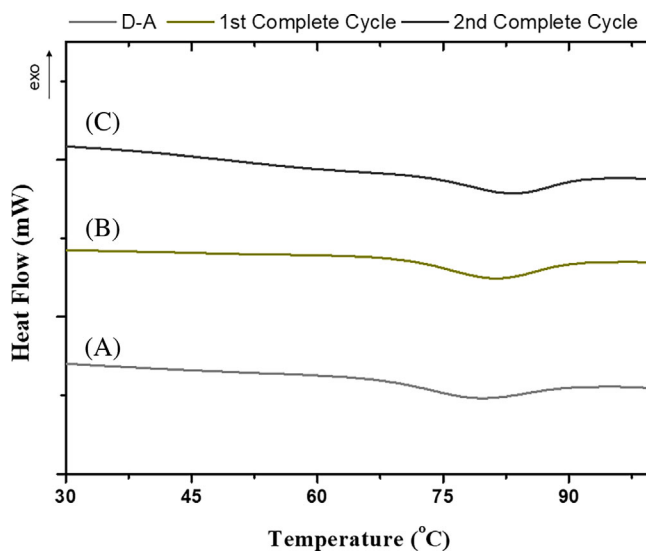


FIGURE 7 DSC thermograms on the treated CF; (A) treated CF; (B) treated carbon fiber after one heating cycle; (C) treated carbon fiber after two heating cycle.

shift is accredited to the intercalation of dopants during the functionalization of CFs. Furthermore, the increase of the I_D/I_G ratio as the functionalization is furthered is due to the increase in defect density in the CFs.⁴¹

With the diene and the dienophile incorporated into the fibers structure, three different heating cycles, taking the material from room temperature to 120°C and afterwards leaving it at 60°C for 21 h, were applied in order to corroborate the presence of the cyclohexene and the reversibility of the bond. As observed in Figure 7, the first

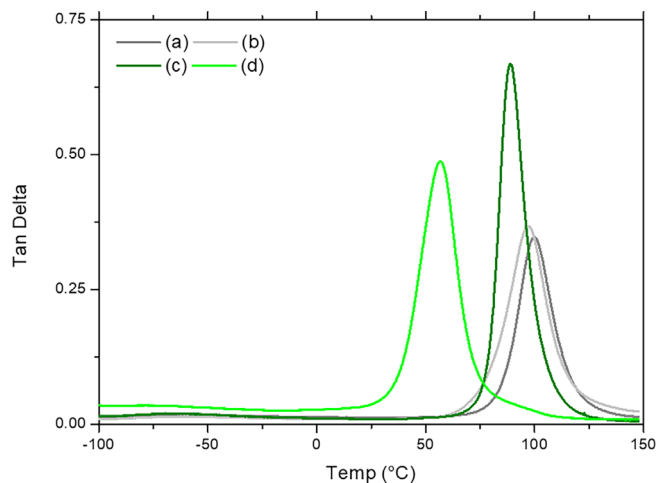


FIGURE 8 Loss modulus and Tan Delta of the composites measured at 1 Hz (A: Epikote resin with untreated CF; B: epikote resin with treated CF; C: Infugreen resin with untreated CF; D: Infugreen resin with treated CF).

time the treated CF is exposed to the heating process there is an endothermic process taking place at around 80°C related with the cleave of the cyclohexene into diene and dienophile, and this is supported by literature.³⁷ After thermal treatment at 60°C, the cleavage reaction occurs again upon the second heating cycle. This was performed three times, demonstrating that the adduct can be cleaved and regenerated and shows the potential for ease of separation of CF from the matrix, thereby allowing recycling, aligning the results obtained to those observed in the literature.³⁷

These DSC studies demonstrated the presence of the D–A adduct on the surface of the fiber and the capacity of displacing the D–A equilibrium toward the diene and dienophile at high temperatures to recover the cyclohexene after the exposure to a mild temperature.

As shown in Figure 8, the DMA analysis the impact of the D–A adducts on crosslinking, and therefore on the T_g , is clearly evident especially for the biobased epoxy. For synthetic Epikote resin, the presence of the adducts reduces the T_g by 9°C (from 83.7 to 74.7°C), however, the adduct treatment on the fiber has little overall influence on the viscoelastic behavior (high elasticity and low damping behavior) of the synthetic resin, whereas for the biobased infugreen resin the effect that the presence of the D–A adducts on the T_g is more stark with a ~40°C reduction (from 76.7 to 35.9°C). The treatment has little influence on elasticity while the damping behavior is reduced due to the presence of the D–A adducts.

In Figure 9, the epikote synthetic epoxy resin, is assessed in terms of the influence of the D–A adducts on T_g , damping, activation energy (E_a) and elastic modulus (E'),^{42,48} such calculation was possible by the application

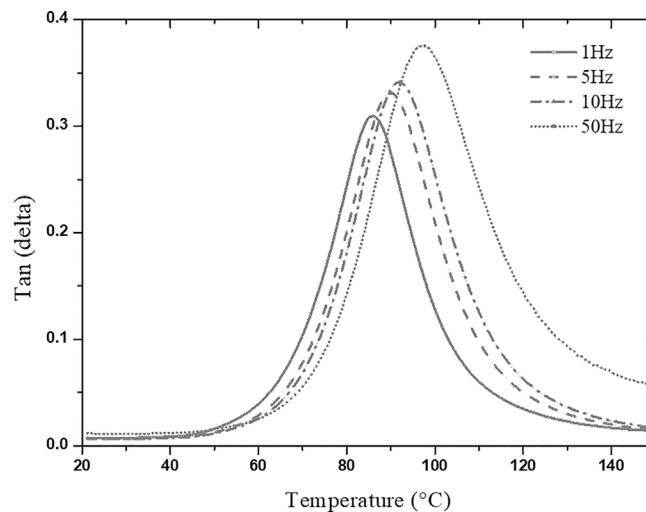


FIGURE 9 Representation of the Tan Delta at four different frequencies (1 Hz; 5 Hz; 10 Hz; 50 Hz) for the biobased epikote epoxy resin with treated CF.

of the formulas (III–VIII) described in the materials and method chapter. As described above the T_g is reduced and this is attributed to interference with crosslinking as there is competition for reactive sites between the adduct and the crosslinking agent (hardener), thereby reducing crosslinking densities when compared to untreated equivalent samples.

For the biobased Infugreen epoxy resin, all parameters (T_g , E_a and E') are influenced by the D–A adduct treatment. Crosslinking densities are lowered with the knock-on effect of a greatly reduced T_g and E' .⁴³ With mobility of the polymeric chains reduced by around 30%, the damping values reduce accordingly from 0.66 to 0.48, resulting in an increase in ductility by more than 20% as observed from values calculated for the E_a , see Table 2.⁴⁹

As it is observed by looking at the reduction in the T_g , the presence of the D–A adduct on the surface of the carbon fibers impacts the crosslinking of the infugreen biobased epoxy resin more than the synthetic epikote. These changes in the T_g and its implications with the crosslinking imply that the nature of the amino group introduced into the fibers generates a competitive reaction with the epoxy groups.

In the case of the synthetic epikote resin, the competition of the amino groups is not very exacerbated as the crosslinking of the resin is barely affected by their presence. Whereas, in the case of the biobased infugreen resin, the competition is higher generating a substantial drop in the crosslinking and therefore in the T_g , as an effect of the reaction that takes place between the D–A adduct and the epoxy groups. From the results, it is obvious that the bonding between the adducts anchored to the CF and the epoxy resin is faster than the crosslinking

TABLE 2 Values obtained in the dynamic mechanical analysis measurements and posterior calculations with each of the composites.

Sample	T_g (°C) range (3°C/min, 1 Hz)	Max damping	E_a (kJ mol ⁻¹)	E' (rubbery plateau) (MPa)
Untreated fiber synthetic epikote resin	83.7–99.9	0.34	352.8 ± 18.9	2963
Treated fiber synthetic epikote resin	74.7–97.0	0.36	384.1 ± 15.0	2294
Untreated fiber biobased infugreen resin	76.1–88.5	0.66	331.0 ± 13.5	1060
Treated fiber biobased infugreen resin	35.8–56.7	0.48	261.6 ± 0.7	815

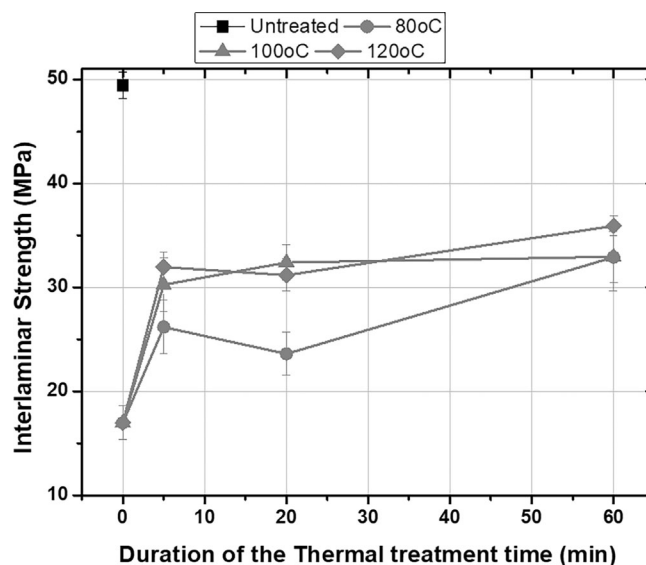
of the epoxy resin affecting significantly the properties of the matrix.

Once, it was observed that the presence of the adduct have a direct impact in the crosslinking and properties of the resins, it was proposed to carry out and measure the change in the delamination in order to understand how the adduct was affecting the interlaminar properties. In Table S3, it is possible to observe that for the epikote resin a 10 MPa difference is observed, while for the infugreen resin the difference is up to 30 MPa reduction from the untreated the treated sample (49.4–17.0 MPa).

Thermal treatment has little effect on the syntectic resin with delamination values in the same range around a 30% lower than without the thermal treatment. This is directly related with the results observed in the DMA. The resin is fully cured and additional thermal treatments are not required. Therefore, it is possible to conclude that the presence of the D–A adducts at the surface of the fiber reduces the T_g and the interlaminar properties of this resin. Although the adduct is formed and broken by the application of temperature, as shown in Figure 7, its effect is not critical as a drop in the interlaminar forces is not observed when going over the equilibrium temperature and the cleavage of the D–A adducts is taking place.

In the case of the infugreen resin, the thermal treatments have a major influence on the interlaminar properties of the composites. Values obtained in these cases show an increment of more than 100% depending on the final thermal treatment applied. There is a clear trend between the interlaminar forces and post-thermal treatment, as the temperature and time of the post-treatment increases, the interlaminar forces increase. This shows a direct relation between the temperature of the post treatment and the interlaminar properties, which implies that the energy provided by the post-treatment improves the bonding between the fiber and the biobased resin matrix which is preventing to see any effect coming from the adduct.

In this regard, further study is needed in order to fully understand and determine the optimal thermal treatment for the biobased resin and to determine how it interacts during the curing process with the adducts applied to the

**FIGURE 10** Effect of thermal treatments on the interlaminar strength of the infugreen composites (A: Infugreen resin with untreated CF; B: Infugreen resin with treated CF and a thermal post-treatment at 80°C; C: Infugreen resin with treated CF and a thermal post-treatment at 100°C; D: Infugreen resin with treated CF and a thermal post-treatment at 120°C).

fibers surface. As observable in Table S3 and Figure 10, a rapid increase in the delamination strength is observed with treatments at 100 and 120°C, maintaining similar ranges of strength after 5 min of treatment. Whereas in the case of the 80°C thermal treatment, the increase is gradual reaching 30 MPa after 60 min of treatment. For the synthetic epikote resin, all strengths measured are in the same range not being improved.

This improvement of the interlaminar strength with temperature for the biobased infugreen is related to the amount of epoxy resin polymeric chains that remain uncrosslinked and are therefore available to react with the amino group incorporated in the fiber with the D–A group. This correlates directly with data obtained in the DMA that shows a lower T_g for the infugreen treated samples.

Finally, in the SEM micrographs shown in Figure 11, a clear difference in the interaction between the treated

and the untreated samples is observed. For treated samples, a clearly differentiated gap is observable between the fiber and the resin. This implies that the interaction between the fiber and matrix is being negatively

influenced by the presence of the D-A adduct at the interfacial region.

Micrographs of both epikote (Figure 11) and infu-green (Figure 12) resin show the same characteristics, a

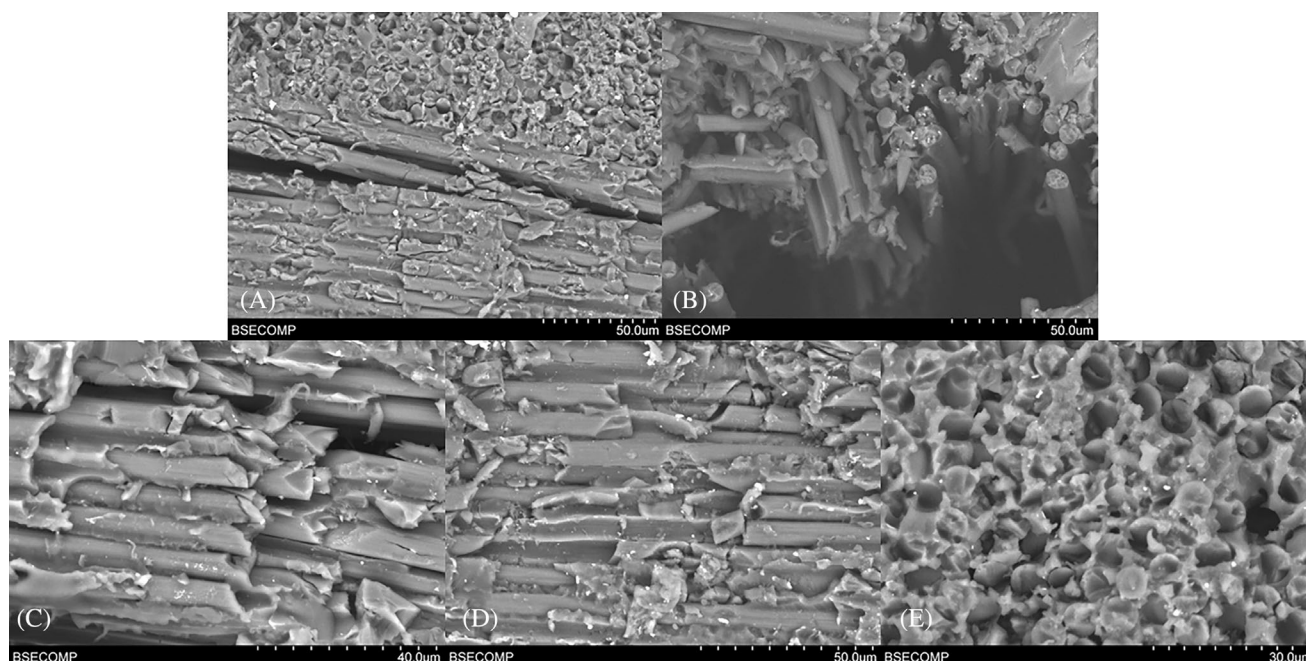


FIGURE 11 (A) Epikote without D-A ($\times 650$); (B) Epikote with D-A ($\times 800$); (C) Epikote with D-A and a thermal treatment of 60 min at 100°C ($\times 1300$); (D) Epikote with D-A and a thermal treatment of 60 min at 100°C ($\times 1000$); (E) Epikote with D-A and a thermal treatment of 60 min at 120°C ($\times 1500$).

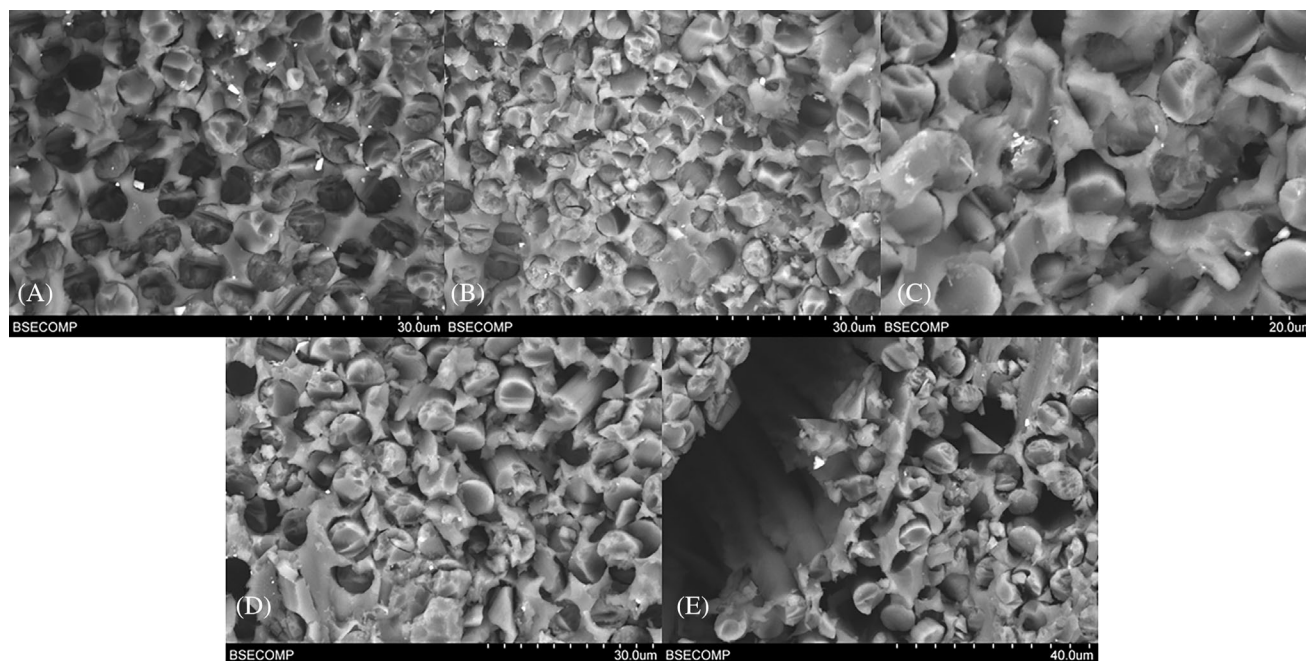


FIGURE 12 (A) Infu-green without D-A ($\times 1800$); (B) infu-green with D-A ($\times 1500$); (C) infu-green with D-A and a thermal treatment of 60 min at 100°C ($\times 2700$); (D) infu-green with D-A and a thermal treatment of 60 min at 100°C ($\times 1600$); (E) infu-green with D-A and a thermal treatment of 60 min at 120°C ($\times 1400$).

fiber that comes in direct contact with the matrix and each matrix surrounds the fiber during the infusion.

Post-thermal treatments shows how the interaction between fiber and matrix improves without reaching the same homogeneity observed in the case of the untreated fibers for the case of the composites manufactured with the infugreen resin. Whereas in the case of the epikote resin, it is not possible to perceive any difference among the thermal treated samples.

4 | CONCLUSIONS

The application of a D–A adducts and reaction mechanisms in composites to enable the separation of the components is a new concept that will adapt composites toward a more sustainable and circular economy, through the implementation of new binders. A cyclohexene is generated at the surface of the carbon and is in equilibrium state with the diene and dienophile forms. This allows bonding-debonding capacity of this newly developed reversible binder.

In this research, the capacity to synthesize and anchor the adduct directly onto the surface of carbon fibers has been demonstrated and the changes to the properties of the fibers have been monitored, as a function of structure/property/processing relationships of the final composite material.

The presence of the adducts at the surface of the carbon fibers reduces the crosslinking density in the matrix due to the competing reactions between the epoxy resin and the newly deposited amino groups. This implies that to achieve reversibility properties provided by the D–A adducts comes at the cost to the overall mechanical performance of the composite. It is envisaged that a novel biobased epoxy resin systems must be developed which does not compete with the adduct reaction, to fully take advantage of this new reversible bonding system. This approach confirms that new biobased epoxy resins could be used to obtain fully recyclable systems. Besides, it opens a new research strategy in which matrix and fiber treatment are aligned toward the achievement of efficient crosslinking. This strategy brings eco-design and recyclability of composites a step closer.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

The research has been distributed among all the co-authors. Prof. Jesus Cuartero has performed the LRI processes, as well as the mechanical characterization and the analysis of the results obtained. Ruth Garcia, Elisabeth Sanchez, and Mari Carme Royo carried out the amination of the CF and the contact angle characterization technique. Carlos Hornero has worked on the

application of the different chemical structures for the formation of the D–A adduct on the surface of the fiber. Dr. Anne Beaucamp has been performing and analyzing the data obtained in the DMA tests carried out. Julio Vidal has been working through the research as a whole, as the main investigator and analyzing the data obtained from all the characterization techniques (collaborating all other authors in each of the characterizations) and specifically on the SEM and Raman characterization techniques. Finally, Dr. Pere Castell (Aitiip group leader), Prof. Maurice Collins, Dr. Lidia Garcia, and Dr. David Ponce have been closely supervising the research and analyzing the conclusions before taking the experiments to the next step. All authors have contributed in the writing and revision process of the manuscript.

FUNDING INFORMATION

This work was supported by VIBES project. VIBES is a project funded by the European Commission. This project has received funding from the Bio-Based Industries Joint Undertaking (JU) under grant agreement No. 101023190. The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program and the Bio Based Industries Consortium. This article reflects only the author's view and the JU is not responsible for any use that may be made of the information it contains. This article reflects only the author's view and the JU is not responsible for any use that may be made of the information it contains.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare no conflict of interest.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that supports the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

ORCID

Julio Vidal  <https://orcid.org/0000-0002-1094-0720>
 Carlos Hornero  <https://orcid.org/0009-0001-3934-6311>
 Ruth Garcia  <https://orcid.org/0000-0003-3844-8735>
 Jesus Cuartero  <https://orcid.org/0000-0002-6100-7412>
 Anne Beaucamp  <https://orcid.org/0000-0003-4746-7508>
 Maurice N. Collins  <https://orcid.org/0000-0003-2536-4508>
 Lidia Garcia  <https://orcid.org/0000-0003-1558-5526>
 David Ponce  <https://orcid.org/0000-0001-6044-3848>
 Mari Carme Royo  <https://orcid.org/0009-0005-3427-8355>
 Elisabeth Sanchez  <https://orcid.org/0009-0000-3969-7720>
 Pere Castell  <https://orcid.org/0000-0002-3611-9957>

REFERENCES

1. Ferreira F, Pinheiro I, de Souza S, Mei L, Lona L. Polymer composites reinforced with natural fibers and nanocellulose in the automotive industry: A short review. *J Compos Sci*. 2019;3: 51. doi:10.3390/jcs3020051
2. Ali HT, Akrami R, Fotouhi S, et al. Fiber reinforced polymer composites in bridge industry. *Structure*. 2021;30:774-785. doi: 10.1016/j.istruc.2020.12.092
3. Office of Energy efficiency and renewable energy. Accessed March 29, 2023. <https://www.energy.gov/eere/wind/articles/optimized-carbon-fiber-composites-wind-turbine-blade-design>
4. Jagadeesh P, Puttegowda M, Oladijo OP. A comprehensive review on polymer composites in railway applications. *Polym Compos*. 2022;43:1238-1251. doi:10.1002/pc.26478
5. Muhammad A, Rahman MR, Baini R, Bakri MKB. *Advances in Sustainable Polymer Composites*. Elsevier; 2021:185-207.
6. He Y, Suliga A, Brinkmeyer A, Schenk M, Hamerton I. Atomic oxygen degradation mechanisms of epoxy composites for space applications. *Polym Degrad Stab*. 2019;166:108-120. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.026
7. Bernatas R, Dagreou S, Despax-Ferreres A, Barasinski A. Recycling of fiber reinforced composites with a focus on thermoplastic composites. *Clean Eng Technol*. 2021;5:100272. doi:10.1016/j.clet.2021.100272
8. Yao S-S, Jin F-L, Rhee KY, Hui D, Park S-J. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Compos B: Eng*. 2018;142:241-250. doi:10.1016/j.compositesb.2017.12.007
9. Chukov DI, Stepashkin AA, Salimon AI, Kaloshkin SD. Highly filled elastomeric matrix composites: Structure and property evolution at low temperature carbonization. *Mater Des*. 2018; 156:22-31. doi:10.1016/j.matdes.2018.06.034
10. Ouarhim W, Zari N, Bouhfid R, Qaiss AEK. *Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Elsevier; 2019:43-60. doi:10.1016/B978-0-08-102292-4.00003-5
11. Jagadeesh P, Mavinkere Rangappa S, Siengchin S, et al. Sustainable recycling technologies for thermoplastic polymers and their composites: A review of the state of the art. *Polym Compos*. 2022;43(9):5831. doi:10.1002/pc.27000
12. Abeykoon C, McMillan A, Nguyen BK. Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021;147:111219. doi:10.1016/j.rser.2021.111219
13. Zhang Y, Zhang L, Yang G, et al. Recent advances in recyclable thermosets and thermoset composites based on covalent adaptable networks. *J Mater Sci Technol*. 2021;92:75-87. doi:10.1016/j.jmst.2021.03.043
14. Hegde S, Satish Shenoy B, Chethan KN. Review on carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and their mechanical performance. *Mater Today Proc*. 2019;19:658-662. doi:10.1016/j.matpr.2019.07.749
15. Muflikhun MA, Yokozeki T, Aoki T. The strain performance of thin CFRP-SPCC hybrid laminates for automobile structures. *Compos Struct*. 2019;220:11-18. doi:10.1016/j.compstruct.2019.03.094
16. Santhanakrishnan Balakrishnan V, Seidlitz H. Potential repair techniques for automotive composites: A review. *Compos B: Eng*. 2018;145:28-38. doi:10.1016/j.compositesb.2018.03.016
17. Sun Q, Zhou G, Meng Z, Jain M, Su X. An integrated computational materials engineering framework to analyze the failure behaviors of carbon fiber reinforced polymer composites for lightweight vehicle applications. *Compos Sci Technol*. 2021;202: 108560. doi:10.1016/j.compscitech.2020.108560
18. Jin W, Zhang Y, Jiang L, Yang G, Chen J, Li P. Improvements in temperature uniformity in carbon fiber composites during microwave-curing processes via a recently developed microwave equipped with a three-dimensional motion system. *Compos B: Eng*. 2017;112:15-21. doi:10.1016/j.compositesb.2016.12.009
19. Chen K, Zhao G, Chen J, Zhu X, Guo S. Improvements in temperature uniformity in carbon fiber composites during microwave-curing processes via a recently developed microwave equipped with a three-dimensional motion system. *Materials*. 2023;16:705. doi:10.3390/ma16020705
20. Jin W, Zhang Y, Jiang L, Yang G, Chen J, Li P. A dynamic constitutive model and simulation of braided CFRP under high-speed tensile loading. *Materials*. 2022;15:6389. doi:10.3390/ma15186389
21. Bagheri S, Nejad M. Fully biobased composite made with epoxidized-lignin, reinforced with bamboo fibers. *Polym Compos*. 2023;44:3926-3938. doi:10.1002/pc.27366
22. Borodulin A, Kalinnikov A, Tereshkov A, Kharaev A. New polymeric binders for the production of composites. *Mater Today Proc*. 2019;11:139-143. doi:10.1016/j.matpr.2018.12.121
23. Pizzi A, Papadopoulos AN, Policardi F. Wood composites and their polymer binders. *Polymers (Basel)*. 2020;12:1115. doi:10.3390/polym12051115
24. Agustiany EA, Rasyidur Ridho M, Rahmi DNM, et al. Recent developments in lignin modification and its application in lignin-based green composites: A review. *Polym Compos*. 2022; 43(8):4848-4865. doi:10.1002/pc.26824
25. Kanthraju S, Vinodhini J, Bhowmik GMS. An investigation to enhance the mechanical property of high-performance thermoplastic composite through different plasma treatment. *Polym Compos*. 2023;44(1):178-189. doi:10.1002/pc.27037
26. Nelyub VA, Borodulin AS, Kobets LP, Malysheva GV. A study of structure formation in a binder depending on the surface microrelief of carbon fiber. *Polym Sci Ser D*. 2016;9:286-289. doi:10.1134/S1995421216030187
27. Zheng Y, Wang X, Wu G. Chemical modification of carbon fiber with diethylenetriaminepentaacetic acid/halloysite nanotube as a multifunctional interfacial reinforcement for silicone resin composites. *Polym Adv Technol*. 2020;31:527-535. doi:10.1002/pat.4793
28. Zanjani JSM, Baran I. Co-bonded hybrid thermoplastic-thermoset composite interphase: Process-microstructure-property correlation. *Materials*. 2021;14:291. doi:10.3390/ma14020291
29. Nasreen A, Bangash MK, Shaker K, Nawab Y. Effect of surface treatment on the performance of composite-composite and composite-metal adhesive joints. *Polym Compos*. 2022;43(9): 6320-6331. doi:10.1002/pc.26940
30. Khalil YF. Eco-efficient lightweight carbon-fiber reinforced polymer for environmentally greener commercial aviation industry. *Sustain Prod Consum*. 2017;12:16-26. doi:10.1016/j.spc.2017.05.004
31. Culebras M, Beaucamp A, Wang Y, Clauss M, Frank E, Collins MN. Biobased structurally compatible polymer blends based on lignin and thermoplastic elastomer polyurethane as carbon fiber precursors. *ACS Sustain Chem Eng*. 2018;6:8816-8825. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01170

32. Steudle LM, Frank E, Ota A, et al. Hydrothermal carbon as reactive fillers to produce sustainable biocomposites with aromatic bio-based epoxy resins. *Macromol Mater Eng*. 2017;302:1600441. doi:[10.1002/mame.201600441](https://doi.org/10.1002/mame.201600441)
33. Bejenari I, Dinu R, Montes S, Volf I, Mija A. Hydrothermal carbon as reactive fillers to produce sustainable biocomposites with aromatic bio-based epoxy resins. *Polymers (Basel)*. 2021;13:240. doi:[10.3390/polym13020240](https://doi.org/10.3390/polym13020240)
34. Ginder RS, Ozcan S. Recycling of commercial e-glass reinforced thermoset composites via two temperature step pyrolysis to improve recovered fiber tensile strength and failure strain. *Dent Rec*. 2019;4:24. doi:[10.3390/recycling4020024](https://doi.org/10.3390/recycling4020024)
35. Prinçaud M, Aymonier C, Loppinet-Serani A, Perry N, Sonnemann G. Environmental feasibility of the recycling of carbon fibers from cfrps by solvolysis using supercritical water. *ACS Sustain Chem Eng*. 2014;2:1498-1502. doi:[10.1021/sc500174m](https://doi.org/10.1021/sc500174m)
36. Bin Rusayyis MA, Torkelson JM. Reprocessable covalent adaptable networks with excellent elevated-temperature creep resistance: Facilitation by dynamic, dissociative bis(hindered amino) disulfide bonds. *Polym Chem*. 2021;12:2760-2771. doi:[10.1039/D1PY00187F](https://doi.org/10.1039/D1PY00187F)
37. Di Mauro C, Malburet S, Genua A, Graillot A, Mija A. Sustainable series of new epoxidized vegetable oil-based thermosets with chemical recycling properties. *Biomacromolecules*. 2020;21:3923-3935. doi:[10.1021/acs.biomac.0c01059](https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01059)
38. Di Mauro C, Genua A, Mija A. Bioinspired fracture toughness enhancement of a fully bio-based epoxy resin. *Ind Crops Prod*. 2022;185:115116. doi:[10.1016/j.indcrop.2022.115116](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115116)
39. Chakma P, Morley CN, Sparks JL, Konkolewicz D. Exploring how vitrimer-like properties can be achieved from dissociative exchange in anilinium salts. *Macromolecules*. 2020;53:1233-1244. doi:[10.1021/acs.macromol.0c00120](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00120)
40. Krishnakumar B, Sanka RVSP, Binder WH, Parthasarathy V, Rana S, Karak N. Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers. *Chem Eng J*. 2020;385:123820. doi:[10.1016/j.cej.2019.123820](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123820)
41. Xu X, Ma S, Wang S, et al. Fast-reprocessing, postadjustable, self-healing covalent adaptable networks with schiff base and diels-alder adduct. *Macromol Rapid Commun*. 2022;43:2100777. doi:[10.1002/marc.202100777](https://doi.org/10.1002/marc.202100777)
42. Quiles-Díaz S, Seyler H, Ellis GJ, et al. Designing new sustainable polyurethane adhesives: Influence of the nature and content of Diels-Alder adducts on their Thermoreversible behavior. *Polymers (Basel)*. 2022;14:3402. doi:[10.3390/polym14163402](https://doi.org/10.3390/polym14163402)
43. Peterson AM, Jensen RE, Palmese GR. Thermoreversible and remendable glass-polymer interface for fiber-reinforced composites. *Compos Sci Technol*. 2011;71(5):586-592. doi:[10.1016/j.compscitech.2010.11.022](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.022)
44. Longana ML, Tapper RJ, Blok LG, Hamerton I. *Fiber Reinforced Composites*. Elsevier; 2021:561-595.
45. Zhang W, Duchet J, Gérard JF. Self-healable interfaces based on thermo-reversible Diels-Alder reactions in carbon fiber reinforced composites. *J Colloid Interface Sci*. 2014;430:61-68. doi:[10.1016/j.jcis.2014.05.007](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.007)
46. Lee AY, Yang K, Anh ND, et al. Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction. *Appl Surf Sci*. 2021;536:147990. doi:[10.1016/j.apsusc.2020.147990](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147990)
47. Li G, Lee-Sullivan P, Thring RW. Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis. *J Thermal Anal Calorim*. 2000;60:377-390. doi:[10.1023/A:1010120921582](https://doi.org/10.1023/A:1010120921582)
48. Jacob M, Francis B, Thomas S, Varughese KT. Dynamical mechanical analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites. *Polym Compos*. 2006;27(6):671-680. doi:[10.1002/pc.20250](https://doi.org/10.1002/pc.20250)
49. Karbhari VM, Wang Q. Multi-frequency dynamic mechanical thermal analysis of moisture uptake in E-glass/vinylester composites. *Compos Part B: Eng*. 2004;35(4):299-304. doi:[10.1016/j.compositesb.2004.01.003](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.01.003)

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

How to cite this article: Vidal J, Hornero C, Garcia R, et al. Use of covalent dynamic networks as binders on epoxy-based carbon fiber composites: Effect on properties, processing, and recyclability. *Polym Compos*. 2023;44(11):7444-7456. doi:[10.1002/pc.27636](https://doi.org/10.1002/pc.27636)

ARTÍCULO 4

Strategies towards fully recyclable commercial epoxy resins: Diels-Alder structures in sustainable composites

Julio Vidal, Carlos Hornero, Silvia de la Flor, Anna Villanova, Jose Antonio Dieste,
Pere Castell

Polymers 2024, 16 (8), 1024

DOI:10.3390/polym16081024

Impact Factor: 5.0 (2022); Q1 (MATERIALS SCIENCE, POLYMERS AND PLASTICS)

Cited by 0 (Scopus)

En el cuarto artículo vinculado a la investigación realizada dentro del marco de la tesis doctoral, se ha trabajado la introducción de sistemas dinámicos como son los ciclohexenos producidos mediante reacciones de Diels-Alder en sistemas epoxi comerciales. Este trabajo trata de adaptar las resinas epoxi convencionales a las nuevas demandas del mercado, dando una solución directa al problema de sostenibilidad presentado por los materiales termoestables.

En el desarrollo de esta investigación se ha trabajado en dos formas de introducir el sistema dinámico dentro de la red polimérica termoestable: exceso de endurecedor o recalculando y adaptando el número de grupos de entrecruzantes presentes en el sistema total.

Debido a la menor reactividad de las aminas presentes en las moléculas dinámicas con los grupos epoxi respecto a las moléculas del endurecedor, cuando se añade el sistema dinámico en exceso, este no se llega a introducir dentro de la red y por lo tanto queda incorporado como un aditivo, sin cambiar las propiedades y por tanto sin ser capaz de otorgar características de reciclabilidad.

Sin embargo, cuando se recalcula el número de grupos para dar lugar a una mezcla estequiométrica, es necesario adaptar el proceso de curado dado que las moléculas dinámicas si están siendo introducidas en la red polimérica tridimensional.

Aunque se puede observar como el material tiene la característica de los enlaces dinámicos de rotura de enlaces con respecto a la temperatura, debido a los entornos electrónicos que la red polimérica otorga a la molécula de Diels-Alder y al

revés, la temperatura de la estructura dinámica queda por debajo de la T_g haciendo imposible su recuperación mediante métodos térmicos, y simplemente siendo un proceso eficaz para la reducción del entrecruzamiento y la facilitación de los procesos de reciclado químico.

Caracterizaciones sobre la naturaleza del polímero final obtenido a nivel de enlaces y de estabilidad térmica, demuestran que la introducción de estas estructuras dinámicas simplemente afecta a la movilidad de las cadenas poliméricas y por lo tanto a su temperatura de transición vítrea.

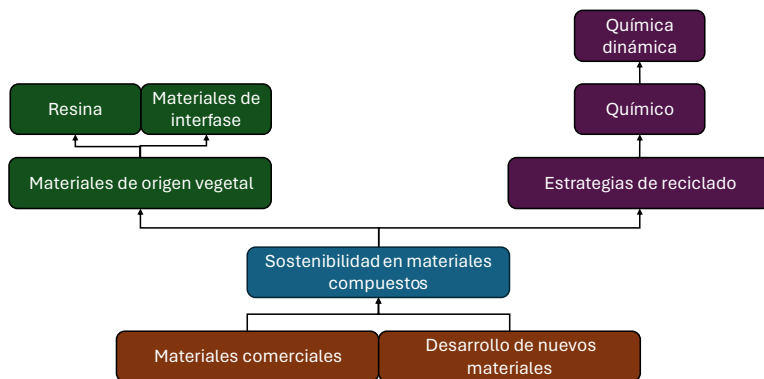


Figura 26. Esquema de los temas trabajados en el artículo 4 para la sostenibilidad de los materiales compuestos

Article

Strategies towards Fully Recyclable Commercial Epoxy Resins: Diels–Alder Structures in Sustainable Composites

Julio Vidal ^{1,*} , Carlos Hornero ², Silvia De la Flor ³ , Anna Vilanova ³ , Jose Antonio Dieste ¹ and Pere Castell ⁴ 

¹ Fundación Aitiip, Pol. Ind. Empresarium C/Romero, 12, 50720 Zaragoza, Spain

² Moses Productos S.L., Pol. Ind. Empresarium C/Romero, 12, 50720 Zaragoza, Spain; carlos.hornero@mosesproductos.com

³ Department of Mechanical Engineering, Universitat Rovira i Virgili, Campus Sescelades, Av. dels Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Spain; silvia.delaflores@urv.cat (S.D.I.F.)

⁴ GCR Group, Carrer Boters, s/n, 43717 La Bisbal del Penedes, Spain

* Correspondence: julio.vidal@aitiip.com

Abstract: The Diels–Alder equilibrium is a widely known process in chemistry that can be used to provide a thermoset structure with recyclability and reprocessability mechanisms. In this study, a commercial epoxy resin is modified through the integration of functional groups into the network structure to provide superior performance. The present study has demonstrated that it is possible to adapt the curing process to efficiently incorporate these moieties in the final structure of commercial epoxy-based resins. It also evaluates the impact that they have on the final properties of the cured composites. In addition, different approaches have been studied for the incorporation of the functional group, adjusting and adapting the stoichiometry of the system components due to the differences in reactivity caused by the presence of the incorporated reactive groups, with the objective of maintaining comparable ratios of epoxy/amine groups in the formulation. Finally, it has been demonstrated that although the Diels–Alder equilibrium responds under external conditions, such as temperature, different sets of parameters and behaviors are to be expected as the structures are integrated into the thermoset, generating new equilibrium temperatures. In this way, the present research has explored sustainable strategies to enable the recyclability of commercial thermoset systems through crosslinking control and its modification.

Keywords: thermoset; Diels–Alder; recyclability; epoxy; covalent adaptable networks



Citation: Vidal, J.; Hornero, C.; De la Flor, S.; Vilanova, A.; Dieste, J.A.; Castell, P. Strategies towards Fully Recyclable Commercial Epoxy Resins: Diels–Alder Structures in Sustainable Composites. *Polymers* **2024**, *16*, 1024. <https://doi.org/10.3390/polym16081024>

Academic Editor: Chengji Zhao

Received: 26 February 2024

Revised: 2 April 2024

Accepted: 7 April 2024

Published: 9 April 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Over the last century, polymers have emerged as one of the most frequently utilized, affordable, and streamlined materials. This is due to the wide range of properties that polymers have due to their diverse nature [1] and the dissimilarities in their chemical structures [2–4]. The disparities between the different types of polymeric materials begin with their origin, production, and processability, and they extend to their properties and end of life. Thermoplastic materials are more popular because of their superior performance in sectors such as automotive [5], where the reduction of the overall weight of vehicles is achieved by the incorporation of thermoplastic materials that substitute costly and difficult-to-recycle metallic elements, reaching stress values that can go up to 76 MPa [6]. On the other hand, thermoset materials are applied in more demanding sectors such as aeronautics [7], civil engineering [8], naval engineering [9], and other strategic sectors. Currently, their production represents approximately just 12% of the global plastic production [10]. However, they are projected to increase approximately 5% from 2023 through to 2032 [11]. Among thermosets, epoxy resins have shown to be one of the most promising structural materials [12], with growth exceeding 6% from 2021 to 2028 thanks to their efficient contribution to the green transition as light materials with high mechanical properties that are helping industries to reduce GHG emissions. In addition, comprehending the chemistry that underlies the

resin's structure has allowed us to adapt the material's structure to meet the requirements of different processes while enhancing their characteristics [13] and application in potential sectors. Nevertheless, these thermoset polymeric structures cannot be efficiently recycled as their tridimensional stability does not allow for their reprocessability, and most of the materials are recycled by pyrolysis processes or landfilled.

The increasing industrial demands for high-performance materials, combined with the necessity of reducing the negative environmental impact of these materials, have generated interest in both research and industrial applications. Currently, there are two main areas of research: on the one hand, materials that withstand extreme conditions [14]. On the other hand, more sustainable materials can be developed by reducing the environmental impact by providing recyclability strategies to the material [15] or the use of more sustainable feedstock. These sustainability approaches, although compatible, are being handled separately. This specific research focuses specifically on environmental impact reduction through the adaptation of possible recycling methods, minimizing the negative environmental impact, and efficiently treating the materials after their end of life [16]. There are three main approaches [17] that break down the chemical structure of the thermoset [18]: (a) thermal, the pyrolysis [19] which is the only technology available on a commercial scale [20]. Its research is currently focussed on the process optimization for higher quality carbon fibers, the viability of the obtention of glass fibers, and the increase in quantity and quality of pyrolytic oils; (b) biological; enzymes are used to break down the thermoset structure into monomers or oligomers [21]; (c) chemical; use of solvents and chemicals as a strategy to reduce the polymer length, solvolysis [22,23], or a second chemical approach, modification of the thermoset structure to incorporate dynamic bonds [24]. The incorporation of dynamic bonds allows the thermoset to behave like a thermoplastic after the application of an external stimulus such as temperature. The trend towards new recycling methods is driven by the thousands of tons of thermoset materials that are about to reach their end of life and the need to avoid the current landfilling situation.

The inability to currently recycle commercially available thermoset materials [25] in an easy, scalable, and sustainable way is forcing the industry to improve recycling technologies. In fact, this impossibility is affecting the chemical industry by demanding eco-design thermoset materials [26], structures directly designed to be Recyclable, Reprocessable, and Repairable (3R) [27].

The 3Rs concept is delivered to the material through the incorporation of the so-called dynamic chemistry [28]. This allows them to be separated and regenerated on demand by the application of an external stimulus [29], such as temperature. There has been a great deal of research on the moieties that can generate dynamic mechanisms, either associative [30] or dissociative [31]. Some examples of the most common dynamic bonds studied to date are disulfide bonds [32], transcarboxylation [33,34], Diels–Alder [35,36], and imine bonds [37]. Thanks to their incorporation into the thermoset, the materials have a covalent bond that can be broken, allowing the polymer chains to flow under certain conditions and maintain their thermoset 3D complex polymeric structure under working conditions.

Among the different evaluated strategies, the Diels–Alder reaction has been widely applied for self-healing coatings and recycling purposes. The equilibrium between the diene/dienophile and the cyclohexene derivative is now being introduced into thermoset structures as a dynamic process. These moieties have some advantages over other dynamic structures. Firstly, as they are fully organic structures, it is often possible to obtain them from natural resources [33,38]. Although the biobased origin is not in itself an advantage, the current trend of the market towards fully biobased materials makes them interesting. Secondly, the variety of structures that can be anchored to each of the elements of the molecule allows the temperature of the reaction to be controlled.

As new structures and chemical groups are incorporated into the complex network of the thermoset, it is necessary to consider the secondary reactions even more, as the dynamic bonds break during the process, releasing various terminal groups. In the synthesis of the Diels–Alder adduct, the temperature must be properly controlled to avoid any parallel

reaction that can take place due to the presence of other functional groups. For instance, at high temperatures, the Michael addition reaction [39] occurs through a nucleophilic addition over an alpha-beta double bond. Therefore, the Michael reaction can act as a competitive reaction with the Diels–Alder in those cases in which the dienophile has a nucleophilic group attached, such as an amine. In this specific case, the dienophile with a nucleophilic group attached would act as a Michael donor and the diene as a Michael acceptor.

Incorporating dynamic systems, such as Diels–Alder, diamine, etc, in a composite and ensuring their correct reactivity is usually associated with the development and design of new thermoset systems. Therefore, the adaptation of resin reactivity to favor dynamic bonds is a long way that has only reached the market for self-healing purposes [40] but not for recycling.

The present study proposes a novel approach to provide novel and sustainable solutions for present thermosets and brings them one step closer to the market requirements and daily applications. Developments and research into their recyclability and their introduction into the circular economy [41] is a novel subject, and it also leaves plenty of room and opportunities for different technologies to help achieve the final goal: develop a recyclable resin. In this research, the Diels–Alder adduct has been introduced directly into a commercial thermoset system, upgrading its polymeric network with dynamic systems. In addition, compatibility and reactivity have also been studied. The introduction of the dynamic bonds will give the commercial thermoset structures a degree of recyclability that will allow the system to adapt and open the door to new recycling, reuse, and repair capabilities. These qualities have already been reached by thermoset structures made in the laboratory but are still out of reach for the materials currently in the markets. The capability to control the crosslinking level provided by the incorporation of dynamic bonds as a hardener enables the modification of the crosslinking level of the materials after their curing, facilitating end-of-life treatments.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The commercial epoxy resin used during the study for the formation of the final thermoset material is the Infugreen epoxy resin with the 4770-hardener, which is an amine-based crosslinker. Both components were purchased from MEL composites (Barcelona, Spain). The Infugreen 810 resin is a partially biobased resin commercially available, developed by Sicomin (Châteauneuf-les-Martigues, France) and marketed as GreenPoxy with a biobased percentage of biobased carbon of 29%, although in the epoxy resin alone it goes up to a 38% of plant-based carbon. The functional groups of both epoxy and hardener were measured following the ISOs 3001 [42] and 1877-2 [43], respectively. In this way, it was obtained that the SR 810 resin has 5.9 ± 0.1 mol of epoxy groups per kg of resin and the SD4770 has 10.3 ± 0.2 mol of amine groups per kg of commercial hardener and that for the commercial mixture, 100 g of Infugreen 810 reacts stoichiometrically with 29 g of hardener SD4770. Consumables used in the thermoset preparation were provided by MEL Composites (Barcelona, Spain).

The different chemical components N,N(1,3-phenylene) bismaleimide (CAS number: 3006-93-7) (BMI), furfuryl amine (CAS number: 617-89-0) (FAN), chloroform (CAS number: 67-66-3), and diethyl ether (CAS number: 60-29-7) have been purchased from Merck (Amsterdam, The Netherlands).

2.2. Chemical Synthesis of the Diels–Alder Adducts

For the synthesis of the Diels–Alder adduct used to transform the commercial thermoset material, the methodology described by Susana et al. [36] was used as a baseline. However, as the amine group in our proposed Diels–Alder moiety has higher reactivity than the alcohol used in the same identified research, it was necessary to perform several modifications in order to be able to synthesize the required moiety. These modifications of

the described process were necessary to ensure the Diels–Alder reaction and to avoid the crosslink between BMI and FAN, which would result in impurities in the reaction or even become the predominant process. To avoid it, chloroform was introduced as a medium for the reaction.

Therefore, for the preparation of 8.4 g of the final product, from now on referred to as FANB (FAN + BMI) (Figure 1), 5.4 g of BMI was mixed with 3.5 mL FAN, using chloroform (200 mL) as a reaction solvent. The whole formulation was heated up to 55 °C, and it remained at this temperature for 21 h while being constantly stirred. Afterward, 120 mL of chloroform was evaporated; meanwhile, the rest was kept at 40 °C, and the product was precipitated dropwise into 300 mL of diethyl ether at 36 °C. During this last step, the stirring had to be very vigorous. Two hours later, it was filtered 2 times, and 30 mL of diethyl ether at 36 °C was added. Finally, the prepared product was kept in an oven at 40 °C for 24 h until it was fully dry. The product obtained showed the following $^1\text{H-NMR}$ spectrum $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400 MHz, TMS, δ ppm): 8.49 (m, 4H, Ar), 6.46 (m, 4H, -HC=HC-), 4.93 (dt, 2H, HC-O-R), 4.36 (dm, 4H, -H₂C-NH₂), 2.92 (dm, 2H, HC-CO-), 2.38 (dm, 2H, HC-CO-), 1.32 (s, 4H, NH₂). Endo and exo forms of the rings were present in the FANB molecule synthesized, confirmed by the signals at 4 ppm and those at 2 ppm.

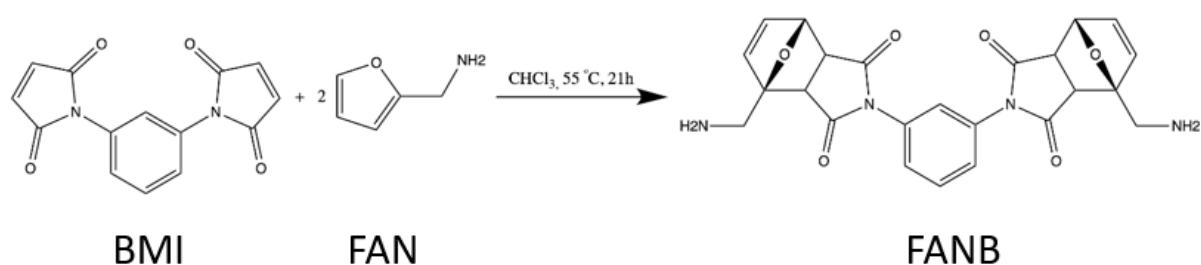


Figure 1. Scheme of the synthetic reaction carried out for the preparation of the FANB adduct incorporated into the thermoset structure.

2.3. Preparation of the Cured Materials

FANB adduct was introduced into the commercial formulation, which consists of 100 g of epoxy commercial resin and 29 g of hardener in order to prepare the samples. The FANB moiety was dissolved at room temperature in the epoxy resin, and afterward, the commercial hardener was added, and the whole mixture was stirred vigorously again. In this way, a maximum of 15% mol of FANB was introduced into the formulation, obtaining a homogeneous solution with no phase separation.

The FANB can be added directly into the commercial system (Method 1), or the ratio between epoxy groups and amino groups can be kept by the reduction of commercial amino groups (Method 2). The specific masses used for the preparation of each sample with each of the methodologies applied can be found in Table 1, and images of the samples prepared can be seen in Figure 2.

Table 1. Weights used for each of the different formulations and the percentages of those components in the overall sample.

		Epoxy		Hardener		FANB vs. Epoxy	
		g	% (wt)	g	% (wt)	g	% (wt)
Stoichiometric	Commercial	15.50	77.50	4.50	22.50	-	-
	5% FANB	15.50	76.02	4.13	20.26	0.76	3.73
	10% FANB	15.51	74.57	3.75	18.03	1.54	7.40
	15% FANB	15.50	73.15	3.37	15.90	2.32	10.95
Amine excess	5% FANB	15.51	74.64	4.49	21.61	0.78	3.75
	10% FANB	15.50	71.96	4.49	20.84	1.55	7.20
	15% FANB	15.51	69.52	4.48	20.08	2.32	10.40

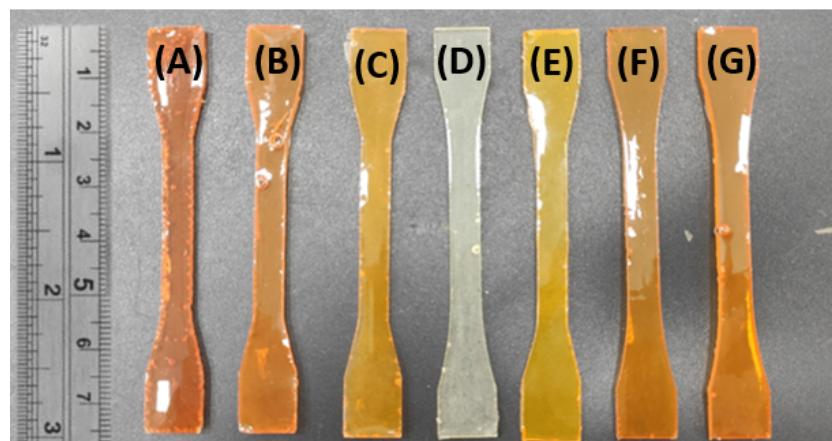


Figure 2. Picture of the specimens manufactured with different wt% of FANB: (A) amine excess 15 wt%; (B) amine excess 10 wt%; (C) amine excess 5 wt%; (D) commercial; (E) stoichiometric 5 wt%; (F) stoichiometric 10 wt%; and (G) stoichiometric 15 wt%.

Method 1: the FANB moiety was directly weighted and incorporated into the epoxy resin. In this way the number of amines in the final composition of the resin was increased, ensuring that all the epoxy groups have reacted with an amine, increasing the ratio of amino groups in the formulation. From now on, this methodology has been referred to as amine excess.

Method 2: the FANB was incorporated at different percentages, maintaining the same ratio of amine and epoxy groups as in the commercial resin system. This methodology is referred to as stoichiometric.

Once the dynamic structure was correctly mixed, specimens were prepared by a curing and post-curing process of 18 h at 80 °C and 5 h at 120 °C, which was fixed thanks to the curing results obtained by the DSC.

2.4. Characterization

The first step in the characterization of the different thermosets was the determination of their curing enthalpy. For this and for the measurement of the thermoset's system Tgs, a METTLER TOLEDO DSC 3+ Star System (Columbus, OH, USA, EEUU) was used. In addition, for the study of the curing times, the isoconversional module of METTLER STARe System V17.00 was implemented as it allows to predict the reaction times at different temperatures thanks to its software's nth-order kinetics models based on more than 3 dynamic conversion curves, by applying a constant E_a . The capability of the Diels–Alder adducts to cleave and regenerate the bond was also tested using the same differential scanning calorimetry (DSC) equipment and the methodology described in [36]. Samples in this analysis were prepared by dissolving the FANB moiety in acetone, which afterward was added to the commercial hardener. Acetone was evaporated before the epoxy resin was incorporated into the final mixture. Samples were stored at 4 °C until analysis. This methodology consists of a heating cycle where the material reaches 120 °C, and afterward, it is cooled down for 21 h at 60 °C, displacing the equilibrium towards the formation of the Diels–Alder cycle. The process was repeated several times.

To understand the kinetics of the reactions, the enthalpy of the curing processes was calculated by comparing the reaction at different heating rates (1 °C/min up to 20 °C/min). The Tg was measured by heating the cured samples from 5 to 160 °C at a rate of 20 °C/min. This measurement was performed three times in the same sample in order to ensure that the material was fully cured.

The thermomechanical properties were studied using a DMA Q850 (TA Instruments, New Castle, UK) equipped with a film tension clamp. Prismatic rectangular samples with dimensions around $30 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ were analyzed from -20 °C to 150 °C at 1 Hz, with 0.1% strain at a heating rate of 2 °C min^{-1} . Two consecutive cycles were performed

to ensure the completion of the curing process. For the relaxation analysis, tests were conducted using the same instrument and the film tension clamp on samples with the same dimensions as previously defined. After performing an oscillatory test in the same conditions as before, the samples were cooled down to 60 °C, and a constant strain of 1% was applied in static mode, measuring the consequent stress level as a function of time. The materials were tested only once at the selected temperature.

Finally, a spectroscope Bruker Alpha FTIR with Platinum-ATR was used to measure the cured samples with a resolution of 4 cm^{−1} by registering 24 scans from 4000 to 400 cm^{−1}. For the thermal stability of the specimens, a Netzsch Libra II TGA was used (10 °C/min from 27 to 800 °C in an N₂ atmosphere at 50 mL/min followed by an isotherm of 20 min at this temperature.

3. Results

3.1. Kinetic Studies

The first step for the incorporation of the synthesized Diels–Alder adduct into the thermoset system is to, on the one hand, evaluate its capacity to generate the adduct and, on the other, break it and form it again on demand. As a result, it was possible to observe that two different structures/diastereoisomers were generated.

The reactivity of the Diels–Alder groups has been widely used as a basis for the creation of dynamic networks in epoxy structures. In our study, three different thermal treatments were used to displace the equilibrium towards the formation of the adduct after its cleavage in the DSC. The Diels–Alder equilibrium was studied at 60 °C during three different time slots: 21 h, 12 h, and 0 h. These processes have allowed us to determine the time required to displace the reaction towards the cycle formation.

Even though the system can be recovered during several hours at 60 °C, it is observable (Figure 3 and extended in the Appendix A) that the diastereoisomer generated during these equilibriums is mainly the endo (which is visible at lower temperatures, 73 °C) and therefore after several cycles of 21 h or two cycles of 12 h, the endo diastereoisomer is not measurable.

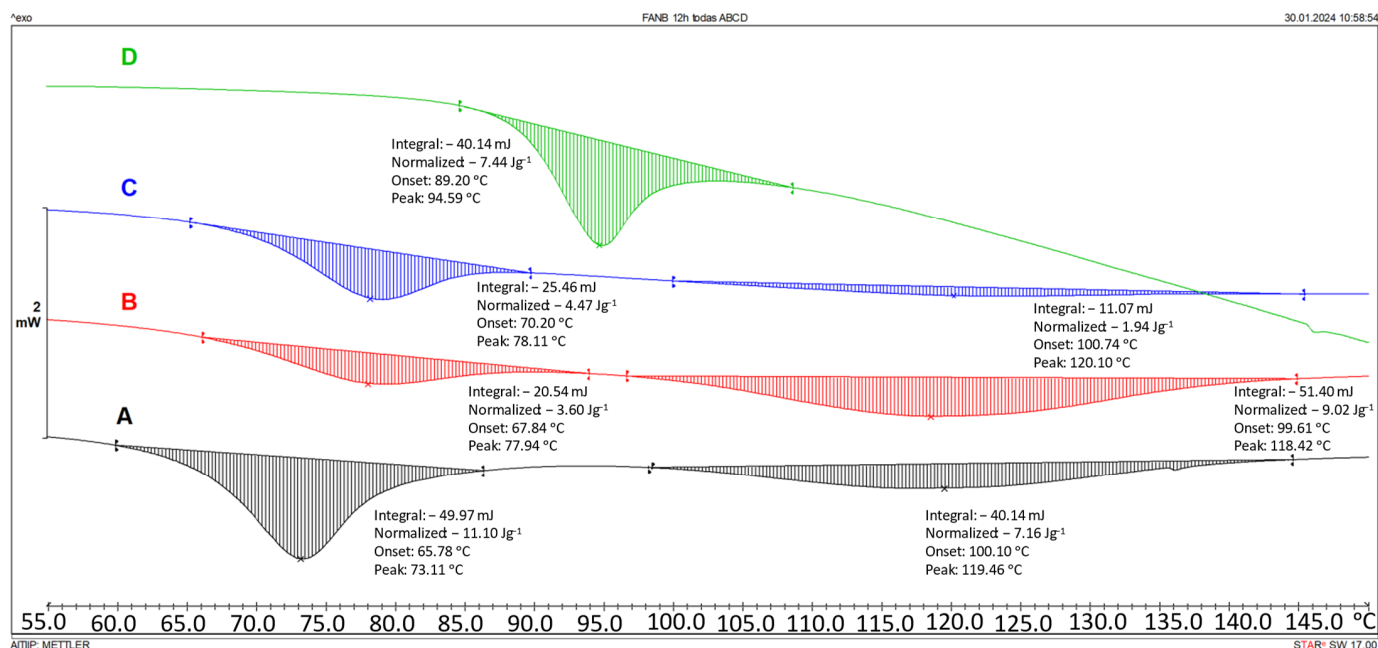


Figure 3. Diels–Alder reactivity cleavage with recovery cycles of 12 h at 60 °C; (A) after synthesis (black); (B) one cycle (red); (C) two cycles (blue); (D) three cycles (green).

Once demonstrated, the capacity for the equilibrium was controlled through the application of an external stimulus, in this case, thermal treatments; the Diels–Alder adduct was incorporated into the thermoset system of the epoxy resin.

In this sense, two different methodologies were used (stoichiometric and amine excess). The combinations achieved with the amine excess relation have presented a reduction of the curing time as the amount of adduct increases. However, increasing the number of amines by going over 10% of the adduct in weight does not reduce the reaction time, implying that the amines have reached the saturation point and become the limiting group. Hence, the reaction is limited by the amount and availability of the epoxy groups, as observable in the data shown in Table 2. Nevertheless, this effect is only visible at low temperatures, which could imply that another reaction, such as the Michael reaction, is taking place in the system at high temperatures.

Table 2. Time in minutes that it takes for each formulation to reach 99% conversion at three different temperatures, determined by DSC.

		99% Conversion at 60 °C (min)	99% Conversion at 80 °C (min)	99% Conversion at 100 °C (min)
Stoichiometric	Commercial	389	123	43
	5% FANB	441	128	42
	10% FANB	5850	394	62
	15% FANB	14,600	1009	93
Amine excess	5% FANB	329	107	42
	10% FANB	262	82	35
	15% FANB	272	77	27

On the other side, as the developed and proposed moiety substitutes the hardener used in the commercial systems in a stoichiometric way, the reaction times for the complete curing process are hugely increased. This increment in the curing time of these samples demonstrates the lower reactivity of the new hardener incorporated into the system.

In this way, it was calculated that the curing temperatures could be similar. Nevertheless, the time for curing the formulations greatly varies depending on the amount of FANB, and it is even more dramatic as the amount of commercial hardener drops (Table 2).

Once the thermoset was prepared, the T_g of all these materials was measured (Table 3) to understand the effect that the incorporation and substitution of these adducts have on the system in each of the scenarios proposed: amine excess, where FANB is added over the commercial resin and therefore increasing the ratio of hardener in the final formulations, or stoichiometric, where different amounts of FANB are introduced and the respective commercial hardener is removed maintaining the same ratio of epoxy resin–hardener than in the commercial case.

Table 3. Values of the T_g determined by DSC for all studied formulations.

Stoichiometric				Amine Excess		
Commercial	5% FANB	10% FANB	15% FANB	5% FANB	10% FANB	15% FANB
86.7	66.4	54.9	50.0	72.2	80.4	82.6

It is possible to observe in Table 2 the lower reactivity of the amines provided by the FANB in comparison to those of the commercial system. This difference in the reactivity impacts the crosslinked structure and its thermal stability (T_g). As demonstrated by the T_gs measured by DSC (Table 3) and by DMA (Table 4), the differences between the stoichiometric and the amine excess methodologies are significant. In both cases, it is possible to observe that the presence of the adduct affected the reactivity and the final thermal properties of the materials prepared, i.e., the T_g. When FANB is added over the commercial formulation (amine excess), the T_g values are reduced less than in a complete

substitution, demonstrating a bigger change in the thermoset structure for the first method (amine excess) than the second method (stoichiometric).

Table 4. Temperatures of the Diels–Alder cleavage and Tg determined by DMA.

Tanδ Peaks		1st Measurement		2nd Measurement	
		Diels–Alder (°C)	Tg (°C)	Diels–Alder (°C)	Tg (°C)
Stoichiometric	Commercial	-	71.8	-	74.1
	5% FANB	57.4	65.7	-	76.2
	10% FANB	47.4	61.9	-	63.8
	15% FANB	45.0	59.2	-	53.2
Amine excess	5% FANB	61.4	75.8	-	78.0
	10% FANB	50.4	67.0	-	70.5
	15% FANB	51.8	70.9	-	72.8

The differences in the Tg between the stoichiometric and amine excess samples are due to the incorporation of the FANB into the thermoset structure. In the case of the amine excess samples, the adduct does not interlink with the rest of the network, therefore affecting the chemical structure and the properties of the material less. In fact, it is possible to see that the FANB is not totally forming part of the thermoset structure, as shown in the comparison of the times calculated for the curing of stoichiometric and amine excess samples (Table 2) and in the Tg observed in the DSC (Table 3). For the stoichiometric case, bigger differences are observable as more adduct is incorporated, whereas in the amine excess material, the differences are not so relevant.

As in the DSC, it was not possible to differentiate the effect of the Diels–Alder reaction taking place during the heating process; DMA tests were performed to detect the separation between diene and dienophile through the storage modulus and tanδ evolution with temperature in an oscillatory test.

3.2. Mechanical Analysis

In the DMA studies, the Diels–Alder separation is observable in the shape of the tand evolution with temperature, with a pre-transition (shoulder) at 50.4 °C that appears just before the α -relaxation (Tg value around 67 °C) (Figure 4, further representations can be found in the Appendix A). This process is only observable during the first heating. Therefore, it can be directly related to the separation of the Diels–Alder moiety and its inability to recover the cyclic structure without a thermal treatment. The cleavage of the D–A adduct in the thermoset structures implies the reduction of the crosslinking, and consequently, a change in the storage modulus values can be observed between the first and the second heating process.

Due to the temperatures at which the moiety is breaking, it is possible to conclude that the predominant diastereoisomer structure taken by the adduct within the thermoset structure is the endo.

As it was observed, the Diels–Alder moiety can be broken through the effect of the temperature, but it takes a specific process to regenerate it. For that reason, it was decided to carry out relaxation tests.

The relaxation tests were performed only on the stoichiometric samples because the amine excess incorporation of the Diels–Alder moiety was just physical and not chemical. In those cases, the Tg was not affected by the presence of the adduct, and the reaction times were quite similar to the commercial ones. Both effects lead to the conclusion that the stoichiometric samples were the ones with the adduct properly introduced in the system and, therefore, the ones that could show its reversibility (Figure 5).

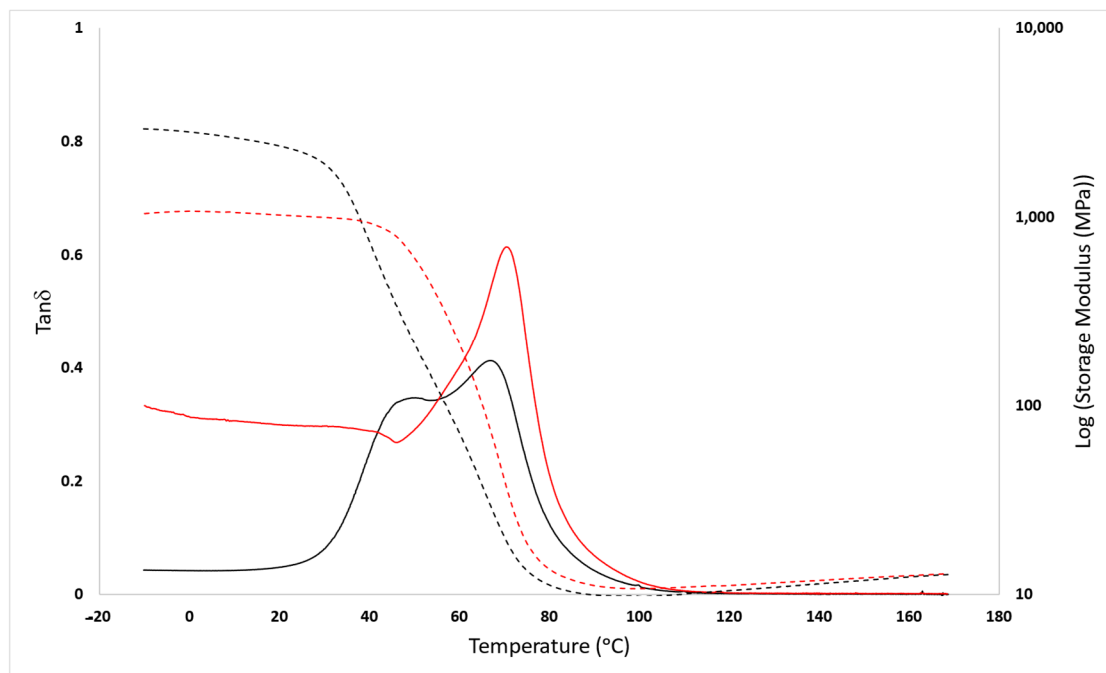


Figure 4. DMA analysis on the sample amine excess 10% wt FANB. Black continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the first heating cycle; black discontinuous line: Storage Modulus of the first heating cycle; red continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the second heating cycle; red discontinuous line: Storage Modulus of the second heating cycle.

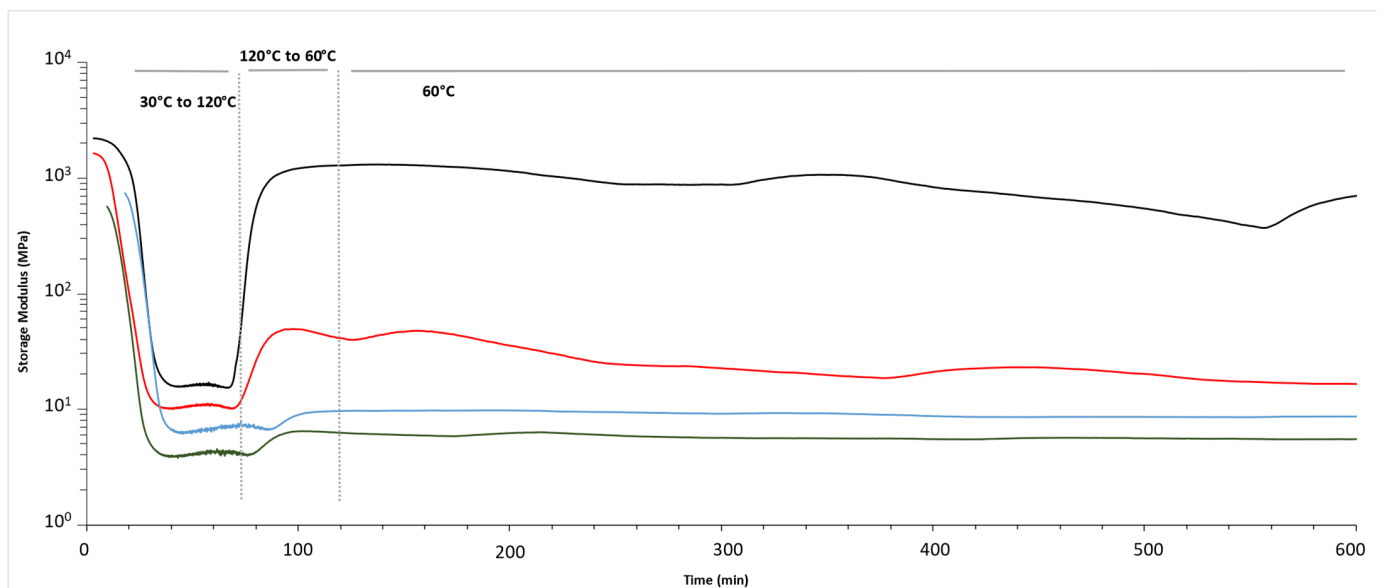


Figure 5. Stress relaxation analysis of the stoichiometric samples (black—commercial resin; red—5 wt% FANB; blue—10 wt% FANB; green—15 wt% FANB).

On the relaxation tests, it is observed that the storage modulus of the materials decreases as the Diels–Alder bond is broken and the T_g is overpassed. However, as the temperature drops to 60 °C and it is maintained in time, the mechanical properties of the systems with the adduct are not fully recovered as they happen on the commercial material (Table 5 and Figure 5). Thus, the presence of the Diels–Alder facilitates the recyclability of the compounds by reducing the crosslinking density.

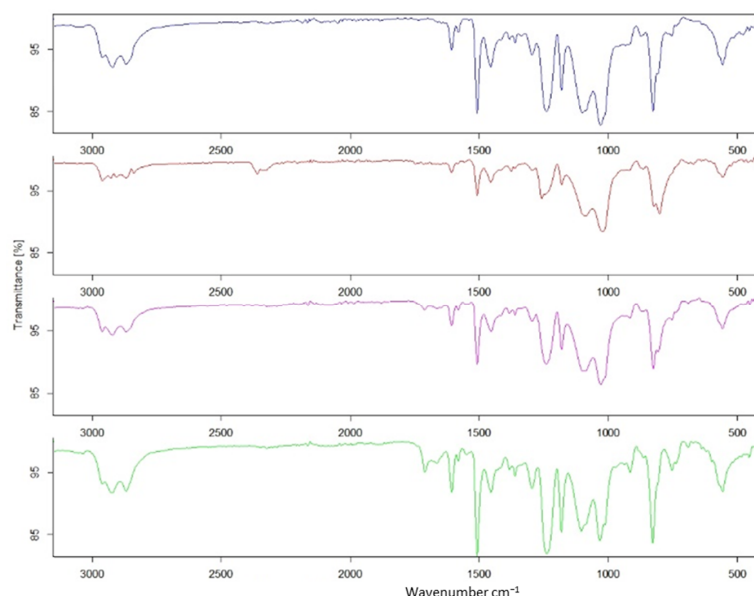
Table 5. Storage Modulus (MPa) of each formulation at selected temperatures and Tensile Modulus (MPa) during overnight relaxation at 60 °C.

		Storage Modulus at 30 °C (MPa)	Storage Modulus at 60 °C (MPa)	Storage Modulus at 120 °C (MPa)	Tensile Modulus at 60 °C (MPa) *
Stoichiometric	Commercial	2210	1341	16	1310
	5% FANB	1635	135	11	49
	10% FANB	732	13	7	10
	15% FANB	568	11	4	6

* Measured at isotherm 60 °C to measure the relaxation of the material.

3.3. Structural Characterization

To better understand the effects of the adducts on the chemical structure, the stoichiometric samples were analyzed by FTIR. Figure 6 shows the differences among all samples prepared. In the spectra, the most relevant peaks related to the FANB and epoxy resin structure are visible. In all cases, the peaks at 910 or 860 cm^{-1} , related directly to the epoxy group [44], were noticeable, and the same situation for the peak on 1250 cm^{-1} related to the asymmetrical aromatic C-O bond [45], showing complete curing of the functional groups. The analysis performed for all samples showed no relevant peak modification in terms of intensity and position.

**Figure 6.** FTIR spectrum of the epoxy resin samples and of the additive formulations (black—commercial; red—5 wt% FANB; purple—10 wt% FANB; green—15 wt% FANB).

The differences observed on the stoichiometric samples during the relaxation DMA tests are shown in Table 5, together with the Tg values obtained in Tables 3 and 4, and the curing kinetics shown in Table 2 reflect that there are changes in the structure of the thermoset samples, although the FTIR spectroscopy does not show any chemical change. It is for this reason that a TGA analysis of the specimens was performed. In this way, the effect of the moiety on the thermal stability was measured. In Figure 7, the presence of the adduct on the thermoset structure generates an increment in the ashes content of the sample that goes from around 6% up to the range of 10% for all samples with 10 and 15 wt% of FANB. The amount of adduct also has an impact on the onset temperature; as the amount of Diels–Alder functional groups increases, the onset temperature of the cured thermoset decreases from 311 °C on the commercial formulation down to 296 °C on the stoichiometric 15 wt% FANB, showing a lower thermal stability for the systems in which it is incorporated, which is shown in Figure 7.

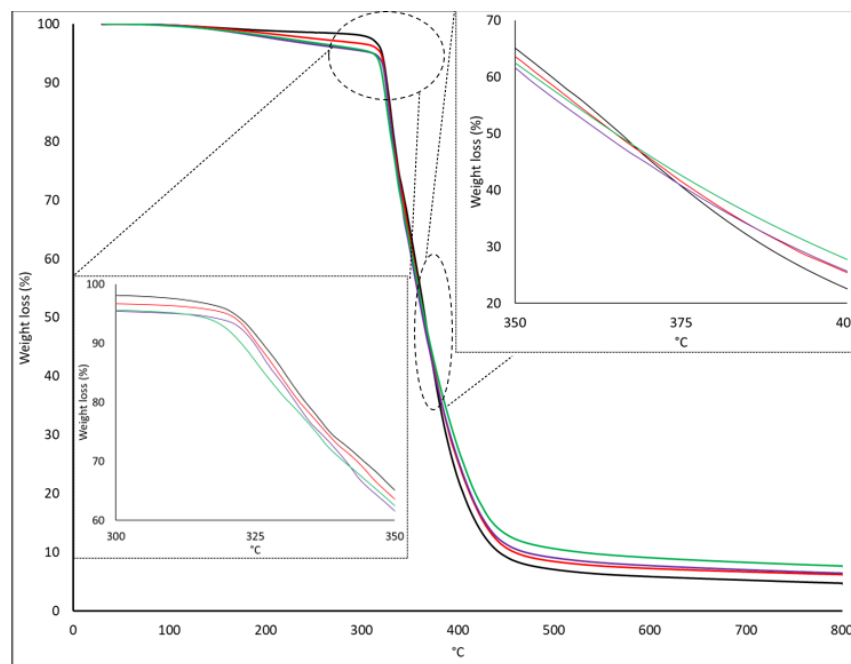


Figure 7. Thermogravimetric analysis of the stoichiometric samples (black—commercial; red—5 wt% FANB; purple—10 wt% FANB; green—15 wt% FANB).

4. Conclusions

The Diels–Alder reaction is a feasible approach to provide the thermoset structures with dynamic behavior that could facilitate their recyclability. As demonstrated in this study, the Diels–Alder moieties can be efficiently incorporated into the structure of commercial epoxy resins. The integration of these functionalities into the network generates new chemical bonds, which maintain the same nature as those used in the commercial formulation while providing a system that allows the modification of the crosslinking of the thermoset. The obtained results demonstrate the proper integration of the proposed moiety into the thermoset structure, maintaining the equivalent amount of epoxy groups and amino groups, generating crosslinked structures with similar mechanical performances.

Through this methodology, it has been demonstrated that it is feasible to integrate an external adduct on the thermoset network of a commercial resin system to modify its behavior. However, these modifications have an impact on the resulting thermal and mechanical properties of the final formulations that had been determined for all compositions developed. This strategy paves the way to develop sustainable and recyclable composite structures in a fast way through the modification of the commercial systems via Diels–Alder adducts. The controlled effect of the moieties will have a significant impact on their crosslinking degree and, therefore, on the recycling methodologies that can be implemented.

Author Contributions: The research has been distributed among all the co-authors. C.H. has worked on the synthesis and application of the Diels–Alder adduct on the thermoset system and on the characterization by DSC of each material. S.D.I.F. and A.V. have performed the DMA analysis while contributing to defining the curing process. J.V. has been working through the research as the main investigator and analyzing the data obtained from all the characterization techniques (collaborating with all other authors in each of the characterizations) while taking charge of the IR and TGA. Finally, P.C. and J.A.D. have been closely supervising the research and analyzing the conclusions before taking the experiments to the next step. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The authors gratefully acknowledge the European Commission for its support through financial aid under the framework of the BBI program through the VIBES project (GA number 101023190).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to containing information that could compromise the privacy of research participants.

Conflicts of Interest: Author Julio Vidal and Jose Antonio Dieste were employed by the company Fundación Aitiip. Author Carlos Hornero was employed by the company Moses Productos S.L., The remaining authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Appendix A

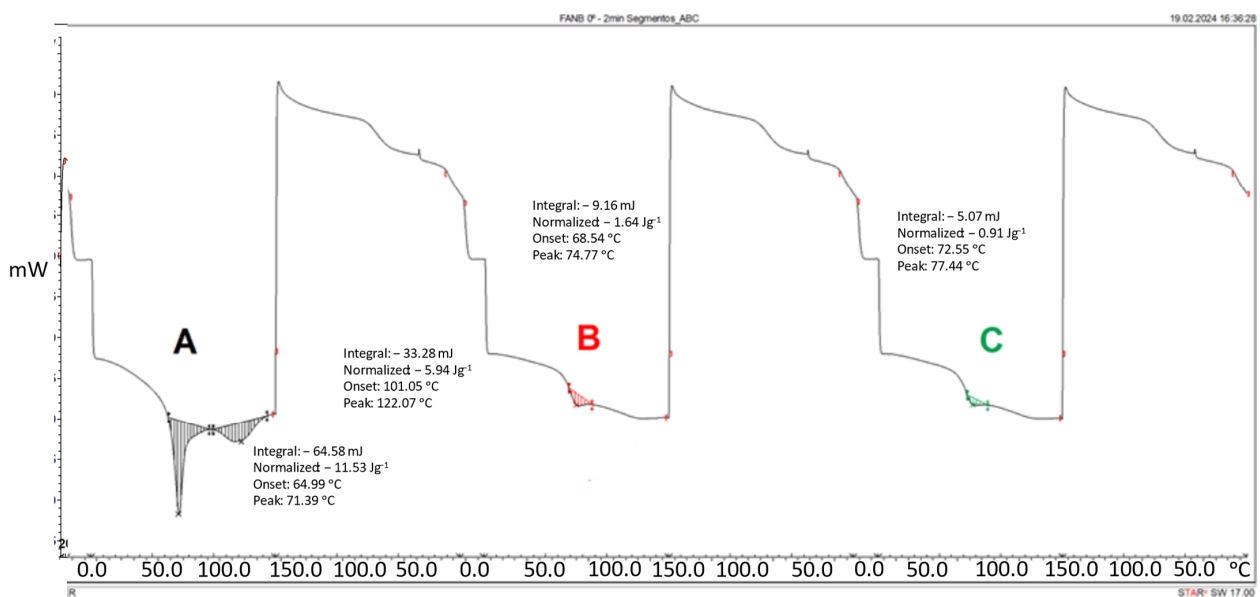


Figure A1. Diels–Alder reactivity cleavage without recovery processes; (A) after synthesis (black); (B) one cycle (red); (C) two cycles (green).

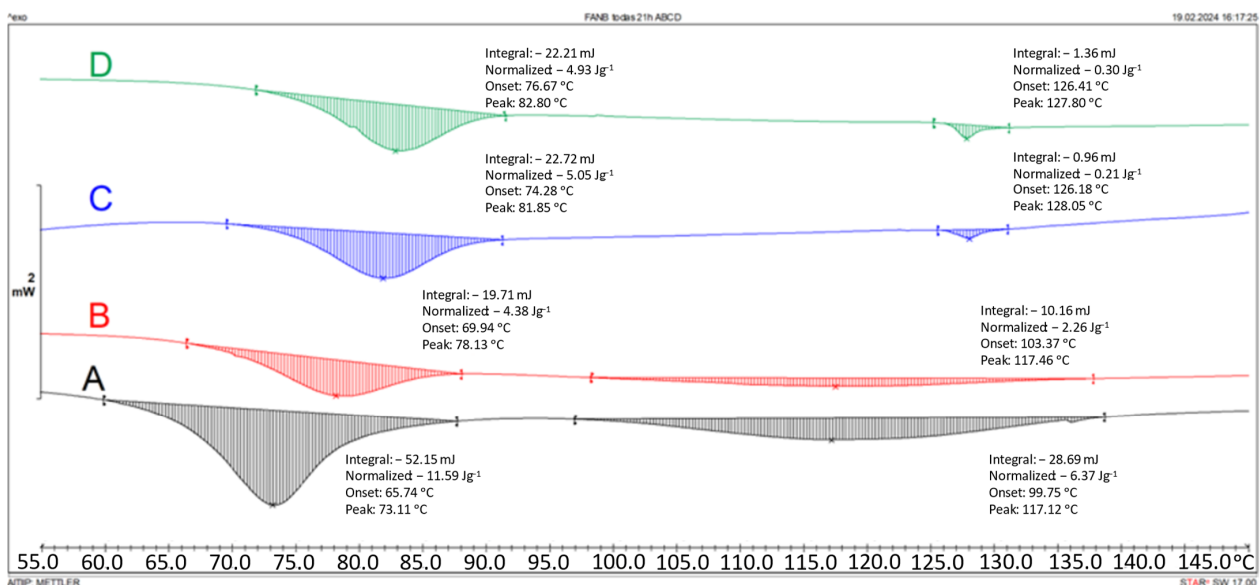


Figure A2. Diels–Alder reactivity by using relaxation processes of 21 h at 60 °C; (A) after synthesis (black); (B) one cycle (red); (C) two cycles (blue); (D) three cycles (green).

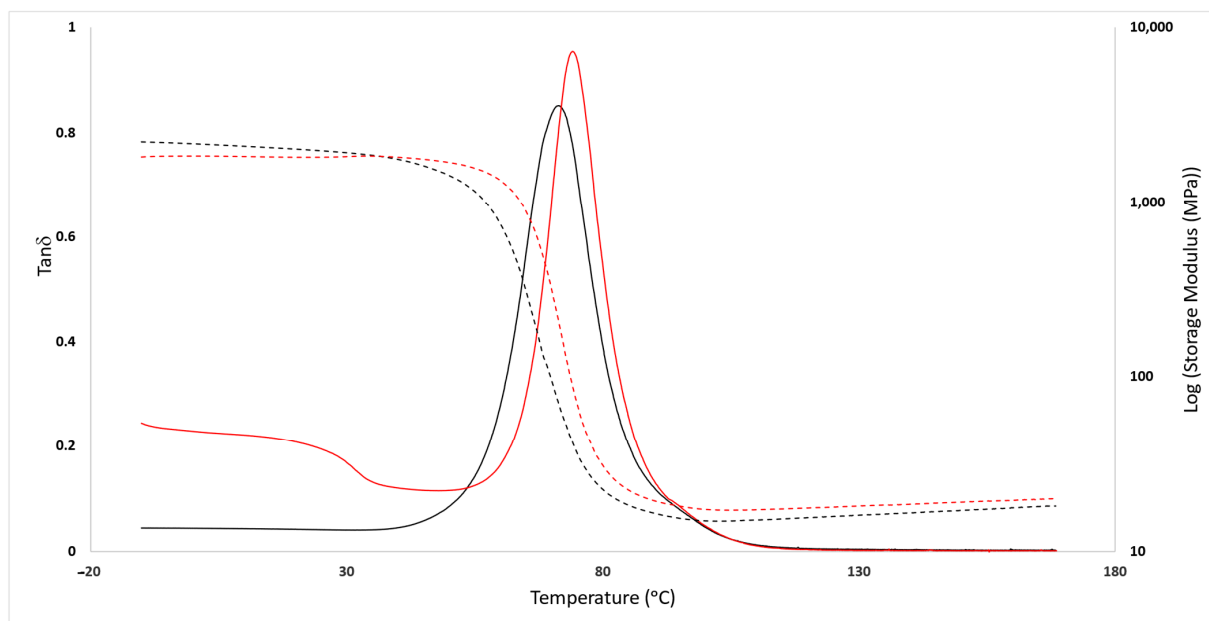


Figure A3. DMA analysis on the commercial formulation. Black continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the first heating cycle; black discontinuous line: Storage Modulus of the first heating cycle; red continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the second heating cycle; red discontinuous line: Storage Modulus of the second heating cycle.

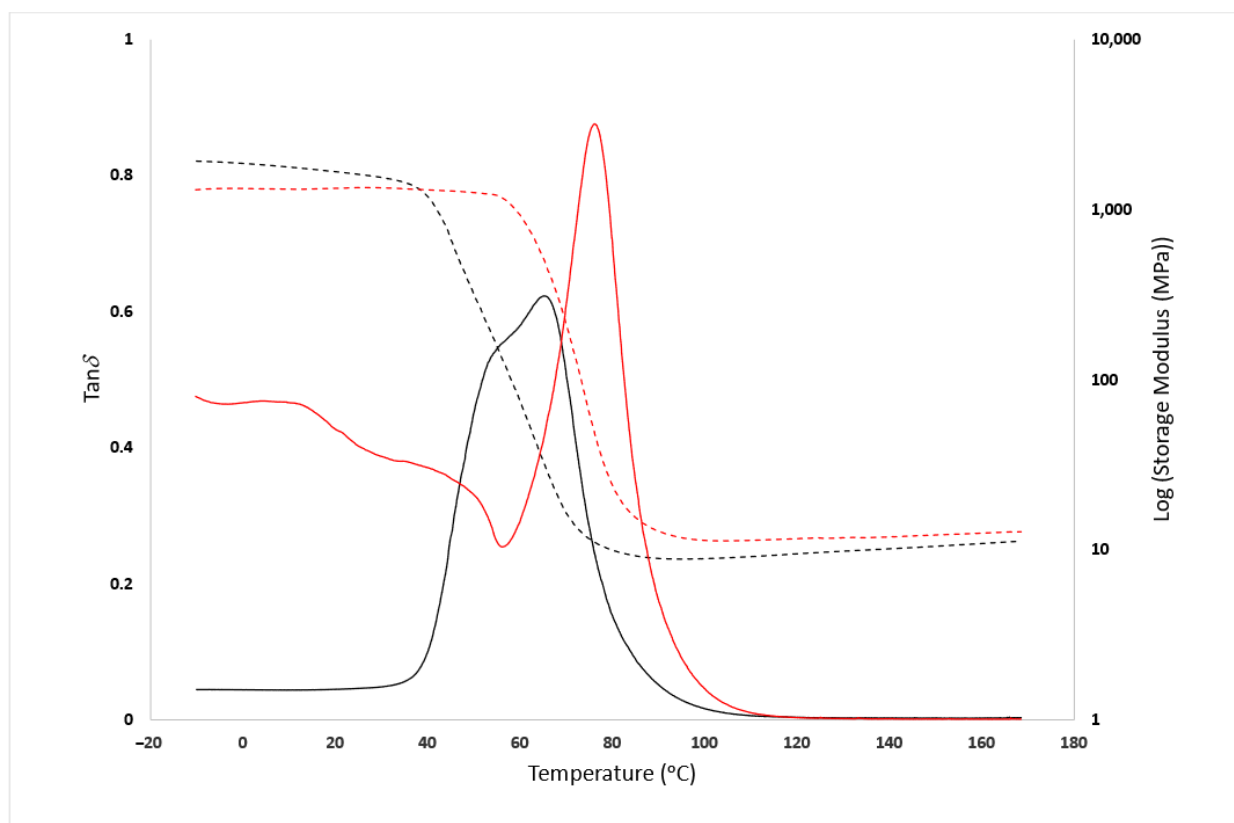


Figure A4. DMA analysis on the sample stoichiometric 5%wt FANB. Black continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the first heating cycle; black discontinuous line: Storage Modulus of the first heating cycle; red continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the second heating cycle; red discontinuous line: Storage Modulus of the second heating cycle.

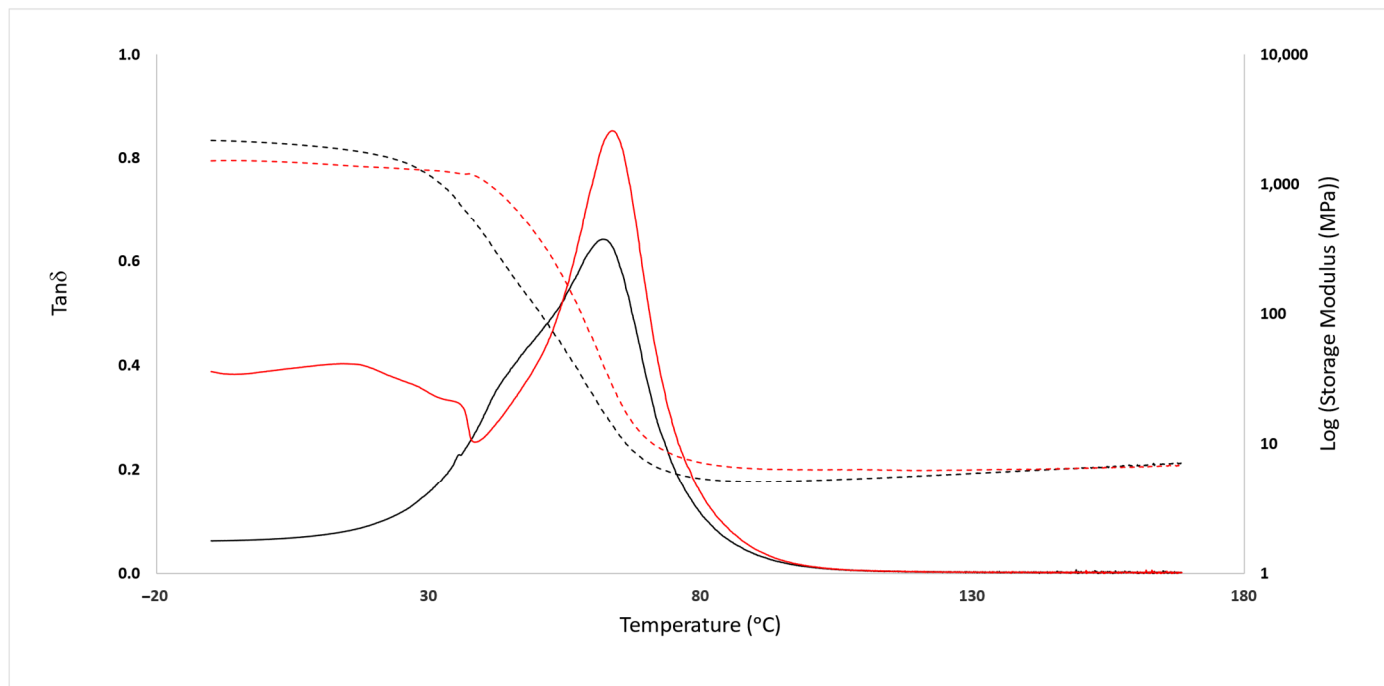


Figure A5. DMA analysis on the sample stoichiometric 10%wt FANB. Black continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the first heating cycle; black discontinuous line: Storage Modulus of the first heating cycle; red continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the second heating cycle; red discontinuous line: Storage Modulus of the second heating cycle.

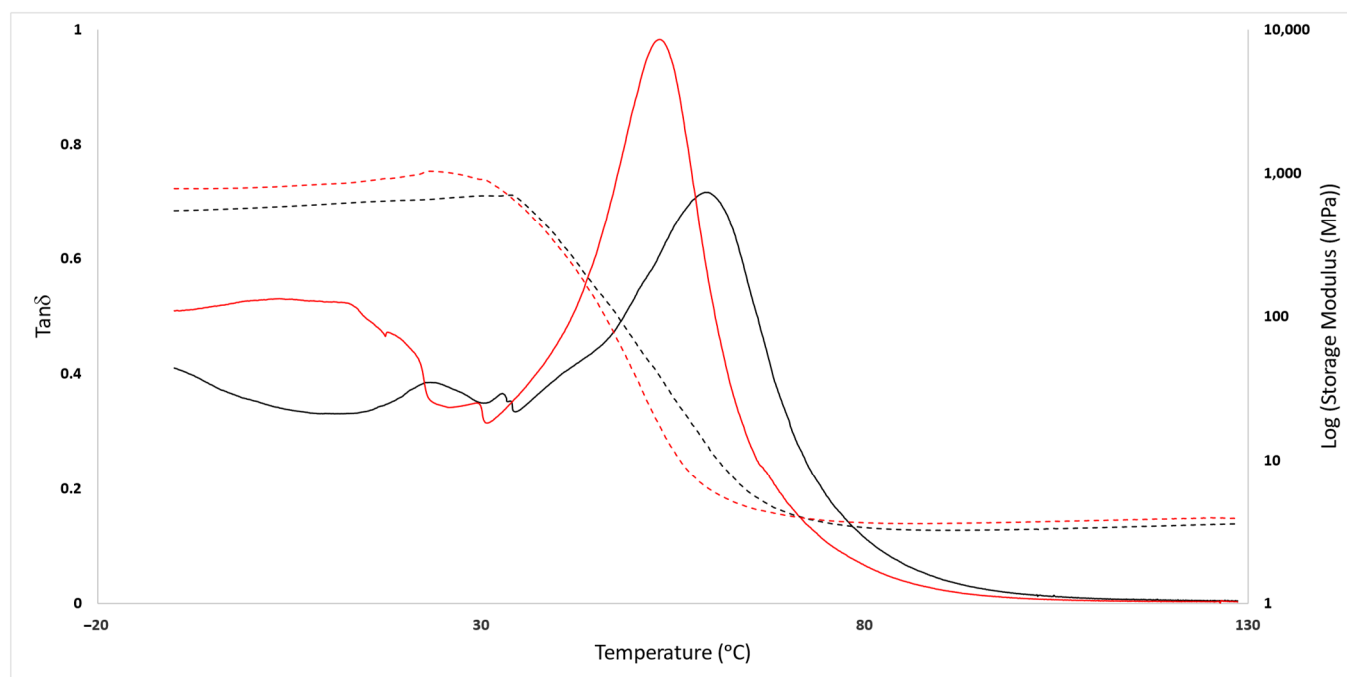


Figure A6. DMA analysis on the sample stoichiometric 15%wt FANB. Black continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the first heating cycle; black discontinuous line: Storage Modulus of the first heating cycle; red continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the second heating cycle; red discontinuous line: Storage Modulus of the second heating cycle.

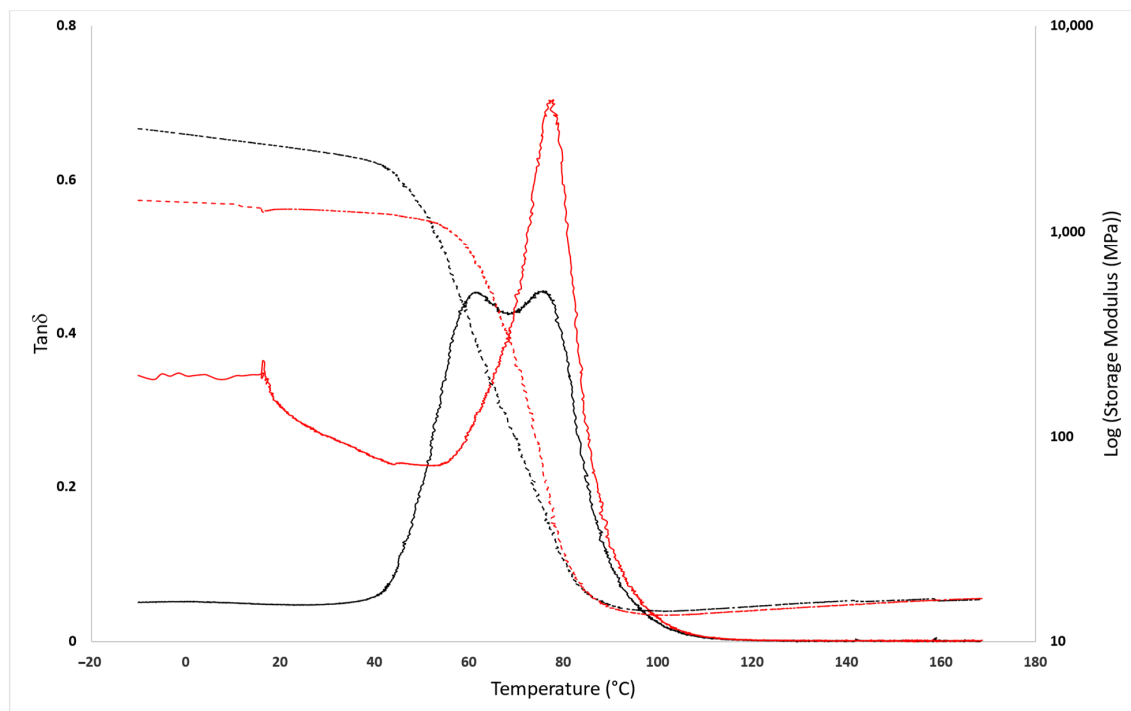


Figure A7. DMA analysis on the sample amine excess 5%wt FANB. Black continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the first heating cycle; black discontinuous line: Storage Modulus of the first heating cycle; red continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the second heating cycle; red discontinuous line: Storage Modulus of the second heating cycle.

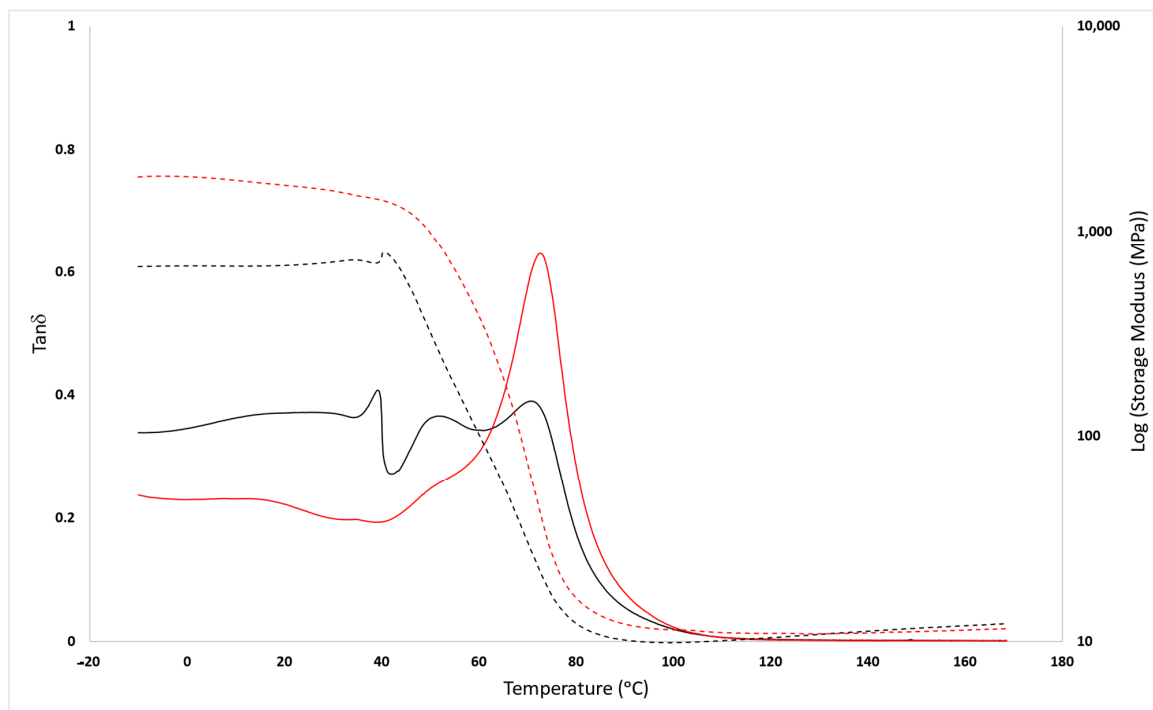


Figure A8. DMA analysis on the sample amine excess 15%wt FANB. Black continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the first heating cycle; black discontinuous line: Storage Modulus of the first heating cycle; red continuous line: $\text{Tan}\delta$ of the second heating cycle; red discontinuous line: Storage Modulus of the second heating cycle.

References

- Nurazzi, N.M.; Asyraf, M.R.M.; Khalina, A.; Abdullah, N.; Aisyah, H.A.; Rafiqah, S.A.; Sabaruddin, F.A.; Kamarudin, S.H.; Norrrahim, M.N.F.; Ilyas, R.A.; et al. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite for Bullet Proof and Ballistic Applications. *Polymers* **2021**, *13*, 646. [CrossRef] [PubMed]
- Kurtz, S.M. An Overview of PEEK Biomaterials. In *PEEK Biomaterials Handbook*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2012; pp. 1–7. [CrossRef]
- Xu, Z.; Croft, Z.L.; Guo, D.; Cao, K.; Liu, G. Recent Development of Polyimides: Synthesis, Processing, and Application in Gas Separation. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59*, 943–962. [CrossRef]
- Kiskan, B. Adapting Benzoxazine Chemistry for Unconventional Applications. *React. Funct. Polym.* **2018**, *129*, 76–88. [CrossRef]
- Martins, G.; Batista, C.; Domingues, J.; Santos, C.; Antunes, F.; Mateus, A. Thermoplastic Composites Reinforced with Wool and Wood: Application in the Automotive Industry. *Mater. Proc.* **2022**, *8*, 152. [CrossRef]
- Fitri, M.; Mahzan, S.; Anggara, F. The Mechanical Properties Requirement for Polymer Composite Automotive Parts—A Review. *Int. J. Adv. Technol. Mech. Mechatron. Mater.* **2021**, *1*, 125–133. [CrossRef]
- Dinu, R.; Lafont, U.; Damiano, O.; Mija, A. High Glass Transition Materials from Sustainable Epoxy Resins with Potential Applications in the Aerospace and Space Sectors. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 3636–3646. [CrossRef]
- Fernandes, A.P.; Prado, K.S.; Castanho, M.N.; Paiva, J.M.F. Preparation and Characterization of Polymeric Composites Assembled from Fiberglass Fabric Waste from the Wind Blades Manufacturing Process. *Fibers Polym.* **2022**, *23*, 3606–3614. [CrossRef]
- Chakraborty, B.C. Naval Applications of Structural Adhesives. In *Structural Adhesives*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2023; pp. 397–444.
- Morici, E.; Dintcheva, N.T. Recycling of Thermoset Materials and Thermoset-Based Composites: Challenge and Opportunity. *Polymers* **2022**, *14*, 4153. [CrossRef] [PubMed]
- Polymers Market Size to Hit around USD 1207.11 Billion by 2032. Available online: <https://www.precedenceresearch.com/polymers-market> (accessed on 26 September 2023).
- Kumar, A.; Sharma, K.; Dixit, A.R. A Review of the Mechanical and Thermal Properties of Graphene and Its Hybrid Polymer Nanocomposites for Structural Applications. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 5992–6026. [CrossRef]
- Dowbysz, A.; Samsonowicz, M.; Kukfisz, B. Recent Advances in Bio-Based Additive Flame Retardants for Thermosetting Resins. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19*, 4828. [CrossRef]
- Mora, P.; Nunwong, C.; Sriromreun, P.; Kaewsriprom, P.; Srisorrachatr, U.; Rimdusit, S.; Jubsilp, C. High Performance Composites Based on Highly Filled Glass Fiber-Reinforced Polybenzoxazine for Post Application. *Polymers* **2022**, *14*, 4321. [CrossRef] [PubMed]
- Mishnaevsky, L. Sustainable End-of-Life Management of Wind Turbine Blades: Overview of Current and Coming Solutions. *Materials* **2021**, *14*, 1124. [CrossRef] [PubMed]
- Chatziparaskeva, G.; Papamichael, I.; Voukkali, I.; Loizia, P.; Sourkouni, G.; Argiris, C.; Zorpas, A.A. End-of-Life of Composite Materials in the Framework of the Circular Economy. *Microplastics* **2022**, *1*, 377–392. [CrossRef]
- Qureshi, J. A Review of Recycling Methods for Fibre Reinforced Polymer Composites. *Sustainability* **2022**, *14*, 16855. [CrossRef]
- Wang, B.; Wang, Y.; Du, S.; Zhu, J.; Ma, S. Upcycling of Thermosetting Polymers into High-Value Materials. *Mater. Horiz.* **2023**, *10*, 41–51. [CrossRef] [PubMed]
- Hao, S.; He, L.; Liu, J.; Liu, Y.; Rudd, C.; Liu, X. Recovery of Carbon Fibre from Waste Prepreg via Microwave Pyrolysis. *Polymers* **2021**, *13*, 1231. [CrossRef] [PubMed]
- Krauklis, A.E.; Karl, C.W.; Gagani, A.I.; Jørgensen, J.K. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*, 28. [CrossRef]
- Dolz, M.; Mateljak, I.; Méndez-Sánchez, D.; Sánchez-Moreno, I.; Gomez de Santos, P.; Viña-Gonzalez, J.; Alcalde, M. Colorimetric High-Throughput Screening Assay to Engineer Fungal Peroxygenases for the Degradation of Thermoset Composite Epoxy Resins. *Front. Catal.* **2022**, *2*, 883263. [CrossRef]
- Shen, M.; Cao, H.; Robertson, M.L. Hydrolysis and Solvolysis as Benign Routes for the End-of-Life Management of Thermoset Polymer Waste. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2020**, *11*, 183–201. [CrossRef] [PubMed]
- Mattsson, C.; André, A.; Juntikka, M.; Tränkle, T.; Sott, R. Chemical Recycling of End-of-Life Wind Turbine Blades by Solvolysis/HTL. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *942*, 012013. [CrossRef]
- Samanta, S.; Kim, S.; Saito, T.; Sokolov, A.P. Polymers with Dynamic Bonds: Adaptive Functional Materials for a Sustainable Future. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 9389–9401. [CrossRef] [PubMed]
- Post, W.; Susa, A.; Blaauw, R.; Molenveld, K.; Knoop, R.J.I. A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications. *Polym. Rev.* **2020**, *60*, 359–388. [CrossRef]
- Lazăr, S.; Dobrotă, D.; Breaz, R.-E.; Racz, S.-G. Eco-Design of Polymer Matrix Composite Parts: A Review. *Polymers* **2023**, *15*, 3634. [CrossRef] [PubMed]
- Di Mauro, C.; Genua, A.; Mija, A. Fully Bio-Based Reprocessable Thermosetting Resins Based on Epoxidized Vegetable Oils Cured with Itaconic Acid. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *185*, 115116. [CrossRef]
- Genua, A.; Montes, S.; Azcune, I.; Rekondo, A.; Malburet, S.; Daydé-Cazals, B.; Graillot, A. Build-To-Specification Vanillin and Phloroglucinol Derived Biobased Epoxy-Amine Vitrimers. *Polymers* **2020**, *12*, 2645. [CrossRef] [PubMed]

29. Gamardella, F.; Guerrero, F.; De la Flor, S.; Ramis, X.; Serra, A. A New Class of Vitrimers Based on Aliphatic Poly(Thiourethane) Networks with Shape Memory and Permanent Shape Reconfiguration. *Eur. Polym. J.* **2020**, *122*, 109361. [\[CrossRef\]](#)
30. Krishnakumar, B.; Sanka, R.V.S.P.; Binder, W.H.; Parthasarathy, V.; Rana, S.; Karak, N. Vitrimers: Associative Dynamic Covalent Adaptive Networks in Thermoset Polymers. *Chem. Eng. J.* **2020**, *385*, 123820. [\[CrossRef\]](#)
31. Chakma, P.; Morley, C.N.; Sparks, J.L.; Konkolewicz, D. Exploring How Vitrimer-like Properties Can Be Achieved from Dissociative Exchange in Anilinium Salts. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1233–1244. [\[CrossRef\]](#)
32. Rusayyis, M.A.B.; Torkelson, J.M. Reprocessable Covalent Adaptable Networks with Excellent Elevated-Temperature Creep Resistance: Facilitation by Dynamic, Dissociative Bis(Hindered Amino) Disulfide Bonds. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 2760–2771. [\[CrossRef\]](#)
33. Manarin, E.; Da Via, F.; Rigatelli, B.; Turri, S.; Griffini, G. Bio-Based Vitrimers from 2,5-Furandicarboxylic Acid as Repairable, Reusable, and Recyclable Epoxy Systems. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 828–838. [\[CrossRef\]](#)
34. Van Aart, J.; Den Doelder, J.; Heuts, J.P.A. Reprocessing polyurethane foam using dynamic covalent chemistry in extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2023**, *141*, e54941. [\[CrossRef\]](#)
35. Xu, X.; Ma, S.; Wang, S.; Wang, B.; Feng, H.; Li, P.; Liu, Y.; Yu, Z.; Zhu, J. Fast-Reprocessing, Postadjustable, Self-Healing Covalent Adaptable Networks with Schiff Base and Diels–Alder Adduct. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43*, 2100777. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. Quiles-Díaz, S.; Seyler, H.; Ellis, G.J.; Shuttleworth, P.S.; Flores, A.; Gómez-Fatou, M.A.; Salavagione, H.J. Designing New Sustainable Polyurethane Adhesives: Influence of the Nature and Content of Diels–Alder Adducts on Their Thermoreversible Behavior. *Polymers* **2022**, *14*, 3402. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
37. Memon, H.; Wei, Y.; Zhang, L.; Jiang, H.Q.; Liu, W. An Imine-Containing Epoxy Vitrimer with Versatile Recyclability and Its Application in Fully Recyclable Carbon Fiber Reinforced Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *199*, 108314. [\[CrossRef\]](#)
38. Nie, Y.; Li, M.; Li, S.; Lin, M.; Yao, N.; Deng, T.; Feng, X.; Yang, X.; Ding, H.; Xu, L. Design, Fabrication and Characterization of Dynamic Covalent Polymer Networks Containing Reversible Diels–Alder Adducts Derived from Vegetable Oil and Furfural. *Polym. Test.* **2023**, *127*, 108196. [\[CrossRef\]](#)
39. Rulev, A.Y. Aza-Michael Reaction: A Decade Later—Is the Research Over? *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202300451. [\[CrossRef\]](#)
40. Strachota, B.; Hodan, J.; Dybal, J.; Matejka, L. Self-Healing Epoxy and Reversible Diels–Alder Based Interpenetrating Networks. *Macromol. Mater. Eng.* **2021**, *306*, 2000474. [\[CrossRef\]](#)
41. Colledani, M.; Turri, S.; Diani, M.; Mathes, V. Introduction, Context, and Motivations of a Circular Economy for Composite Materials. In *Systemic Circular Economy Solutions for Fiber Reinforced Composites*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2022; pp. 1–15. [\[CrossRef\]](#)
42. ISO 3001; Plastics. Epoxy Compounds. Determination of Epoxy Equivalent. ISO: Geneva, Switzerland, 1999.
43. ISO 1877-2; Products and Systems for the Protection and Repair of Concrete Structures. Test Methods. Reactive Functions Related to Epoxy Resins. Part 2: Determination of Amine Functions Using the Total Basicity Number. ISO: Geneva, Switzerland, 2000.
44. Nikolic, G.; Zlatkovic, S.; Cakic, M.; Cakic, S.; Lacnjevac, C.; Rajic, Z. Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors* **2010**, *10*, 684–696. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
45. Maity, P.; Kasisomayajula, S.V.; Parameswaran, V.; Basu, S.; Gupta, N. Improvement in surface degradation properties of polymer composites due to pre-processed nanometric alumina fillers. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2008**, *15*, 63–72. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

3.1.3 RESUMEN PUBLICACIONES E INDICADORES DE CALIDAD

A continuación, se resumen la información referente a los artículos publicados y los indicadores de impacto de las revistas:

ARTÍCULO & DOI	REVISTA	CUARTIL
Bio-binders for the improvement of the performance of natural fibers as reinforcements in composites to increase the sustainability in the transport sector doi.org/10.3390/polym13010079	Mechanics of advanced materials and structures	Impact Factor: 3.338 (2021); Q2 (MATERIALS SCIENCE, CHARACTERIZATION & TESTING) Cited by 8 (Scopus)
Sustainable Composites from Nature to Construction: Hemp and Linseed Reinforced Biocomposites Based on Bio-Based Epoxy Resins doi.org/10.3390/polym11060945	Materials	Impact Factor: 3.4 (2022); Q3 (MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY) Cited by 5 (Scopus)
Use of covalent dynamic networks as binders on epoxy-based carbon fiber composites: Effect on properties, processing, and recyclability doi:10.1002/pc.27636	Polymer Composites	Impact Factor: 5.2 (2022); Q1 (MATERIALS SCIENCE, COMPOSITES) Cited by 2 (Scopus)
Strategies towards Fully Recyclable Commercial Epoxy Resins: Diels–Alder Structures in Sustainable Composites doi: 10.3390/polym16081024	Polymers	Impact Factor: 5.0 (2022); Q1 (MATERIALS SCIENCE, POLYMERS AND PLASTICS) Cited by 0 (Scopus)

3.2 OTROS TRABAJOS DE INTERÉS

Además de la publicación de los diferentes artículos que conforman la tesis doctoral, durante este periodo de tiempo. El doctorando, ha realizado otras actividades relacionadas con el campo de los materiales compuestos y polímeros avanzados e innovadores gracias a su implicación a tiempo parcial en Aitiip centro tecnológico.

3.2.1 POSTERS Y CONFERENCIAS

El doctorando reconoce la publicación de un póster en el congreso internacional Biopol 2019, con resultados de la línea del uso de huminas como material de interfase en materiales compuestos no tejidos.



Figura 27. Poster presentado en el congreso BIOPOL2019

3.2.2 OTROS ARTÍCULOS

Publicación de otros artículos científico-técnicos relacionados con polímeros y materiales compuestos durante el periodo de realización de la tesis:

1. Javier Benito, Julio Vidal, Javier Sánchez-Laínez, Beatriz Zornoza, Carlos Téllez, Santiago Martín, Kadhum J. Msayib, Bibiana Comesaña-Gándara, Neil B. McKeown, Joaquín Coronas, Ignacio Gascón, The fabrication of ultrathin films and their gas separation performance from polymers of intrinsic microporosity with two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) chain conformations, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 536, 2019, Pages 474-482, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.075>.
2. G. Quiles, L.; Vidal, J.; Luzi, F.; Dominici, F.; Fernández Cuello, Á.; Castell, P. (2021). Color Fixation Strategies on Sustainable Poly-Butylene Succinate Using Biobased Itaconic Acid. *Polymers*, 13, 79.
3. González Niño, C.; Vidal, J.; Del Cerro, M.; Royo-Pascual, L.; Murillo-Ciordia, G.; Castell, P. Effect of Gamma Radiation on the Processability of New and Recycled PA-6 Polymers. *Polymers* 2023, 15, 613. <https://doi.org/10.3390/polym15030613>
4. J. Vidal, P. Castell, A. Marqués and J. Dieste, Effect of the Surface treatments on the interphase during the injection moulding process with PAEK with carbon fibre, *Materiales Compuestos* (Online first). URL https://www.scipedia.com/public/Vidal_et_al_2023a
5. Maddalen Ayala, Øystein Arlov, Katharina Nøkling-Eide, Maren Sæther, Camilla Dore, Julio Vidal, Qi Zhou, Shennan Wang, Leszek Michalak, Adriana Kyvik, Bettany Jolain, Lilas Aubel, Synnøve Strand Jacobsen, Massimo Pizzol, A supply-chain perspective on producing and upscaling bioplastic from cultivated brown seaweed, *Journal of Cleaner Production*, Volume 444, 2024, 141248, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141248>.

Estos artículos surgen como colaboraciones realizadas en el campo de los polímeros durante el máster y su posterior publicación durante la ejecución de la tesis, así como con colaboraciones en otras tesis doctorales y proyectos como INN-PAEK, PlastiSea y PolynSpire (Ver siguiente apartado para más detalles de los proyectos).

3.2.3 PROYECTOS DE I+D+i

En el marco de investigación de la tesis (periodo 2018-2024), Julio Vidal ha colaborado en el desarrollo y presentación de proyectos a distintos programas de ámbito regional, nacional y europeo con el fin de conseguir financiación que pueda afianzar y transferir los resultados de la tesis, así como avanzar en otras líneas de interés para la empresa centradas en el desarrollo de materiales compuestos, sus tecnologías de procesado, nuevas aplicaciones y productos. De este modo el doctorando ha participado en la búsqueda activa de fuentes de financiación de las líneas de I+D+i del Centro Tecnológico Aitiip así como de las diferentes spin off de la entidad. En este sentido el doctorando ha estado involucrado en la creación de relaciones nacionales e internacionales con otros centros de investigación y empresas.

A nivel regional ha participado en convocatorias como InnovAragón & PAIP; a nivel nacional en Cervera, Transmisiones y Misiones; y finalmente a nivel europeo en diferentes programas como H2020-BBI y posterior Horizon Europe-CBE; H2020-SC2; H2020-Spire; Life; Eurostars, H2020-Clean Sky y posterior Horizon Europe-Clean Aviation. Además de la participación en diversas convocatorias de concurrencia competitiva el doctorando ha participado en la apertura de nuevas líneas de negocio con socios europeos e internacionales (Korea del sur).

A continuación, se listan algunos de los proyectos más relevantes, incluyendo la principal actividad de I+D desarrollada por Aitiip y sus spin-offs y dirigida por el doctorando, que son indicador directo del éxito y trabajo del desarrollo de la tesis en la empresa y que han servido para realizar transferencia tecnológica y realimentar y abrir nuevas líneas de investigación:

PROYECTO: Código GA & ACTIVIDAD
<u>RECYSITE: LIFE15 ENV/BE/000204</u> El Proyecto RECYSITE ha sido uno de los proyectos clave para la realización de la tesis, siendo los dos primeros artículos parte del mismo.



Figura 28. De izquierda a derecha. Placa para transporte, logo del proyecto, placa grande y pequeña para construcción

El objetivo del proyecto RECYSITE es el uso de y validación de materiales compuestos de fibra natural no tejida en los sectores de la construcción y del transporte.

En este sentido, el centro tecnológico Aitiip y el doctorando colaboraron con diferentes entidades para la realización del mismo. Centrando sus esfuerzos en la caracterización de los materiales y en la fabricación de los materiales compuestos.

VIBES: H2020- BBI- 101023190

VIBES, es un proyecto que está actualmente en marcha y que trata de dar solución a los problemas de ecodiseño de los materiales termoestables. Para ello se están diseñando y preparando redes covalentes dinámicas, fibras de carbono provenientes de la lignina y resinas epoxi, poliéster y vinyl éster provenientes de fuentes vegetales. Así como la combinación de los diferentes componentes para dar lugar a materiales compuestos con origen vegetal que puedan ser reconformados y reciclados de manera eficiente mediante estímulos externos o mediante solvólisis.



Figura 29. Logo del proyecto

En el marco del proyecto el doctorando está realizando la función de coordinador técnico. Lo que implica conocimiento de sus propios desarrollos, así como la necesidad de formarse de manera continua con la ejecución del proyecto.

ECOXY: H2020- BBI- 744311

El proyecto ECOXY es un proyecto enfocado a la preparación de resinas epoxi de origen biológico y su combinación con fibras naturales y de PLA, para fabricar mediante RTM y pultrusión para el sector de la automoción y de la construcción respectivamente.

En el marco de este proyecto Aitiip y el doctorando trabajaron en la demostración a escala semi industrial de las capacidades de reparación, Re procesabilidad y reciclabilidad, del materiales compuestos. Además, de la encapsulación de resina epoxi y endurecedor en capsulas de urea formaldehido para otorgar a la pieza cualidades de auto reparación mediante la liberación y rotura de las mismas al romperse las fibras de PLA.

Las cualidades de reparación, reprocesabilidad y reciclabilidad de la resina, son otorgadas debido a la sustitución de un endurecedor estándar por un endurecedor vitrímérico. Siendo esta la primera interacción del doctorando con estas moléculas y mecanismos.



Figura 30. Demostradores de fibra de lino y fibras de PLA del respaldo de los asientos traseros de un Lancia Ypsilon, logo del proyecto.

POLYNSPIRE: H2020-SPIRE-820665

El objetivo del proyecto PolynSPIRE es la generación de sistemas de reciclado químico y mecánico para así mejorar las propiedades de los materiales. En el caso de Aitiip, liderado y representado por el doctorando, las actividades a realizar se basan en la recuperación de las propiedades de la PA6 mediante el uso de irradiaciones de alta energía, como son los rayos gamma. En este sentido el doctorando, demostró dentro del marco del proyecto la capacidad de los mismos de recuperar las propiedades, gracias al entrecruzamiento generado entre las diferentes cadenas poliméricas.

Con esta metodología y el uso de vitrímeros en PU, tarea que se englobaba, dentro de las actividades a cargo del doctorando. Fue posible cumplir con el objetivo de la actividad y del proyecto. El cual consistía en el reciclaje de PA y PU por métodos químicos (solvólisis) o mecano-químicos (Generación de entrecruzamiento) o en su reúso como fuente de carbono en la industria del acero.



Figura 31. De izquierda a derecha. Pellets de PA-6 irradiados (100 KGy, 300 KGy y 500 KGy), logo del proyecto, probetas de tracción y flexión irradiadas a 300 KGy.

PLASTISEA: ERA-NET Cofund-2018 Joint Call- Unlocking the Potential of Aquatic Bioresources

En el proyecto PLASTISEA, el doctorando ha estado trabajando conjuntamente con diferentes socios europeos para la demostración y fabricación de un film proveniente de polímeros naturales extraídos de algas, alginato. En este sentido Aitiip y el doctorando han trabajado y desarrollado una innovadora técnica de procesado de polímeros solubles para la fabricación en continuo de films.

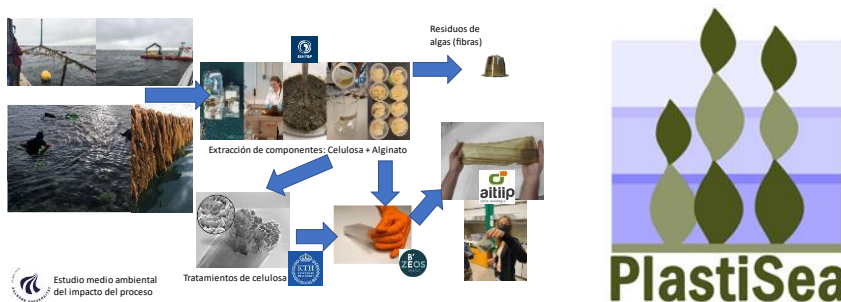


Figura 32. Esquema y logo del proyecto

BIO-UPTAKE: HE-CBE-101057049

Este proyecto se encuentra en estos momentos en marcha, habiendo empezado en diciembre del 2022. Hasta el momento el doctorando ha estado al cargo del

equipo de Aitiip. Él cual está fabricando y caracterizando diferentes materiales grados de PA de origen vegetal como son la PA10 y la PA11, cargados con fibras de carbono o madera. El objetivo de este proyecto es ser capaz de demostrar la viabilidad de fabricar materiales de origen bio que den solución a estructuras/componentes en diferentes sectores como son las ortopedias, baños de obra y las tapas de contenedor



Figura 33. Logo del proyecto.

CUBIC: HE-CBE- 101111996

En el caso del proyecto CUBIC, que empezó en septiembre del 2023. El doctorando está y estará involucrado en la ejecución técnica del mismo así como en su coordinación técnica.

Y en la demostración de la fabricación de asientos de coche mediante métodos de T-RTM y la fabricación de bombonas de H₂. Las cuales van a ser desarrolladas con PA biobasadas y reforzadas por fibras de carbono de origen lignina y una resina epoxi biobasada curada mediante el uso de vitrimeros que permitan su posterior reciclado.



Figura 34. Logo del proyecto.

INN-PAEK: H2020 – CS2- 101007865

El proyecto INN-PAEK esta enfocado al rediseño de una turbina de refrigeración de aire del avión, para que se pueda sustituir el metal de la misma por un material termoplástico y que la turbina sea fabricada en un proceso de inyección sin la necesidad de procesos posteriores.



Figura 35. De izquierda a derecha. Piezas realizadas mediante inyección de PEAK reciclado, logo del proyecto, Clip desarrollado por el proyecto.

Aitiip como unico socio del proyecto ha estado involucrado en todos los pasos y el doctorando como coordinador tecnico y administrativo del proyecto se ha involucrado en todos los pasos del proyecto, desde la parte financiera a la comunicación pasando por el desarrollo del material y sus especificaciones.

ECOCLIP: H2020 – CS2- 886810

Al igual que el proyecto INN-PAEK, ECOCLIP es un proyecto del programa Clean Sky 2 en el que se busca la sustitución de ciertas piezas metálicas por piezas plásticas que tengan las mismas dimensiones y puedan cumplir con los mismos requerimientos que las partes metálicas actualmente utilizadas. El doctorando ha participado en este proyecto como representante de Aitiip y al cargo del rediseño de las piezas, así como de la manufactura y caracterización de las mismas.

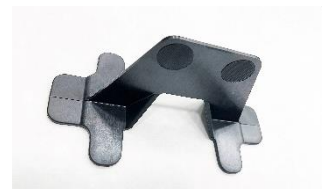


Figura 36. De izquierda a derecha. Piezas realizadas mediante inyección de PEAK reciclado, logo del proyecto, Clip desarrollado por el proyecto.

Además, el proyecto ECOCLIP, utiliza como fuente de material, unos materiales reciclados, haciendo que el control de los parámetros sea más importante para así tener un material con la cantidad de fibra y de la longitud de la misma adecuada para cumplir todos los requerimientos necesarios.

CIRCPACK: H2020 – SPIRE- 730423

Durante la ejecución del proyecto CIRC-PACK, que busca la integración de diferentes soluciones para dar lugar a una economía circular. El doctorando estuvo involucrado en tareas diversas, llegando a liderar algunas de ellas. No obstante, el foco de sus actividades de centro en la fabricación de demostradores de envases, usando materiales desarrollados en el proyecto. Así como en la generación de un sistema de reciclado que permitiera predecir las propiedades de los materiales reciclados y su modificación en línea.



Figura 37. Logo del proyecto y bandeja de material bio basado desarrollado en el proyecto.

PLASTISEA: ERA-NET Cofund-2018 Joint Call- Unlocking the Potential of Aquatic Bioresources

En el proyecto PLASTISEA, el doctorando ha estado trabajando conjuntamente con diferentes socios europeos para la demostración y fabricación de un film proveniente de polímeros naturales extraídos de algas, alginato. En este sentido Aitiip y el doctorando han trabajado y desarrollado una innovadora técnica de procesado de polímeros solubles para la fabricación en continuo de films.



Figura 38. Esquema y logo del proyecto

Otros proyectos en los que se han realizado actividades de manera transversal o se ha colaborado en actividades puntuales del proyecto son: HELACS, REDOL, EOLO, IPPT-TWIN, BIZENTE, SEAWEEDEPACK, MANDALA, HYPERBIOCOAT, CITRUSPACK, CEPLAFIB.

4. Capítulo 4. Conclusiones y aportaciones originales

Resumen: En este último capítulo del trabajo de investigación realizado dentro del marco de la tesis doctoral del doctorando Julio Vidal, se resumen las conclusiones de todos los trabajos realizados, así como las principales claves obtenidas para poder llevar los materiales compuestos hacia una económica sostenible que reduzca su impacto medio ambiental mediante cada una de las estrategias seleccionadas. Demostrando y cerrando la investigación con la idea de que aunque los materiales compuestos tienen un gran trabajo por delante, su potencial y capacidad para adaptarse e incorporar nuevas funcionalidades hace de ellos unos materiales muy prometedores. No obstante, también es necesario ser consciente de las limitaciones y velocidades a las que se pueden adaptar los cambios al sector de los materiales compuestos y a sus aplicaciones finales. En este sentido la homologación de materiales complica la incorporación inmediata de materiales sostenibles y reciclables. Es por ese motivo que desarrollos con materiales comerciales y componentes de fuentes renovables a escala industrial se convierten en puntos clave para el futuro de los materiales compuestos y su capacidad competitiva en una sociedad cada vez más mentalizada de su huella ambiental y del impacto que sus actividades tienen en el entorno.

Por último, dentro de este capítulo se han incluido diferentes potenciales trabajos a realizar en relación con cada uno de los estudios descritos. Estas investigaciones planteadas por el doctorando y algunas de ellas ya vinculadas a su actividad laboral, permitirán que los trabajos enmarcados en la tesis doctoral vayan más allá e impacten en el día a día de las industrias vinculadas a los materiales compuestos.

4.1 CONCLUSIONES

Los materiales compuestos son alternativas a los materiales metálicos, con un gran potencial. Gracias a sus altas prestaciones mecánicas y su bajo peso, se han y se siguen imponiendo a los materiales metálicos en aquellas funcionalidades relacionadas con el transporte o en aquellas en las que hay grandes dificultades de movimiento. Su bajo peso los hace altamente competitivos durante el proceso de ensamblado, así como durante la utilización de las piezas finales. Además, los materiales compuestos gracias a su capacidad de combinar propiedades de diferentes componentes pueden llegar a estar específicamente preparados para ciertas aplicaciones o situaciones en las que es necesario unas funcionalidades específicas.

Para poder dar lugar a este tipo de materiales es necesaria la combinación de una gran cantidad de compuestos complejos. Que terminan dando lugar a materiales de altas prestaciones capaces de cumplir requerimientos en entornos de alta demanda, como pueden ser el marítimo (corrosión), industria química, aeroespacial, eólica, trenes....

Por contra, esta capacidad de los materiales compuestos para dar lugar a estructuras altamente estables, está ahora bajo la mirada de una gran cantidad de industrias, por la dificultad de proceder con el reciclado y revalorización de los mismos. Es por este motivo que los materiales compuestos necesitan dar un paso más en su evolución, implicando en su cadena de valor no solo las funcionalidades si no también el origen y el fin de vida de cada uno de los componentes utilizados.

En las investigaciones centradas en el marco de la tesis, se han estudiado diferentes posibilidades de adaptación de estos materiales compuestos comerciales a un origen sostenible y a un fin de vida controlado que permita revalorizar los materiales compuestos. Demostrando de esta manera la capacidad de las matrices biobasadas y refuerzos naturales a dar lugar a productos concretos, sin grandes cambios en los procesos de fabricación. Además, se ha demostrado como mediante el estudio químico de las estructuras moleculares presentes en un material compuesto, es posible mediante la aplicación de estructuras complejas adaptar la

formulación de la resina a la sustitución de refuerzos de vidrio por refuerzos naturales como puede ser la fibra de lino. La cual se puede introducir en estructuras actuales, mediante la introducción de estructuras complejas como las huminas que permitan mejorar la interacción entre las resinas epoxi comerciales y las estructuras naturales presentes en el lino.

Con estas dos demostraciones, se ha demostrado cómo mediante la generación de una nueva generación de transición, es posible sacar del sector investigación a los materiales biobasados en el campo de los materiales compuestos que permita su desarrollo y homologación.

Además, en el marco de la tesis, se ha trabajado la sostenibilidad de estos materiales compuestos comerciales. A través de la adaptación de sus estructuras químicas para permitir su reciclabilidad. Nuevamente, esta ruta nos ha llevado al conocimiento de la estructura química básica del material compuesto y como a través de su modificación es posible adaptar los materiales para ampliar la gama de capacidades presentes en los mismos, en concreto su reciclabilidad, a través de la introducción de químicas dinámicas. Como se ha visto en las investigaciones realizadas estas químicas dinámicas deben ser no solo químicamente compatibles con las estructuras del material compuesto (Resina, endurecedor y fibra) sino que además deben tener similitudes en temas como su reactividad o su reacción a la temperatura. De otra manera estas estructuras en lugar de asegurar un fin de vida controlado, afectan a las propiedades del material dando lugar a cambios significativos en el mismo.

Pese a que su comportamiento, sea el esperado y su reacción dinámica se produzca en el momento correcto, es necesario tener en cuenta la naturaleza, la reactividad, el entrecruzamiento y las propiedades de las resinas a modificar. Dado que van a ser estas características de la resina las que permitan una correcta incorporación de las moléculas dinámicas en la estructura y favorezcan su posterior funcionamiento y dinamismo en el material compuesto final.

De esta forma las investigaciones realizadas dentro del marco de la tesis han sido un éxito en la sustitución de los componentes estándar por otros biobasados, así

como en la adaptación y utilización de otros componentes biobasados para asegurar el funcionamiento y las propiedades finales de los materiales compuestos. Respecto a la reciclabilidad de los materiales compuestos, la investigación realizada sirve como pilar y primer punto de apoyo para la generación de unas resinas comerciales rápidamente adaptables al mercado y con capacidad de tener un fin de vida controlado.

4.2 APORTACIONES ORIGINALES / INNOVACIONES TÉCNICO-CIENTÍFICAS

La tesis del doctorando Julio Vidal, se ha centrado en la identificación de las herramientas necesarias para dar lugar a materiales compuestos sostenibles, así como en el desarrollo y demostración de algunas de ellas. De esta manera el doctorando, ha trabajado en el desarrollo de los dos pilares fundamentales para alcanzar la sostenibilidad, la incorporación y validación de componentes de origen vegetal y las estrategias de reciclado.

Por un lado, la aplicación de bioresinas, fibras vegetales y el uso de subproductos provenientes de procesos de biorefinerías, para dar lugar a un novedoso material compuesto competitivo que cumple con características fundamentales para algunos sectores industriales. De esta manera el doctorando ha trabajado en la adaptación del proceso de infusión, caracterización del material compuesto y validación del material y del proceso, para poder terminar produciendo piezas de gran tamaño.

Por otro lado, el doctorando ha trabajado en las estrategias de fin de vida de los materiales compuestos. Centrando en este campo sus esfuerzos en las estrategias de ecodiseño. El ecodiseño implica la modificación del material compuesto para la facilitación de los procesos de reciclaje, separación y reparación, dicho de otras palabras, para permitir alargar la vida útil de los componentes utilizados. En este campo, el doctorando ha trabajado en la modificación de estructuras de Diels-Alder para su incorporación en resinas epoxi. Estas moléculas específicamente sintetizadas han sido validadas e implementadas en dos situaciones diferentes, por un lado, el doctorando ha demostrado la capacidad de anclarlas a la fibra y utilizar las mismas como punto de unión entre las resinas y las fibras, mientras que también se ha estudiado el impacto que la adicción de estas moléculas causa en la matriz polimérica, así como en su capacidad de dar lugar a una red termoestable deformable. Todo esto partiendo de moléculas de origen biobasado que puedan ayudar a aumentar la sostenibilidad del material compuesto finalmente generado.

4.3 LINEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

Gracias a la realización de un doctorado industrial, el doctorando tiene la posibilidad de seguir trabajando en las líneas de investigación arrancadas dentro del propio centro tecnológico.

En este sentido cabe destacar la continuidad de las diferentes líneas de desarrollo de materiales planteadas por el doctorando por separado. Así como las posibles convergencias entre las mismas.

- 1- Uso de las huminas como elemento de alta viscosidad para la fabricación de piezas por impresión 3D. Vinculado con el artículo I
- 2- Desarrollo de fuentes renovables basadas en lignina como componente funcional de nuevas resinas termoestables, tanto de carácter epoxi, como de otras naturalezas. Vinculado con los artículos I y II
- 3- Modificación del aducto Diels-Alder para evaluar su potencial como ligante entre la resina y refuerzo de fibras naturales, así como optimizar la concentración del mismo para mejorar su funcionalidad. Vinculado con el artículo III
- 4- Modificación de las estructuras termoestables para la incorporación de estructuras químicas dinámicas. Permitiendo de este modo estudiar y mejorar la reciclabilidad de las resinas finales. Vinculado al artículo IV
- 5- Estudio de la capacidad de mejorar la reciclabilidad de los materiales termoestables por estrategias químicas, mediante la modificación del entrecruzamiento. Vinculado al artículo IV
- 6- Generación de nuevas estructuras mediante el uso de química computacional, basadas en equilibrios Diels-Alder, para su posterior incorporación en sistemas termoestables. Vinculado al artículo IV

5. Anexo: Justificación del compendio de publicaciones

FACTOR DE IMPACTO DE LAS REVISTAS Y ÁREAS TEMÁTICAS

A continuación, se listan las revistas en las que se ha publicado, así como su factor de impacto y el cuartil en el que se encuentran las mismas. Así como las áreas temáticas en las que se encuentra cada uno de ellos.

Artículo 1 → Impact Factor: 3.338 (2021); Q2; MATERIALS SCIENCE, CHARACTERIZATION & TESTING

Artículo 2 → Impact Factor: 3.4 (2022); Q3; MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

Artículo 3 → Impact Factor: 5.2 (2022); Q1; MATERIALS SCIENCE, COMPOSITES

Artículo 4 → Impact Factor: 5.0 (2022); Q1; MATERIALS SCIENCE, POLYMERS AND PLASTICS

Como se puede observar los diferentes artículos de la tesis están enmarcados en el área de ciencia de materiales.

JUSTIFICACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DEL DOCTORADO

Todos los artículos de la tesis doctoral se han realizado en el marco de diferentes proyectos Europeos y por lo tanto se han realizado en colaboración con diversos autores, algunos de ellos dentro de la propia entidad y otros fuera de la misma.

No obstante, el doctorando ha dirigido la investigación y la escritura en los 4 artículos científicos englobados dentro del marco de la tesis doctoral. En este sentido cabe destacar como el doctorando ha estado colaborando en el desarrollo y caracterización de los diferentes materiales. En los siguientes puntos es posible encontrar las contribuciones específicas realizadas por el doctorando.

Artículo 1 → En el primer artículo el doctorando estuvo en la fabricación de los materiales compuestos, así como en su caracterización mecánica y el análisis de los resultados. Cubriendo de esta forma las diferentes áreas del artículo. Para ello el doctorando recibió soporte de cada uno de los diferentes coautores en una o varias etapas de la investigación.

Contribución CRediT: Metodología, análisis, Investigación, Escritura-Original

Artículo 2 → Como se describe en el texto del artículo, en este caso el trabajo se ha distribuido entre todos los investigadores, siendo el doctorando el investigador principal del trabajo y estando presente en todas las fases del mismo. Destacando su participación en la fabricación de los materiales compuestos y su caracterización mecánica.

Contribución CRediT: Conceptualización, Metodología, análisis, Investigación, Escritura-Original, Escritura-revisión y edición, Visualización

Artículo 3 → En el caso del tercer artículo científico publicado en el marco de la tesis, el doctorando tomo especial liderazgo en el caso de las caracterizaciones de microscopia electrónica de barrido, así como en los análisis de espectroscopia Raman. No obstante, como investigador principal, estuvo presente en todos los diferentes estadios de la investigación y colaboro en el análisis de todas las

diferentes técnicas de caracterización, así como de los resultados obtenidos en cada una de ellas.

Contribución CRediT: Conceptualización, Metodología, análisis, Investigación, Escritura-Original, Escritura-revisión y edición, Visualización, Administración de proyecto

Artículo 4 → Finalmente, en la última publicación englobada dentro del marco de la tesis doctoral el doctorando ha tomado especial liderazgo en las técnicas de caracterización de espectroscopía infrarroja y en el análisis termogravimétrico. Pese al especial liderazgo en estas técnicas de caracterización, al igual que en las anteriores publicaciones, el doctorando ha liderado tanto la escritura del artículo como el análisis de resultados de las diferentes técnicas de caracterización y síntesis química.

Contribución CRediT: Conceptualización, Metodología, análisis, Investigación, Escritura-Original, Escritura-revisión y edición, Visualización, Administración de proyecto