

# ESTUDIO DEL RECICLADO TERMO-MECÁNICO DE RESINAS TERMOESTABLES CON ADUCTOS DIELS-ALDER

**B. Rico**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n. CP 28933 Móstoles, Madrid, [b.rico.2016@alumnos.urjc.es](mailto:b.rico.2016@alumnos.urjc.es)

**Resumen:** Los termoestables constituyen un grupo de materiales poliméricos en uso creciente dentro de numerosas industrias gracias a sus buenas propiedades mecánicas y durabilidad. Sin embargo, su difusión ha derivado en una problemática medioambiental asociada al fin del ciclo de vida de estas piezas, ya que hoy en día no pueden reciclarse a causa de la estructura molecular de los termoestables.

Debido a ello, en el presente trabajo se plantea un método alternativo basado en el reciclaje por vía termo-mecánica de resinas epoxi, aprovechando la incorporación de enlaces termorreversibles de tipo Diels-Alder a la red polimérica. El procedimiento propuesto consiste en una trituración del polímero posterior a su síntesis inicial, seguida de un tratamiento del polvo resultante mediante prensado en caliente, obteniéndose como resultado una serie de nuevos sólidos de naturaleza termoestable, logrado recuperar las propiedades del material original.

**Palabras clave:** Diels-Alder, polímero, prensa de platos calientes, Diels-Alder, Fururilamina, Bismaleimida.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los polímeros termoestables son ampliamente usados en la industria debido a sus propiedades mecánicas y resistencia térmica y química. Esto se debe a la densidad de entrecruzamiento que presentan estos materiales, mismo factor que dificulta la posibilidad de reprocesar o reciclarlos. Esto a su vez está relacionado con la imposibilidad de romper los enlaces de unión selectivamente sin afectar a la cadena principal. Como consecuencia, el fin de vida de un termoestable solo puede ser la eliminación, por ejemplo por incineración y, por lo tanto, emitiendo contaminantes al medioambiente.

Otro inconveniente de los termoestables es su dependencia del petróleo, principal fuente de materias primas de esta clase de productos químicos [1].

Estos factores, hacen que los polímeros termoestables no sean aptos a largo plazo como soluciones industriales sostenibles, no estando orientados ni su fin de vida útil ni su fuente de materia primas, con las mejores opciones dictadas en la Ley de residuos ni a cumplir los objetivos de los ODS o la Directiva.

Es por esto por lo que el reciclaje de materiales termoestables ha sido un campo de investigación, innovación y desarrollo, importante de cara a la sostenibilidad industrial, debido a la reducción del uso de materias primas y el impacto ecológico que traería consigo.

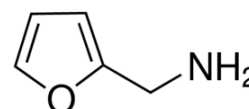
La principal dificultad es el desarrollo de un proceso eficiente para la recuperación de las materias primas sin perder las propiedades mecánicas durante el reciclado. Una posible solución es el uso de enlaces reversibles, ya que, al deshacer la red del polímero, el material podría recuperarse y reutilizarse, tanto en productos de valor como en aplicaciones similares.

Algunos de los estudios más populares bajo esta premisa se basan en el uso de polímeros termorreversibles, como los vitrímeros de puente disulfuro o las redes de tipo Diels-Alder [1].

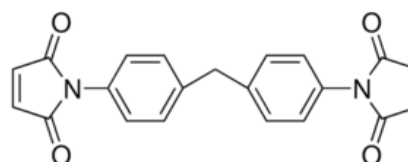
### 1.2. Proceso de Diels-Alder

Este concepto, un polímero termorreversible, consiste en una reacción de entrecruzamiento a temperatura relativamente baja (40-50°C) y una reacción de descomposición de la red a mayor temperatura (110-140°C), que puede ser preparado usando cicloadición Diels-Alder (en adelante DA) de un furano y una maleimida, dando una reacción inversa a través de una reacción retro Diels-Alder (en adelante rDA) [1].

A partir de los estudios llevados a cabo por el equipo de investigación, se van a usar para la producción del polímero termorreversible Fururilamina (en adelante FA), Figura 1, como furano y 1,1'-(Metilendi-4,1-fenilén) bismaleimida, también conocido como bismaleimida (en adelante BMI), Figura 2.



**Figura 1.** Estructura del furano FA



**Figura 2.** Estructura de la maleimida BMI

El material que se iba buscando en anteriores investigaciones, debía de cumplir 3 principios para poder ser fabricada:

1. Ser una resina de baja viscosidad antes del curado para poder fabricar material compuesto con esta.
2. Las reacciones durante el curado se deben dar en el orden correcto.
3. Las propiedades del material una vez curado han de ser adecuadas para la industria y las aplicaciones en las que se quiera sustituir por el material irreversible.

Para cumplir estos objetivos se excluye el uso de red 100% DA ya que es extremadamente frágil y no cumplía con el tercero de los principios, por lo que se estudian las propiedades de diferentes combinaciones entre red reversible y red irreversible con el objetivo de encontrar las propiedades más parecidas al material 100% irreversible, concluyendo en que el más apropiado era aquel con un 60% de red DA.

A su vez, se estudia la temperatura a la que debería darse la reacción, la cual viene delimitada por diferentes factores [2], obligando a que la temperatura de reacción se encuentre entre los 70°C y los 105°C; intentando desplazar a la máxima temperatura para que la reacción se vea favorecida, se selecciona una temperatura de 100°C para hacer el curado. Sin embargo, esta temperatura esta fuera del rango de la reacción DA, la cual se encuentra ente los 40 y 80°C [1].

Debido a la incompatibilidad entre temperaturas de las reacciones se propone un proceso de fabricación en dos etapas: una primera etapa en la que reaccionen el MXDA y la FA con la DGEBA pero ninguna reacción se vea favorecida con la BMI, la cual se realiza a 100°C durante 6 horas [2]; y una segunda etapa en la que se forme el enlace DA, donde la BMI reacciona y se enlaza con la FA que queda libre de la primera etapa, que se lleva a cabo a 60°C durante 12 horas, donde se da un polímero 100% entrecruzado con propiedades ligeramente superiores al polímero irreversible. Una vez que acaba su vida en servicio, se quiere volver a obtener un polímero cuyas propiedades sean iguales que las del polímero de partida, para ello se opta por uno de los métodos de reciclado más usado para los polímeros reversibles, el triturado [3]. Posteriormente se podría pensar que se procede de nuevo con la adición de calor para que se lleve a cabo la reacción de DA, pero sin la acción de presión los granos del polímero triturado no terminan de fusionarse, dando lugar a una red irregular y frágil.

Para solventar este problema se propone un reprocesado en dos etapas: en la primera se hará uso de una prensa de platos calientes, así pues, gracias a la doble acción de la presión otorgando una unión física entre granos, y la temperatura favoreciendo, primero el desenlace de la red (del prepolímero previamente fabricado para ello) y segundo la difusión entre granos; y una segunda etapa idéntica a la de fabricación para la reacción DA.

Es esta primera etapa la que será objeto de investigación de este estudio, buscando aquellos parámetros que den lugar a un polímero con propiedades parecidas al polímero sin reprocesar. [1].

## 2. OBJETIVO.

El objetivo principal de este trabajo es proponer una alternativa al problema industrial de reciclado o fin del ciclo de vida de las matrices epoxi. Para ello, es necesario estudiar la viabilidad técnica y el escalado industrial del reprocesado termo-mecánico de una resina termoestable con enlaces parcialmente reversibles.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El proceso de fabricación consta de dos partes, una primera del procesado del polímero de partida y posteriormente la segunda del reprocesado termo-mecánico.

Los materiales utilizados para la fabricación del polímero reversible fueron, la resina epoxi DGEBA junto con el agente de curado MXDA (m-xililendiamina), adicionando FA (furfurilamina) y BMI (bismaleimida), cuya composición final se basa en un 60% molar de red Diels-Alder y un 40% de red irreversible.

Para cada una de las muestras que se llevaron a cabo de reprocesado, se pesaron y trituraron 24 gramos del polímero obtenido en la descripción anterior, hasta convertirlo en polvo fino. Posteriormente se vertió en un molde rectangular de 48 cm<sup>2</sup> previamente preparado con un desmoldante, directamente en la prensa de platos calientes. En este caso se hizo uso de una prensa "Fontijne Presses" modelo "Labecon 300" donde se variaron los parámetros temperatura, tiempo y presión, objeto de esta investigación, buscando la combinación óptima para dar lugar a un polímero con propiedades parecidas a uno sin reprocesar.

Para ello se partió de las siguientes premisas, y es que la reacción rDA se da entre los 110 y los 150°C y entre los primeros 10 y 15 minutos [1], es decir, que no es hasta los 10 minutos que comienzan a descruzar las cadenas y a fluir con las más cercanas, permitiendo de nuevo la fusión entre granos. Una vez que todas las cadenas se han soltado, el tiempo restante del reprocesado servirá para dar lugar de nuevo al entrecruzamiento de todas las cadenas.

Las muestras que se reprocesaron, así como los valores de los parámetros variables de la prensa de platos calientes, son los indicados en la Tabla 1.

Por último, se hizo un ciclo de estufa a 60°C durante 12 horas para que la reacción DA sea dominante.

### 3.1. Técnicas de ensayo y caracterización

Las muestras reprocesadas una vez desmoldadas debieron ser procesadas para la obtención de probetas de ensayo normalizadas.

**Tabla 1.** Muestras reprocesadas y valores de parámetros.

MUESTRA NOMBRE	MUESTRA NÚMERO	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (bar)	TIEMPO (min)
B40PA -1	1	150	50	10
B40PA -2	2	150	50	20
B40PA -3	3	150	50	30
B40PA -4	4	130	50	20
B40PA -6	6	130	100	20
B40PA -7	7	130	100	30
B40PA -8	8	130	50	30
B40PA -9	9	150	100	20
B40PA -10	10	110	100	30
B40PA -11	11	150	50	40
B40PA -12	12	130	100	40
B40PA -13	13	110	200	40
B40PA -14	14	130	150	30
B40PA -15	15	150	100	30

Los ensayos de DMTA, flexión y DSC se realizaron para todas las muestras con el fin de identificar cuál de las combinaciones en la prensa de platos calientes era la óptima, una vez obtenido este resultado se volvió a fabricar una nueva muestra del óptimo y se mecanizó, para realizar los ensayos de dureza y espectrometría infrarroja.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las variables que se van a estudiar corresponden con aquellos parámetros que pueden ser seleccionados y modificados por el usuario de la prensa de platos calientes y que pueden provocar en el resultado final de la muestra cambios en su comportamiento durante su uso.

Según los parámetros seleccionados como punto de partida, ya comentados, se van analizando las muestras y se seleccionan los siguientes conjuntos de parámetros que pueden ser exitosos:

- Lote 1: para estudiar la influencia del tiempo. Para ello se toman variables fijas, temperatura y presión y se varía el tiempo de 10 a 40 minutos.
- Lote 2: para estudiar la influencia de la temperatura, se mantienen fijas las variables presión y tiempo y se modifica la temperatura de 110 a 150°C.
- Lote 3: para estudiar la influencia de la presión se mantienen fijas, la temperatura y el tiempo y se varía la presión entre 50 y 150 bar.

Del estudio de cada uno de los lotes se obtienen las siguientes conclusiones: el tiempo óptimo se encuentra a los 30 minutos, otorgando tiempo suficiente a la muestra para que el proceso de difusión se complete, pero no excesivamente ya que provocar la degradación de la muestra; a presión constante de 100 bares, las mejores propiedades se encuentran a temperaturas más altas, obteniéndose un primer óptimo de operación a la temperatura de 150°C aplicada durante 30 minutos; y a temperatura constante las propiedades óptimas se hayan a presiones más altas, encontrando un segundo óptimo de operación a una presión 150 bares combinada con una temperatura de 130°C durante 30 minutos.

Seleccionando las muestras que mejores propiedades han presentado, según el estudio de la influencia de los parámetros de reprocesado, en cada uno de los lotes estudiados se obtienen las comparaciones de propiedades mostradas en la Tabla 2 y en la Tabla 3.

**Tabla 2.** Parámetros óptimos de cada variable comparada (I)

NOMBRE	VALORES PARÁMETROS	E' [MPa] (T amb)	Tg [°C]
B40PA -3	150 °c - 50 bar - 30 min	3626 ± 368	101,11 ± 0,11
B40PA -14	130 °C - 150 bar - 30 min	3325 ± 13	103,11 ± 0,08
B40PA -15	150 °C - 100 bar - 30 min	3532 ± 17	104,99 ± 0,26

**Tabla 3.** Parámetros óptimos de cada variable comparada (II)

NOMBRE	RESISTENCIA [MPa]	RIGIDEZ [MPa]	DEFORMACIÓN [%]
B40PA -3	72,6 ± 5,7	4409 ± 39	2,30 ± 0,10
B40PA -14	82,9 ± 8,1	4639 ± 496	2,60 ± 0,10
B40PA -15	80,5 ± 14,0	4498 ± 71	2,80 ± 0,50

Como se puede comprobar, las tres muestras están muy igualadas respecto a los valores de los ensayos de DMTA y flexión.

Según el módulo de almacenamiento, la mejor respuesta es a 150°C y 50 bar, muestra B40PA-3, la temperatura de transición vítrea máxima la presenta la muestra a 150°C y 100 bar, B40PA-15, mientras que las mejores propiedades a flexión corresponden a la muestra a 130°C y 150 bar, B40PA-14, todas ellas a 30 minutos.

Puesto que la muestra a B40PA-3 presenta los menores valores en tres de las cuatro propiedades, se seleccionan las otras dos muestras como óptimas, ya que el resto de los valores son muy parecidos en ambas muestras. Esta situación se debe a que la combinación de temperatura y presión al reprocesar proporciona al material propiedades muy parecidas en ambos casos.

Es para estos dos materiales óptimos que se han llevado a cabo los ensayos de dureza y espectroscopía infrarroja sin obtener diferencias significativas, ni entre ellas, ni respecto a la muestra sin reprocesar, por lo que no son determinantes para seleccionar un único óptimo.

##### 4.1. Estudio de ciclos de reprocesado

Para optimizar la combinación de variables de reprocesado óptimas se ha realizado un estudio de ciclos consecutivos de reprocesado, es decir, una vez obtenida la muestra reprocesada se ha vuelto a hacer polvo en el molinillo y se ha vuelto a reprocesar en la prensa de platos calientes con los mismos parámetros que la primera vez. Estos parámetros son los de las dos muestras escogidas como óptimas, la muestra a 130°C, 150 bar y 30 min, B40PA-14, y la muestra a 150°C, 100 bar y 30 min, B40PA-15, y su posterior etapa para generar el aducto Diels-Alder.

Ambas muestras reprocesadas 3 veces muestran mejores valores en cuanto a transición vítrea que sus homólogos reprocesados una única vez por el post curado generado. Por otra parte, el módulo de almacenamiento es algo menor. Según los ensayos de flexión las muestras de 3 ciclos reprocesadas a 150°C, 100 bar, 30 min, B40PA15, muestran propiedades mucho menores que la muestra de un único reprocesado. Mientras, por otro lado, los 3 ciclos a 130°C, 150 bar, 30 min, B40PA14 tienen menor rigidez, pero mayor resistencia y casi iguales valores de deformación que para un único ciclo.

Con el objetivo de comprender mejor el tipo de fractura que ha sufrido cada uno de los materiales durante el ensayo de flexión, se ha procedido a estudiar la microestructura de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Así pues, se puede concluir que en líneas generales la muestra sometida 3 veces al mismo reprocesado, con las variables 130°C y 150 bar, presenta mejores propiedades que aquella a 150°C y 100 bar, ya que no presenta signos de degradación como esta última, además de tener propiedades muy parecidas a su homólogo de un único ciclo de reprocesado. Esto reduce la elección a un único óptimo de combinación de parámetros de reprocesado en la prensa de platos calientes: 130°C, 150 bar y 30 min.

Fuera de los objetivos iniciales, se realiza una investigación en cuanto a la viabilidad técnica de fabricar material compuesto con el proceso y el material reprocesado, y, por otro lado, se estudia la viabilidad técnica de fabricar el material ex situ, mezclando en la prensa de platos calientes un 30% de resina termoestable que sí encontramos en la industria actualmente y que es la causa inicial de este estudio, y un 60% de red 100% DA.

## 5. CONCLUSIONES.

La principal conclusión de este trabajo es que se ha cumplido el objetivo principal propuesto, encontrando una alternativa al problema industrial de reciclado de las matrices epoxi de los materiales compuestos, a través de una resina termorreversible y un reprocesado termo mecánico.

Las resinas con 60% de enlace DA son viables técnicamente y una vez reprocesadas mantienen las propiedades iniciales, obteniendo combinación de parámetros óptimos del reprocesado mediante prensa de platos calientes a 130°C, 150 bar y 30 min.

Fuera de los objetivos iniciales, además, se ha sometido al material a 3 ciclos de reprocesado bajo los parámetros óptimos conservando las propiedades mecánicas a flexión del material original y se ha demostrado la viabilidad de estudios futuros en líneas de fabricación de material compuesto con la técnica optimizada y la fabricación de material ex situ.

## 6. REFERENCIAS.

[1] M. Iqbal, R. A. Knigge, H. J. Heeres, A. A. Broekhuis, and F. Picchioni, "Diels-alder-crosslinked polymers derived from jatropha oil," *Polymers*, vol. 10, no. 10, 2018, doi: 10.3390/polym10101177.

[2] Q. Tian, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, "A thermally remendable epoxy resin," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 9, pp. 1289–1296, 2009, doi: 10.1039/b811938d.

[3] S. Utekar, S. v K, N. More, and A. Rao, "Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods," *Composites Part B: Engineering*, vol. 207, Elsevier Ltd, Feb. 15, 2021. doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108596.