

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología

Tesis Doctoral

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS ESTRUCTURALES SOSTENIBLES Y RECICLABLES

ALBERTO SANTIAGO BETHENCOURT

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

2024

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología

Tesis Doctoral

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS ESTRUCTURALES SOSTENIBLES Y RECICLABLES

ALBERTO SANTIAGO BETHENCOURT

Ingeniero Químico

Directores

Dr. Miguel Ángel López Manchado

Dra. Raquel Verdejo Márquez

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

A mi familia

You never really understand a person until you consider things from his point of view. . . until you climb into his skin and walk around in it.

To Kill A Mockingbird – Harper Lee

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, Dra. Raquel Verdejo Márquez y Dr. Miguel Ángel López Manchado. Gracias a Raquel por el apoyo continuo, el amplio conocimiento aportado y hacerme ver el lado bueno de esos “resultados fallidos”. También, por acordarte siempre de mi cumpleaños, incluso durante el último año en el que ya no estaba presente en el día al día del Instituto. Gracias a Miguel Ángel por transmitirme esa pasión por los Materiales Compuestos, enseñarme a darle siempre una “pensada de más” a las ideas e involucrarme activamente en las oportunidades que surgían, y que podían ser beneficiosas para mi futuro. Recuerdo ese primer contacto por e-mail, allá por 2019, ofreciéndome la oportunidad de realizar el Trabajo de Fin de Máster sobre Materiales Compuestos. Quién me iba a decir que empecé sin ningún conocimiento en la materia y que ahora ya puedo considerarme un “poquitín” experto en Materiales Compuestos. Gracias a los dos por darme esta oportunidad en la que he podido vivir de primera mano el reconfortante, aunque exigente, mundo de la investigación, por toda la confianza depositada en mi y, sobre todo, vuestra constante disposición a ayudarme en este reto.

A todos los miembros y compañeros del Grupo de Compuestos Poliméricos del ICTP con los que he compartido estos años: Marianella Hernández, Mario Hoyos, Saul Utrera, Pablo Roales, Reyes Verdugo, Ornella Ricciardi y Daniel García, porque sois parte de este trabajo. A Jordi Guadalupe, Javier Araujo y Juan Carlos Martínez, por las risas absurdas. A Sergio González y David Martín, por la ayuda en la preparación de los materiales. También agradecer a Francisco Javier Rivera, Javier Carretero y Suman Thakur, por todos vuestros consejos y comentarios constructivos.

Quisiera también dedicar un espacio a las tres personas que han hecho que este proceso sea realmente único: Said El Khezraji, Amparo Fernández y Mónica Peñas. A Said “Akhouya”, por la alegría que me has transmitido y mostrarme una cultura nueva que me apasiona. A Amparo “Risitas Malone”, por aparecer diariamente con una sonrisa y animarme en todo momento. A Mónica “Aprendiz de Laminados”, por todas las carcajadas contagiosas y ser mi compañera de Composites. Estoy muy contento de que nuestras Tesis Doctorales hayan convergido nuestros caminos y me siento orgulloso de ver cómo os habéis convertido en unos fantásticos Doctor y Doctoras. Muchas gracias, AMIGOS.

Agradecer a todos aquellos que han contribuido en esta Tesis. Al Servicio de Caracterización del ICTP: Carolina García, Isabel Muñoz, Pilar Posadas y Patricia Sampedro. Al servicio de Mantenimiento de Equipos, Infraestructura e Informática del ICTP: Alberto Hernando, Manuel Rus y Carlos Álvarez. Al Servicio de Gerencia y Administración del ICTP, especialmente a Conchi Martín y Roberto.

Gracias a los profesores del Máster de Alta Especialización en Plásticos y Cauchos del ICTP, en particular a Alberto Gallardo, Isabel Quijada, M^a Mar López, Alberto Fernández y Juan Valentín, que fueron una vía de conocimiento y motivación durante este desafío.

No querría olvidarme tampoco de aquellas personas que he conocido en mi nueva etapa laboral y que, de una forma u otra, han aportado a este proyecto. Al personal de Gaiker, concretamente a Koldo Gondra, Patricia Ares y Santiago Neira, por el amplio conocimiento aportado en SMC. Al equipo de Addimen: Jon Ander Begoña, Jon Urrutikoetxea, Joseba Sagarna y Loreto Alcibar, por ponerme las cosas fáciles y contagiarme esa pasión por lo que hacéis. A los nuevos compañeros de Gonvarri, que me han acogido con los brazos abiertos desde el primer momento, principalmente a David Sánchez por confiar en mí, y a mi compañera de equipo Sandra Rodríguez, por estar siempre dispuesta a echarme una mano.

A mis amigos “de toda la vida” y los que acaban de llegar, que me han acompañado en todo momento con palabras de ánimo y cariño.

Quiero hacer una mención especial a los *Pibes*: Tomás, Quique y José. Sé que ha sido un período en la que he estado más ausente, y a pesar de todo, siempre os he sentido cerca. No sé cuántas veces me habréis escuchado la frase “me toca tesis” y aun así, siempre habéis estado ahí cuando ha sido necesario. Gracias por vuestra paciencia. Estoy deseando que llegue ya el día de echarme el macuto a la espalda y hacer realidad ese viaje que llevamos tanto tiempo esperando.

A Carmen, por tu infinito aguante, por hacerme las cosas más fáciles cuando has estado en Madrid y apoyarme en todo momento a lo largo de este último año, que sé que no ha sido sencillo.

A mi familia, por ser ese apoyo que siempre tendré y que es motivo de todos los éxitos que he logrado. Cada uno de vosotros sois un modelo en el que fijarme y del que aprender a diario. Os quiero.

A mi Tío Juan, por tu cariño y por todas esas noches de Champions en casa de la Abuela.

A mi Abuela Pilar, por ser un ejemplo a seguir de vitalidad y ganas de aprender cosas nuevas con tus 90 años de experiencias vividas.

A mi Hermana Sandra, por ese orgullo de hermano que es mutuo y mostrarme la vida desde otra perspectiva.

A mi Padre Pedro, por todas tus enseñanzas, sacrificios y cariño que me han convertido en la persona que soy hoy en día.

A mi Madre Paloma, por todo el amor incondicional que me has dado y aportarme unos valores de vida que son un regalo. Gracias por ser mi referente de trabajo, adaptación al cambio y evolución personal.

Y sí, ¿por qué no? Agradecerme a mi mismo por tomar la decisión de emprender esta aventura que me ha permitido crecer, tanto profesional como personalmente, y conocer a personas maravillosas de las que aprender. Por todo el sacrificio hecho y esfuerzo realizado que, en determinados momentos, parecía un “sinsentido” pero sin embargo, a día de hoy, se ha convertido en una gran satisfacción personal.

GRACIAS DE CORAZÓN

Alberto

TABLA DE CONTENIDO

PREFACIO	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. FRP de matriz termoestable	15
1.2. FRP de matriz termoplástica	23
1.3. FRP basados en resinas termoplásticas reactivas	31
1.4. Sumario	39
1.5. Referencias	41
CAPÍTULO 2. DESARROLLO DE UNA NUEVA RESINA TERMOPLÁSTICA LÍQUIDA: AKELITE	59
2.1. Motivación	61
2.2. Parte experimental	62
2.2.1. Materiales	62
2.2.2. Fabricación de la resina Akelite	63
2.2.3. Caracterización de los materiales	64
2.3. Resultados y discusión	66
2.3.1. Selección del iniciador	66
2.3.2. Viscosidad de la resina	72
2.3.3. Condiciones de polimerización	73
2.3.4. Tiempo de gel y tiempo de vida	82
2.3.5. Pérdida de volátiles	85
2.3.6. Propiedades mecánicas y densidad	91
2.4. Conclusiones	93
2.5. Referencias	94
CAPÍTULO 3. MATERIALES COMPUESTOS SOSTENIBLES	101
3.1. Motivación	103
3.2. Parte experimental	104
3.2.1. Materiales	104

3.2.2. Fabricación de los materiales compuestos	105
3.2.3. Caracterización mecánica de los laminados	111
3.3. Resultados y discusión	115
3.3.1. Optimización de los parámetros del proceso de infusión	115
3.3.2. Propiedades mecánicas de los laminados	119
3.3.3. Termoconformado de los laminados con Akelite	122
3.3.4. Reciclado de los laminados con Akelite	126
3.3.5. Fabricación de una pala de aerogenerador sostenible	131
3.4. Conclusiones	137
3.5. Referencias	138

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	143
--	------------

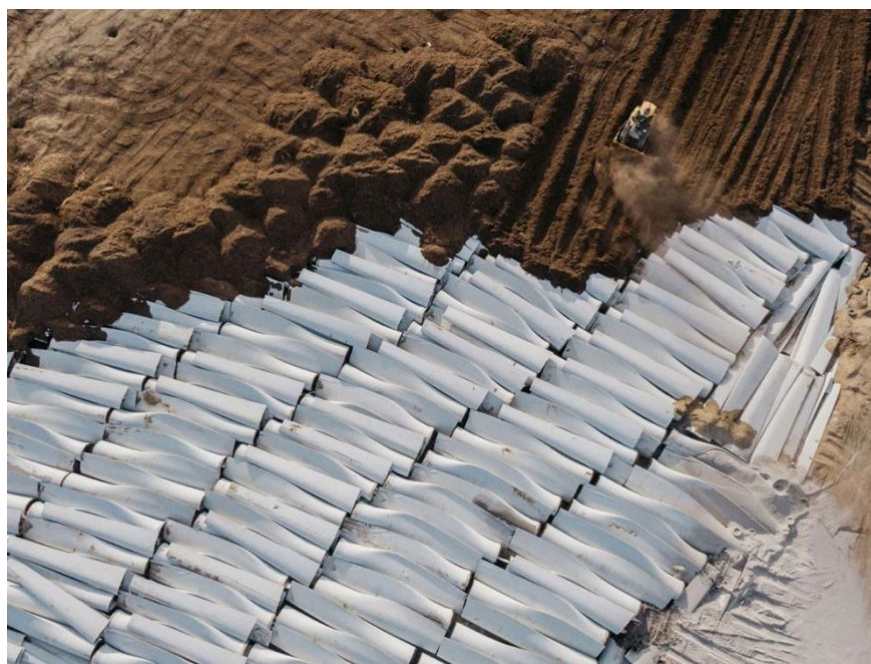
APÉNDICES	149
------------------	------------

PREFACIO



Motivación

La necesidad de materiales más ligeros y eficientes en diferentes sectores, como la industria aeronáutica, automotriz, o deportiva, está impulsando el mercado de los polímeros reforzados con fibras (FRPs) que alcanzó los 115 mil millones de dólares en 2023 [1]. Se espera que esta tendencia continúe en el futuro con aumentos anuales del 7,2 %, lo que supondrá un desafío importante: la gestión de los residuos generados durante su producción y al final de su vida útil. Por un lado, se estima que hasta un 30 % de la producción total termina siendo desechada, ya sea como descartes o piezas defectuosas, lo que representa una pérdida significativa de recursos y energía [2]. Por otro, los FRPs convencionales, fabricados con resinas termoestables, presentan dificultades para su reciclado. Las técnicas existentes son complejas y solo recuperan la fibra, con menor calidad, lo que limita su reutilización. Por ello, las opciones más comunes para estos desechos son la incineración o la acumulación en vertederos, con el impacto ambiental y económico que ello supone.



Palas de aerogeneradores fabricadas en FRP siendo enterradas en un vertedero.

En este contexto, la Unión Europea y los gobiernos nacionales han implementado el Pacto Verde Europeo, un conjunto de iniciativas y legislaciones que, unidos a los Objetivos de Desarrollo Sostenible, buscan alcanzar una economía circular, baja en

carbono y eficiente en recursos. Esta nueva legislación es, actualmente, uno de los principales desafíos que enfrenta la industria; aumentando los costes de gestión de residuos con impuestos más altos sobre los vertederos, que pueden llegar hasta 100 €/tonelada [3], e imponiendo mayores requisitos de reciclado y reducción de residuos.



Acciones del pacto verde europeo.

Para abordar estos desafíos, se están explorando diversas alternativas, como nuevas técnicas de procesamiento con bajo consumo energético, el desarrollo de matrices alternativas que permitan un reprocesado, recuperación y reciclado adecuados, mejoras en los procesos de reciclado de los materiales ya en uso, o el rediseño de los elementos que permitan un reciclado más eficiente y sencillo, entre otras [4,5]. Por ello, estas estrategias se pueden dividir en aquellas que buscan paliar los efectos de la fabricación y uso de los materiales compuestos del pasado y las que buscan eliminarlo de raíz minimizando la generación de residuos de los FRPs del futuro.

Esta tesis doctoral aborda una alternativa prometedora dentro de las estrategias de los FRPs futuros: el uso de resinas termoplásticas reactivas de baja viscosidad. Estas resinas combinan las ventajas de las resinas termoestables y los polímeros termoplásticos. Los FRPs con termoplásticos requieren de técnicas de procesamiento energéticamente intensos, ya que se parte de una macromolécula ya formada. Además, la impregnación está limitada por la alta viscosidad del polímero, lo que imposibilita la

producción de FRPs con alta fracción en volumen de fibra. Sin embargo, en el caso de las resinas termoplásticas reactivas, se parte de monómeros de baja viscosidad, que permiten el uso de las mismas técnicas de procesamiento empleadas para los termoestables, lo que no supone un cambio para las empresas productoras de FRPs. Estos métodos son más sencillos, económicos y de un menor coste energético. Además, cuentan con la ventaja inherente de los termoplásticos, lo que les permite ser moldeados por calor, mejorando así su capacidad de reutilización y reciclaje. Actualmente, existen en el mercado resinas termoplásticas reactivas de distinta naturaleza pero que por diferentes problemas que se detallarán en el Capítulo 1, no son aún una alternativa a las resinas termoestables para la fabricación de FRP. En mi Trabajo de Fin de Máster fabriqué FRPs con la resina acrílica Elium, comercializada por Arkema, con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, la reacción de polimerización de la resina es poco estable y muy exotérmica, con un tiempo de gel relativamente corto que dificulta su manipulación y la impregnación de las fibras, limitando su uso a nivel industrial.

Objetivos

El principal objetivo de esta tesis doctoral es desarrollar polímeros reforzados con fibra sostenibles, 100 % reciclables, con buenas propiedades mecánicas y procesables mediante técnicas convencionales para termoestables. Para alcanzar este objetivo, se han definido los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollo de una nueva resina termoplástica reactiva en estado líquido de baja viscosidad, Akelite, disponible para procesos de infusión, como VARI o RTM a escala industrial. Se evaluará la combinación de monómeros e iniciadores idóneos para definir la formulación, fácil de manipular y con largos tiempos de gel. Se estudiará el proceso de fabricación y se optimizarán las condiciones de polimerización y almacenamiento. También se analizarán las propiedades mecánicas de FRPs de altas prestaciones basados en esta resina.
- Adaptación de la resina termoplástica reactiva desarrollada a la fabricación de compuestos de moldeo de láminas, SMC. Con ello se modificará la formulación y se optimizarán los componentes necesarios para adecuar la resina a esta tipología de material compuesto. Además, se definirán los parámetros de procesamiento para la fabricación de piezas SMC y se analizarán sus propiedades mecánicas.

Estructura

Esta tesis doctoral está dividida en cinco capítulos:

El **Capítulo 1** engloba una visión general del estado del arte y del mercado de los FRPs. Se detallan los avances más significativos que se están llevando a cabo en el reciclado de los materiales compuestos que constituye la gran problemática actual en el sector.

El **Capítulo 2** detalla el desarrollo de una nueva resina termoplástica reactiva líquida de baja viscosidad, Akelite, que solventa las limitaciones de las resinas comerciales actuales. A lo largo del capítulo, se analizan distintos monómeros acrílicos e iniciadores térmicos, y se estudian las condiciones óptimas de reacción, así como la estabilidad de la mezcla y las condiciones de almacenamiento.

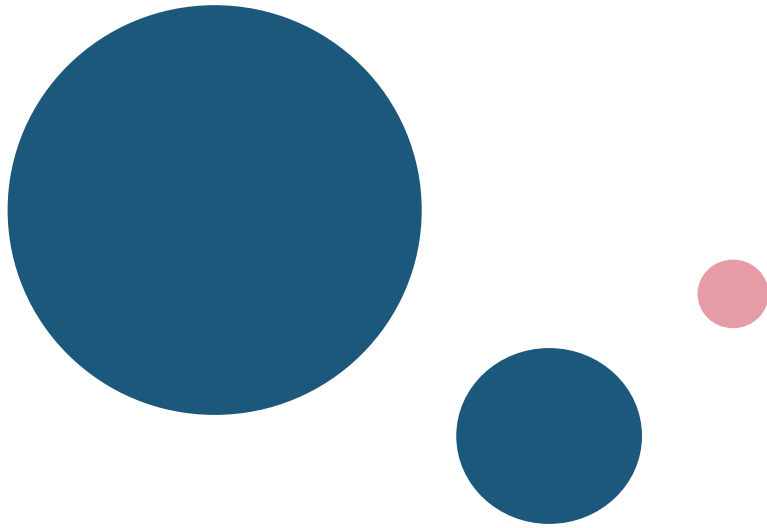
El **Capítulo 3** se enfoca en la fabricación de FRPs de tejidos de fibra de carbono sostenibles, 100 % reciclables, con la resina Akelite mediante moldeo por infusión asistido por vacío (VARI). Se estudian las prestaciones mecánicas comparadas con otros FRPs convencionales, su capacidad para termoconformar y fabricar laminados por compresión a partir de láminas ya consolidadas. Además, detalla un método sencillo de reciclaje de estos materiales para recuperar la fibra y el polímero sin afectar a sus propiedades, así como su reintroducción en la cadena de producción para fabricar nuevos materiales con componentes reciclados. También se explica la fabricación, utilización y reciclado de un prototipo de pala de mini-aerogenerador fabricado con Akelite.

El **Capítulo 4** recoge el trabajo realizado para la adaptación de la resina Akelite a procesos de SMC. Se hace una introducción al SMC donde se explica el tipo de material que es, sus aplicaciones, componentes que se utilizan y su fabricación. Posteriormente, se expone el proceso llevado a cabo para modificar la resina Akelite, selección de los componentes de la formulación, optimización de los parámetros de fabricación y el análisis de las propiedades mecánicas de las piezas.

Finalmente, el **Capítulo 5** expone las conclusiones más relevantes de esta tesis y futuras líneas de trabajo.

Referencias

- [1] Composites Market Size, Share & Trends Analysis Report By Fiber Type, Resin Type, Manufacturing Process, By End-use Industry, By Region and Segment Forecasts, 2023-2031. Available at: <https://www.insightaceanalytic.com/report/composites-market/1646#:~:text=The%20Global%20Composites%20Market%20Size,forecast%20period%20for%202023%2D2031> (accessed on December 20, **2023**).
- [2] Qureshi J. *A Review of Recycling Methods for Fibre Reinforced Polymer Composites*. Sustainability **2022**; 14(24): 16855.
- [3] Landfill Taxes and Restrictions Overview. Available at: <https://www.cewep.eu/wp-content/uploads/2021/10/Landfill-taxes-and-restrictions-overview.pdf> (accessed on March 7, **2024**).
- [4] Valente M, Rossitti I, Biblioteca I, Sambucci M. *Thermoplastic Composite Materials Approach for More Circular Components: From Monomer to In Situ Polymerization, a Review*. Journal of Composites Science **2022**; 6(5): 132–150.
- [5] De Fazio D, Boccarusso L, Formisano A, Viscusi A, Durante M. *A Review on the Recycling Technologies of Fibre-Reinforced Plastic (FRP) Materials Used in Industrial Fields*. Journal of Marine Science and Engineering **2023**; 11(4): 851–881.



CAPÍTULO 1

Introducción

Los materiales compuestos son la combinación de dos o más componentes que poseen propiedades físicas y químicas distintas, para obtener un material con características superiores. Estos elementos constan de una fase matriz, que puede ser cerámica, polimérica o metálica, combinada con una fase reforzante, en formato de fibras o partículas. Las propiedades de los materiales compuestos dependen tanto de los componentes que los constituyen, como de la interacción entre ellos y su distribución.

Un caso especial de material compuesto, denominado polímero reforzado con fibra (FRP), está formado por una matriz polimérica, termoplástica o termoestable, y un refuerzo de fibra, que puede ser de carbono, vidrio, aramida, o natural entre otras (Figura 1.1).

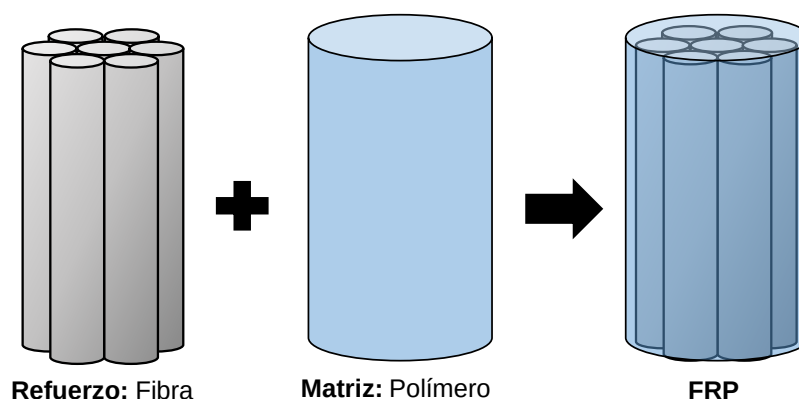


Figura 1.1. Representación esquemática de un FRP y los principales componentes que lo conforman.

Las fibras se pueden utilizar como fibra corta, o discontinua, y fibra larga, o continua. En general, se consideran fibras continuas, cuando la relación longitud/diámetro tiende a infinito y son las que dan lugar a materiales estructurales con excelentes propiedades mecánicas. En la Figura 1.2 se indican las configuraciones de las fibras comerciales, siendo las más habituales a nivel industrial, la unidireccional y los tejidos. La amplia gama de composiciones posibles permite que estos materiales se puedan diseñar “a la carta” para cada aplicación, llegando incluso a presentar propiedades específicas superiores a otros materiales, como el acero.



Figura 1.2. Configuración comercial de las fibras más usadas a nivel industrial.

Los FRPs destacan principalmente por su alta resistencia a fatiga, estabilidad dimensional, excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia química y a la corrosión, así como una notable ligereza [1]. Estas propiedades dependen de las propiedades intrínsecas de la fibra y de la matriz polimérica, de la orientación y fracción volumétrica de fibra en el material compuesto, así como de la adhesión interfacial entre la fibra y matriz. En aquellas aplicaciones que se requieran altos requerimientos mecánicos, se necesitan FRPs con altos porcentajes de fibra continua, superiores al 50 % en peso, con una orientación controlada [2]. La Tabla 1.1 compara las propiedades más relevantes de los FRPs reforzados con diversas fibras largas con respecto a un material convencional como el acero. Los FRPs se caracterizan por su baja densidad, lo que hace que sus propiedades mecánicas específicas sean muy superiores a la de otros materiales convencionales. Los FRPs con fibra de carbono muestran las mejores propiedades mecánicas, pero también son las más caras por lo que se utilizan en aplicaciones en las que se requieren altas prestaciones, como la aeronáutica, aeroespacial, automóviles de alta gama, aunque también se usa en el sector deportivo o en biomedicina por su buena compatibilidad biológica. Por su parte, la fibra de vidrio, aunque exhiba propiedades inferiores, son las más económicas y, por ello, las más utilizadas a nivel industrial, en sectores con un menor requerimiento mecánico, como la automoción, náutico, eólico, deportivo o la construcción, entre otros.

Tabla 1.1. *Propiedades mecánicas de FRPs reforzados con distintas fibras [3].*

Propiedad	Vidrio (GFRP)	Carbono (CFRP)	Aramida (AFRP)	Acero
Densidad (g/cm ³)	2,50	1,80	1,45	7,85
Resistencia a tracción (MPa)	1.800 – 3.500	2.450 – 3.920	2.760 – 3.000	483 - 690
Módulo de Young (GPa)	69 - 72	343 - 637	80 - 175	200
Alargamiento (%)	2,0– 3,0	0,40 – 0,80	2,2 – 4,4	6,0 – 12,0
Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C)	2,9 – 5,0	-1,20 – 0,10	-2,0 – 2,0	11,7

Estas propiedades han convertido a los FRPs en una familia de excelentes materiales estructurales que, desde su aparición a mediados del siglo XX, han desplazado a los materiales tradicionales en numerosas aplicaciones (Figura 1.3).



Figura 1.3. *Ejemplos de aplicaciones de FRPs en diferentes sectores.*

Las primeras patentes de polímeros reforzados con fibra de vidrio (GF) datan de la década de 1940 [4] y sus aplicaciones se centraban en el sector militar y automoción [5,6]. La fibra de carbono (CF) se patentó a principios de la década de 1960 [7,8] pero su

uso no se extendió hasta la década de 1980, cuando aviones comerciales empezaron a emplear polímeros reforzados con fibra de carbono (CFRPs) en componentes no estructurales, llegando a cubrir el 10 % del peso total de la aeronave. Hoy en día, modelos de aviones como el Boeing 787 o Airbus A350 incorporan hasta un 53 % en peso de FRPs tanto en elementos estructurales, como las alas o el fuselaje, como en interiores, como asientos o maleteros, lo que supone una reducción del consumo de combustible de un 20 % [9]. La Figura 1.4 expone el aumento del porcentaje en peso de FRP usado en la fabricación de las partes estructurales de los aviones comerciales [10].

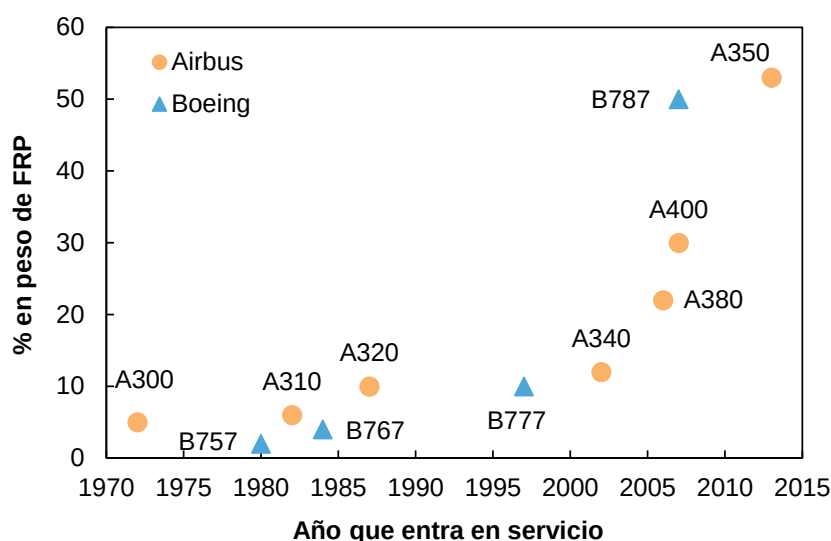


Figura 1.4. Evolución del uso de los FRPs en los aviones comerciales.

Referente al sector automoción, los fabricantes están reemplazando piezas no estructurales de aluminio y acero por FRPs para reducir el peso e incrementar la autonomía de los vehículos [11–14]. Estos cambios están principalmente motivados por la creciente legislación para reducir las emisiones de CO₂ promovida por los Objetivos de Desarrollo Sostenible y el Pacto Verde Europeo [15].

Otro sector importante donde los materiales compuestos están ampliamente asentados es en la energía eólica, donde las palas de la turbina del aerogenerador se fabrican con tejidos de fibra de vidrio combinadas con resinas termoestables [16–18]. Además, en los últimos años, la presencia de estos materiales en otros sectores, como el deportivo [19] o salud [20,21], ha aumentado sustancialmente por su excelente relación peso-resistencia [22,23] y su buena resistencia a la fatiga [24,25].

El tamaño del mercado global de FRP en 2023 fue de 115 mil millones de dólares con una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 7,2 %, esperando alcanzar una estimación de 210 mil millones de dólares para el año 2031 [26,27]. Esta proyección se basa en la tendencia mundial a la descarbonización y el uso de tecnologías relacionadas con la generación de energía limpia. Como ejemplo, en el sector automoción, además de Europa, China también ha apostado por la electrificación, convirtiendo algunas de sus marcas nacionales en referentes mundiales. Por otro lado, hay programas en curso para la descarbonización de Europa, sustituyendo combustibles fósiles por H₂, el cual se almacena en tanques de alta presión fabricados en CFRP.

La matriz polimérica juega un papel clave ya que transmite los esfuerzos de una fibra a otra, mitigando así su tendencia a quebrarse, y las protege de cualquier daño superficial. Esta puede ser termoestable o termoplástica, siendo las resinas termoestables, los polímeros dominantes en el sector con un 70 % del mercado global de los FRPs en 2022 [28].

1.1. FRP de matriz termoestable

Las resinas termoestables se caracterizan por su capacidad de formar una estructura tridimensional entrecruzada fruto de un proceso irreversible de curado. Durante este proceso de curado, se producen reacciones químicas que generan enlaces covalentes entre sus cadenas poliméricas, creando una estructura molecular tridimensional altamente entrecruzada. Esta red entrecruzada les confiere una alta rigidez y estabilidad dimensional, haciéndoles insolubles e impidiendo que puedan fundir o ser reprocesados al aplicarles temperatura, llegando a degradarse si es suficientemente alta. Entre las resinas termoestables, las más utilizadas en la fabricación de FRPs, son las resinas epoxi, poliésteres insaturados, ésteres vinílicos y fenólicas [29–31]. La baja viscosidad a temperatura ambiente que presentan estas resinas antes del curado, entre los 100 y 800 cP, permite una excelente impregnación de las fibras durante el moldeo, lo cual es crucial para obtener piezas de alta calidad. Generalmente, las resinas epoxi se emplean para fabricar FRPs con altas prestaciones debido a su baja contracción al curar, elevada temperatura de servicio, excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la humedad [32–34].

Benmokrane y col. [35] compararon las propiedades mecánicas de tres matrices termoestables, en concreto epoxi, vinil éster y poliéster, utilizando barras reforzadas con fibra de vidrio (GFRP) tanto en su estado original como sometidas a un envejecimiento acelerado. Estas barras se fabricaron mediante el proceso de pultrusión, obteniendo materiales con un contenido de fibra de vidrio continua del 80 % en peso. En los ensayos previos al envejecimiento, se observó un rendimiento superior en las barras fabricadas con epoxi en la resistencia a flexión, superando en un 10 y un 37 % a las fabricadas con vinil éster y poliéster, respectivamente. De manera similar, el GFRP basado en epoxi demostró resultados superiores en la resistencia a cizalla interlaminar (ILSS), con mejoras del 18 y 63 % en comparación con el vinil éster y poliéster, respectivamente. Tras el proceso del envejecimiento acelerado, que consistió en sumergir las barras en una disolución alcalina durante 5.000 horas a 60 °C, el GFRP basado en epoxi mostró la menor disminución en sus propiedades mecánicas. Es crucial destacar que, incluso dentro de una misma categoría de resina, pueden existir modificaciones en los distintos grados que aporten propiedades diferentes. De Paiva y col. [36], estudiaron las propiedades mecánicas de laminados fabricados con preimpregnados, especialmente diseñados para aeronáutica, basados en dos grados de epoxi (F155 y F584) y la misma configuración de tejido de carbono. La diferencia entre ambos grados reside en que la resina epoxi F584 está modificada con un termoplástico que le proporciona mayor dureza que la F151. Los laminados consistieron en dos capas de preimpregnado fabricados en autoclave, obteniendo un porcentaje en volumen de fibra del 60 %. El material basado en el epoxi F584 mostró resultados superiores de un 15, 41 y 33 % en los ensayos de resistencia a flexión, ILSS y compresión, respectivamente, frente a la resina F151.

Procesado de FRP

Hoy en día, existe una amplia variedad de técnicas de procesado para fabricar FRPs de resinas termoestables y pueden dividirse en técnicas de molde abierto o molde cerrado. La idea que subyace en todas ellas es la impregnación de las fibras con una resina de baja viscosidad que, posteriormente, se cura para formar una estructura sólida y consolidada (Figura 1.5). Este proceso permite obtener materiales estructurales de altas prestaciones sin necesidad de consumir una elevada energía en cuanto a temperatura y presión del proceso [37–40].

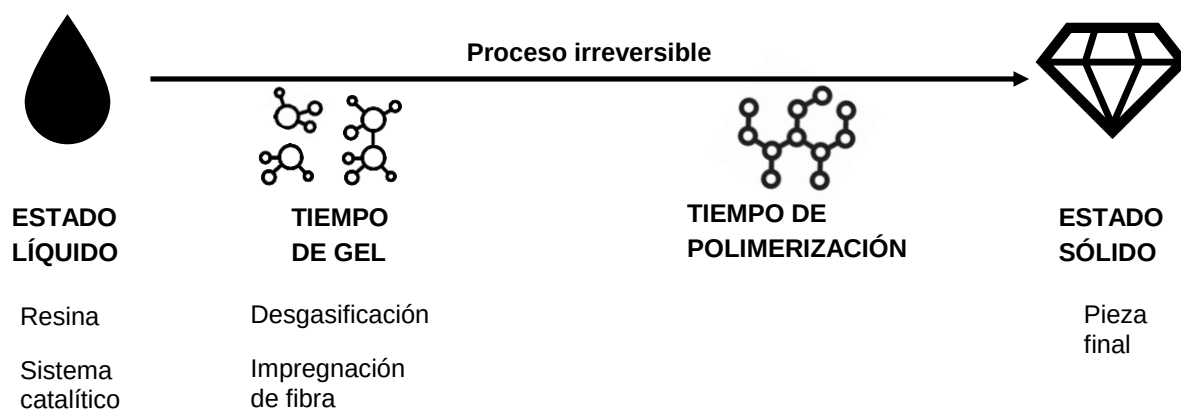


Figura 1.5. Esquema del proceso de fabricación de FRP con resinas termoestables.

La Tabla 1.2 muestra las distintas técnicas de procesado con sus características más significativas y sus aplicaciones. Las técnicas de molde abierto incluyen procesos versátiles destinados a piezas grandes o de baja producción, como cascos de barcos, piscinas, tanques y componentes aeronáuticos. Las técnicas de molde cerrado ofrecen ventajas como un mejor acabado superficial, las dos caras son lisas, tiempos de producción más cortos y la capacidad de producir en masa piezas idénticas. Al realizarse en un espacio confinado, reducen las emisiones de volátiles asociadas a algunas resinas y permiten un mayor control del porcentaje de fibra en el peso final de la pieza [41].

Tabla 1.2. *Técnicas de procesado de FRP.*

Proceso	Características	Aplicaciones
Técnicas de molde abierto		
Impregnación manual	• Técnica simple y barata • Curado de resinas a temperatura ambiente	• Cascos de barcos y piscinas prefabricadas
Enrollamiento filamento	• Posibilidad de fabricar piezas huecas • Deposición de la fibra altamente reproducible	• Tanques de almacenamiento de alta presión, vasijas y tuberías
Encintado automático (ATL)	• Utiliza tejidos preimpregnados (prepregs) • Inversiones elevadas	• Alas y fuselaje de aviones
Infusión de resina asistida por vacío (VARI)	• Técnica barata • Piezas de grandes dimensiones • Altos porcentajes de fibra	• Cascos de barcos y palas de generadores eólicos
Técnicas de molde cerrado		
Autoclave	• Coste muy elevado • Aplicación de altas presiones • Piezas con alto contenido en fibra	• Piezas para el sector aeroespacial
Pultrusión	• Requiere un alto control del curado de la resina • Para fabricación de perfiles continuos • Posibilidad de fabricar piezas huecas	• Cañas de pescar, mástiles, antenas, barandillas, tubos y postes
Moldeo por transferencia de resina (RTM)	• Coste elevado • Tiempo de ciclo corto • Piezas con alto contenido en fibra	• Piezas para el sector de automoción de alta gama y para el sector aeroespacial
Moldeo por compresión de lámina (SMC)	• Tiempo de ciclo corto • Alta cadencia de producción • Piezas reforzadas con fibra corta	• Piezas para el interior y exterior de automóviles, cuadros eléctricos y bañeras

Reciclado de FRP

La elevada demanda de FRP ha generado un incremento de producción de estos materiales donde, solamente, el consumo global de CFRP de altas prestaciones ha supuesto 127.000 toneladas en 2022 [42,43]. En contrapartida, dicho aumento de la producción genera mayores niveles de residuos provenientes tanto de los recortes, durante el proceso de fabricación, como del fin de su vida útil. Aproximadamente, el 30 % del material se elimina como recortes en el sector aeronáutico. Hoy en día, miles de toneladas de materiales FRP no se reciclan y terminan en vertederos o siendo incinerados, al ser los métodos más baratos. Por ejemplo, se estiman unas 36.000 toneladas de desechos de CFRP para 2025 y que unos 6.000 aviones comerciales llegarán al fin de su vida útil en 2030 [44–47], los cuales, hasta ahora, se abandonan en grandes cementerios como el de Tucson (EE. UU) o Teruel (España) (Figura 1.6). Esto genera una pérdida significativa de recursos y energía, al mismo tiempo que constituye un importante problema ambiental. Por ello, es necesario una buena política de gestión de estos residuos. La Unión Europea está regulando la gestión de estos residuos para favorecer su reciclado y evitar que acaben en vertederos. La directiva 2018/850 establece que, para 2035, sólo se podrán depositar en vertederos un 10 % del material fabricado [48].



Figura 1.6. Cementerio de aviones de Tucson (EE. UU).

El alto valor añadido de las fibras, especialmente las de carbono, está impulsando su recuperación [49]. Un análisis de ciclo de vida calculó que la producción de fibra de carbono requiere entre 198 y 595 MJ/Kg, mientras que la de vidrio requiere entre 13 y 23 MJ/Kg [50]. En cambio, el reciclaje de la fibra de carbono de un material compuesto mediante un método químico necesita entre 20 y 90 MJ/Kg, lo que supone menos de la mitad de la energía consumida para producirla [51]. Este resultado, en términos de costes, reducción de energía y sostenibilidad, supone un avance significativo en la investigación y la industria hacia una economía circular basada en la reutilización, el reprocesado y el reciclado de los desechos de estos materiales compuestos. Sin embargo, aún quedan desafíos industriales como la optimización de los métodos de reciclado para recuperar las fibras y poder reprocesar FRPs usando materiales reciclados. En concreto, se necesitan métodos de reciclado que sean eficientes en términos de energía y que permitan recuperar las fibras en su estado original. Además, es necesario desarrollar procesos de reprocesado que permitan utilizar las fibras recicladas para fabricar nuevos FRPs con las mismas propiedades que los FRP fabricados con fibra virgen.

Los métodos actuales de reciclado dependen de la tipología de la fibra y consideran tanto la recuperación energética como recuperación de las fibras para su reutilización en nuevas aplicaciones. Generalmente, se suele usar la incineración como un método de recuperación de energía de los desechos de FRP. Sin embargo, no es considerado una buena alternativa, ya que no es un proceso circular y genera sustancias contaminantes [52]. Existen tres estrategias principales de reciclado, el mecánico, térmico y químico, los cuales producen fibras recicladas con distintas características en términos de longitud, propiedades mecánicas y calidad superficial [53,54]. La Tabla 1.3 muestra las principales estrategias de reciclado examinando sus ventajas e inconvenientes. Tal y como se aprecia en la tabla, los métodos utilizados hoy en día no ofrecen una solución óptima, ya que son difícilmente escalables por su elevado coste, generan un alto grado de degradación en la fibra recuperada, relegando su reutilización a aplicaciones de bajas demandas mecánicas y, no permiten recuperar la resina.

Tabla 1.3. *Métodos actuales de gestión de residuos de FRP.*

Método	Ventajas	Inconvenientes	Referencia
Vertedero	• Barato	• Contaminación • Requiere mucho terreno • Material no recuperado	[53]
Aprovechamiento energético			
Coprocesado de cemento	• Eficiente y escalable • Reducción del 16 % la emisión de CO₂ en la fabricación de cemento	• Degradación alta de la fibra • Solamente para fibra de vidrio • Genera emisiones de partículas	[55]
Incineración	• Recuperación energética	• Contaminación • Alto coste • Material no recuperado	[56]
Reciclado mecánico			
Molienda	• Barato • Fácilmente escalable • Eficiente	• Degradación alta de la fibra • Producto recuperado de muy bajo valor • Genera emisiones de partículas	[57]
Reciclado térmico			
Pirólisis	• Recuperación energética de subproductos • Fácilmente escalable	• Degradación alta de la fibra • Proceso caro	[58]
Pirólisis por microondas	• Recuperación energética de subproductos • Menor daño a la fibra	• TRL de desarrollo bajo • Degradación media de la fibra • Proceso caro	[59]
Lecho fluido	• Menos contaminante • Recuperación total de la fibra y monómeros	• Degradación media de la fibra • TRL de desarrollo bajo	[60]
Reciclado químico			
Solvólisis	• Recuperación total de la fibra y monómeros • Fibra recuperada con buenas prestaciones	• Proceso lento y caro • Escalabilidad compleja	[61]

La tendencia del mercado hacia una economía circular hace que toda la industria de los FRPs esté en constante desarrollo y en búsqueda de alternativas más sostenibles. En los últimos años han surgido dos nuevas categorías de resinas termoestables sostenibles como alternativas a los termoestables convencionales: bio-resinas y resinas vitrímeras. Las bio-resinas se caracterizan por producirse a partir de materia prima proveniente de fuentes renovables o biodegradables como plantas, algas o microorganismos. Se presentan como una alternativa a la descarbonización frente a las resinas convencionales que derivan de productos del petróleo u otras fuentes no renovables. Hasta la fecha existen desarrollos en poliéster insaturado [62], resinas fenólicas [63] y epoxi [64–66]. Boursier y col. [66] compararon las propiedades mecánicas de laminados fabricados con epoxi convencional y epoxi con un 30 % de componentes bio-basados. Los laminados se moldearon por VARI con un contenido en fibra de carbono del 50 %. El rendimiento de ambos materiales durante los ensayos de tracción, compresión y flexión fueron similares. En tracción, el material con epoxi convencional ofrecía una resistencia de 716 frente los 650 MPa del material bio-basado. En flexión, la diferencia entre el epoxi y bio-epoxi era menor, siendo 659 y 643 MPa, respectivamente. En compresión, la resistencia del material convencional era de 450 frente 460 MPa del bio-basado. Tras el estudio concluyeron que el contenido bio-basado del epoxi no induce ninguna modificación en la integridad del material compuesto. Sin embargo, las bio-resinas siguen teniendo un alto contenido de materia prima proveniente de fuentes no renovables. Normalmente, sus componentes ecológicos suelen ser un 20 – 30 %, lo que reduce la contaminación indirecta generada pero no lo convierte en productos 100 % de cero emisiones. Además, su reciclabilidad tras el curado sigue siendo limitada, no aportando ninguna ventaja para los procesos de reciclado actuales [67–69].

La otra alternativa radica en las resinas termoestables vitrímeras. Estas resinas poseen una estructura tridimensional altamente entrecruzada pero formada por enlaces covalentes dinámicos. Esto supone que dichos enlaces puedan deshacerse y formarse de nuevo por un estímulo exterior, como es la temperatura. De esta manera permite que FRPs basados en resinas vitrímeras puedan termoconformarse por encima de su temperatura de transición vítrea [70–74]. El primer desarrollo de termoestables vitrímeros se reportó en el 2011 por Leibler y col. [74] que estudiaron la reacción de un epoxi y un ácido poliéster en presencia de un catalizador de transesterificación que generaba dichos enlaces covalentes dinámicos. Esta característica también permite reciclar los FRPs mediante disolución de la matriz sin dañar la fibra [75–77]. Memon y col. [75] pudieron recuperar la fibra de carbono de un laminado basado en un epoxi vitrímero mediante su

disolución en etilendiamina aplicando una temperatura de 100 °C durante 2 horas. El polímero, también lo recuperaron tras realizar una destilación de la mezcla. No obstante, es un material que se encuentra en una etapa inicial de desarrollo y, aunque se prevé un futuro prometedor, requiere un mayor análisis para poder industrializar esta solución.

Es por ello, que la mejor alternativa actual a nivel industrial a las resinas termoestables es el uso de matrices termoplásticas, que permiten reprocesar el material al aplicar temperatura debido a su capacidad inherente para fundir o reblandecerse.

1.2. FRP de matriz termoplástica

A diferencia de las matrices termoestables que poseen una estructura tridimensional altamente entrecruzada, los termoplásticos se caracterizan por tener una estructura formada por cadenas lineales o ramificadas con libertad de movimiento. Esta característica les permite exhibir mejores prestaciones post-servicio, que favorecen la reutilización del material al finalizar su vida útil. Las matrices termoplásticas pueden clasificarse en semicristalinas o amorfas, según como se ordenen las cadenas. El primer tipo contiene regiones con cadenas poliméricas alineadas en un patrón ordenado mientras que, en el segundo, las cadenas se disponen de forma desordenada. Algunos ejemplos de termoplásticos semicristalinos que se usan en la industria de FRP son el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), polisulfuro de fenileno (PPS) o el poliéter éter cetona (PEEK). Estos polímeros poseen mejor resistencia a la corrosión y a disolventes que sus homónimos amorfos y que muchos termoestables [78,79]. En el caso de las matrices termoplásticas amorfas destacan el poliestireno (PS), polietersulfona (PES), poliamida imida (PAI) o los poliacrilatos, que poseen una estabilidad térmica mayor.

Hasta la última década, las matrices termoplásticas solían combinarse principalmente con fibras cortas. Su uso se limitaba principalmente a piezas de bajas prestaciones para el sector automoción o deportivo, destacando los termoplásticos de PA y PP. Sin embargo, recientemente se ha visto un cambio en el mercado de los FRPs de fibra continua y ahora se pueden encontrar en diversos sectores como el deportivo, construcción, aeroespacial o medicina. Ejemplos como el de la empresa Topolo, que fabrica mediante extrusión tuberías de polietileno de alta densidad (HDPE) reforzadas con fibra de vidrio continua [80], o Airbus, que ha implementado material PPS reforzado

con fibra de carbono en sus modelos A340 y A380 para componentes como la viga de quilla y el frontal de las alas [81], muestran su incursión en aplicaciones que anteriormente estaban dominadas por termoestables (Figura 1.7).



Figura 1.7. Ejemplos de FRP termoplásticos utilizados en aviones.

Propiedades de FRP termoplásticos

Las propiedades mecánicas de los FRPs termoplásticos tienen rendimientos similares o superiores a FRPs termoestables [82–89]. Sudhin y col. [88] compararon el comportamiento a tracción y la dureza de polímeros reforzados con un 60 % en peso de tejido de carbono, aplicando una resina epoxi y una matriz termoplástica de PEEK. El material basado en el polímero de ingeniería PEEK obtuvo mejores prestaciones mecánicas, superando a su homólogo termoestable en dureza, esfuerzo máximo y módulo elástico en un 6, 37 y 50 %, respectivamente. Otro estudio realizado por Vieille y col. [89], comparó la respuesta a impactos de baja velocidad de laminados reforzados con un 50 % en peso de tejido de carbono basados en epoxi, PEEK y PPS. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente con diferentes energías de impacto que oscilaban entre 2 y 25 J. Los efectos de las pruebas fueron catastróficos en los laminados de carbono/epoxi, experimentando una mayor delaminación que los compuestos basados en termoplásticos e incluso perforaciones cuando la energía de impacto fue de 25 J, lo que confirma que una matriz más rígida posiblemente pueda estar asociada con un mejor rendimiento ante impactos.

Además de las buenas propiedades mecánicas de los FRPs de termoplásticos de ingeniería, también poseen una excelente resistencia a la llama. Schuhler y col. [90], analizaron el comportamiento al fuego de laminados carbono/epoxi y carbono/PPS, sometiendo a los materiales a una temperatura superior a 1.100 °C durante 300 segundos, con un flujo térmico de 106 kW/m² y bajos contenidos de oxígeno. Los resultados evidenciaron la rápida degradación de la resina epoxi en comparación con el PPS, con una pérdida de masa del 22 y 6 %, respectivamente. Concluyeron que los laminados de epoxi producen una gran cantidad de carbón y dejan fibras secas, afectando a toda la sección del material. Mientras tanto, la matriz de PPS genera rápidamente poros que actúan como barrera térmica, manteniendo la temperatura de la superficie posterior más baja que la temperatura de descomposición y retrasando la propagación del daño a lo largo de la sección.

Por otro lado, las resinas termoestables tienen un tiempo limitado de utilidad que generalmente oscila entre 6 y 24 meses. Esto se debe a que son compuestos reactivos que, con el tiempo, experimentan reacciones secundarias que disminuyen su efectividad y afectan a su capacidad de curado [91]. Por el contrario, los termoplásticos, al encontrarse previamente polimerizados antes de impregnar las fibras, carecen de este problema, lo que prolonga la vida útil de la materia prima. Además, esto también conlleva una ventaja en términos de tiempo de fabricación de los materiales compuestos donde los termoestables requieren largos ciclos de curado, mientras que los termoplásticos serán considerablemente más cortos, ya que solo necesitan fundirse para impregnar la fibra [92].

Otro aspecto fundamental de las matrices termoplásticas es que exhiben mejores propiedades post-servicio que sus homólogas termoestables. Su estructura química les permite poder fundirse y reprocesarse, facilitando su reparación, unión por soldadura y el termoconformado de láminas consolidadas (*organosheets*) [93–96]. De esta forma se facilita el reciclado y recuperado de los componentes del material FRP [97–100].

Procesado de FRP termoplásticos

El procesado de los materiales compuestos basados en termoplásticos difiere notablemente del de las matrices termoestables. A diferencia de éstas, requieren de altas temperaturas de proceso y elevadas presiones para poder fundir el polímero e impregnar

la fibra. La principal dificultad es conseguir una correcta impregnación de la fibra, ya que la viscosidad del polímero fundido puede sobrepasar los 100.000 cP. Estas técnicas de procesado se clasifican en métodos de pre-impregnación o post-impregnación. Ambos métodos suponen la fabricación de semielaborados que contienen la fibra y la matriz para, posteriormente, conformar la pieza final de FRP.

Métodos de pre-impregnación

En estos procedimientos, las fibras se impregnan con la matriz que se encuentra en estado fundido o en disolución, creando productos semielaborados con tejidos o fibra continua, denominados *organosheets* o *tapes*, respectivamente. En el proceso de fabricación de una pieza, estos elementos semielaborados se superponen y se someten a elevadas temperaturas y presiones para compactar y dar forma al producto final [101–103].

- Impregnación con matriz fundida

Este proceso industrial puede producir productos de alta calidad con amplia variedad en el uso de tejidos o fibras continuas y termoplásticos. En este proceso, el polímero se funde y extruye a una cámara de impregnación donde entrará en contacto con la fibra. La bobina de la fibra se va desenrollando y las hebras se abren en la cámara de impregnación para conseguir un contacto homogéneo con el polímero fundido. Finalmente, pasan por una boquilla para conformarse en forma de *tapes* que será bobinado como se muestra en la Figura 1.8, pudiendo alcanzar una fracción en volumen de fibra entre el 40 – 60 % [104]. También pueden conformarse en formato perfil, tejidos o bobinas de fibra continua preimpregnada [105–108].

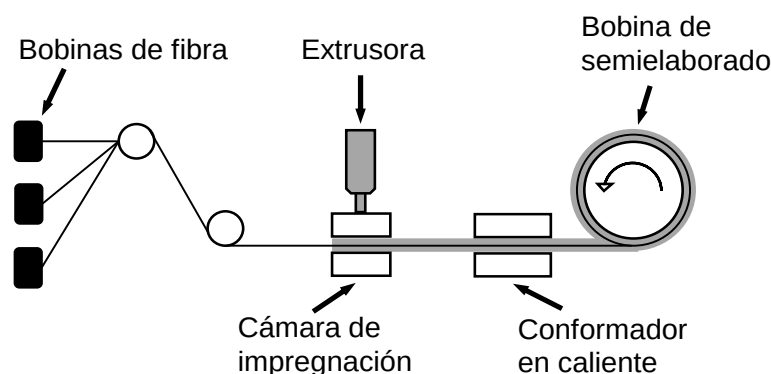


Figura 1.8. Esquema del proceso de impregnación con el polímero fundido.

- Impregnación con el polímero en disolución

Otro método de impregnación de la fibra es a través de una disolución del polímero [109–111]. Esta disolución de baja viscosidad permite una adecuada impregnación de fibras continuas unidireccionales (UD) y tejidos. Normalmente se usan polímeros amorfos en polvo, como el PES, y se varía la concentración de polímero en disolventes de alta polaridad, como la ciclopentanona, para conseguir viscosidades más bajas que en el proceso de impregnación por estado fundido. Tras hacer pasar la fibra por unos baños que contienen la disolución y unos rodillos que controlan la cantidad impregnada, el material pasa a un sistema de evaporación donde se elimina el disolvente. Este proceso es complejo ya que una eliminación total del disolvente puede generar zonas secas en el semielaborado repercutiendo en el proceso de fabricación de la pieza final. Por último, el material se prensa a alta temperatura para obtener un semielaborado uniforme y con buen acabado superficial (Figura 1.9). Su elevada complejidad hace que esta técnica aún se encuentre en una escala preindustrial.

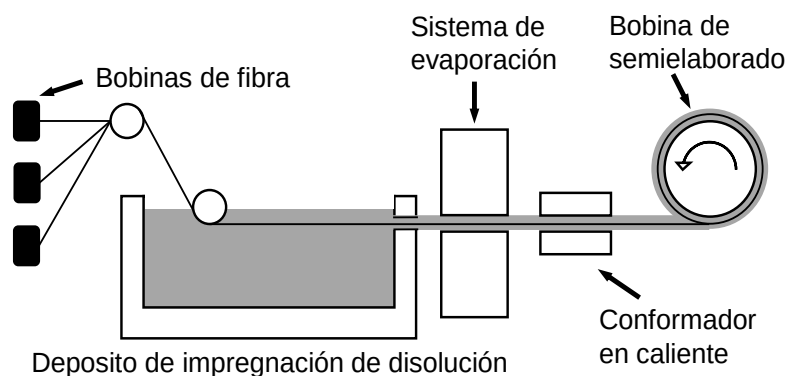


Figura 1.9. Esquema del proceso de impregnación con matriz en disolución.

Métodos de post-impregnación

En estos métodos, el polímero se encuentra en forma de film, filamento o polvo y se combina con la fibra en un semielaborado para generar la impregnación durante el proceso de producción de la pieza [112]. A continuación, se describen las tres técnicas más usadas:

- Apilamiento de láminas

Este método consiste en el calentamiento y compactación de una secuencia de láminas alternadas de fibra y polímero para obtener un semielaborado en forma de laminado. Este material posteriormente sufrirá un proceso de termoconformado para dar la forma final del producto FRP (Figura 1.10). La temperatura, la presión y el tiempo de ciclo son los parámetros clave del proceso que variarán según la naturaleza del polímero y la fibra ya que un valor excesivo de estos parámetros puede generar defectos en el refuerzo [113–116].

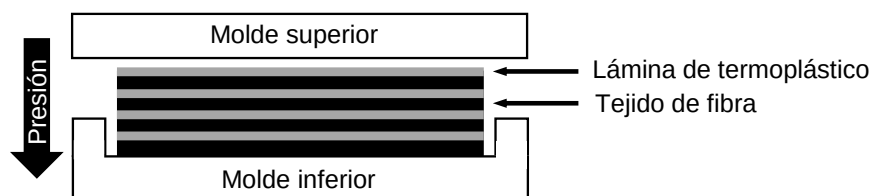


Figura 1.10. Esquema del proceso de apilamiento de láminas.

- Impregnación con polímero en polvo

El termoplástico en forma de polvo se deposita en la fibra a medida que atraviesa una suspensión de estas partículas cargadas electrostáticamente. De esta manera, se obtienen *tapes* flexibles que posteriormente se consolidan a alta presión y temperatura para obtener piezas de FRP (Figura 1.11). La manera en que las partículas poliméricas se depositan está principalmente influenciada por la distribución de cada fibra en la hebra, el tamaño de las partículas, la concentración de la suspensión y las propiedades dieléctricas de los materiales [117–121]. Una ventaja clave de este proceso radica en que no se ve afectado por la viscosidad del polímero. Al recubrir individualmente cada

fibra con partículas, durante la fabricación de la pieza, la matriz puede fluir distancias cortas, mejorando así la impregnación y conseguir altas fracciones de volumen de fibra del 60 %.

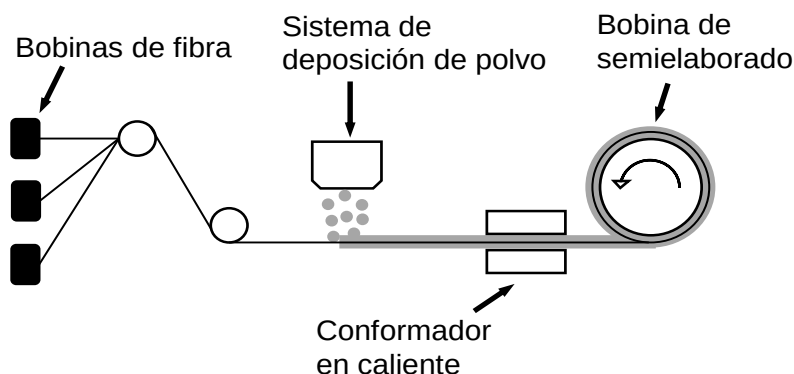


Figura 1.11. Esquema del proceso de impregnación con matriz en polvo.

- Tejidos y fibras UD híbridas

Los tejidos híbridos se caracterizan por tejer patrones intercalando hebras de fibra y filamentos termoplásticos. La forma en la que se tejen dichos patrones influye directamente en las propiedades mecánicas del FRP [122–125]. Estos tejidos se consolidan mediante compresión a altas temperaturas para obtener el producto final. Por otro lado, las fibras UD híbridas, mezcla filamentos de fibra y de termoplástico para constituir una única hebra [126–129] (Figura 1.12). De esta manera la distancia a recorrer del polímero fundido para impregnar la fibra se ve reducida, evitando que queden zonas secas. Este método permite una buena distribución de la matriz y la fibra, además de obtener semielaborados flexibles ideales para geometrías complejas.

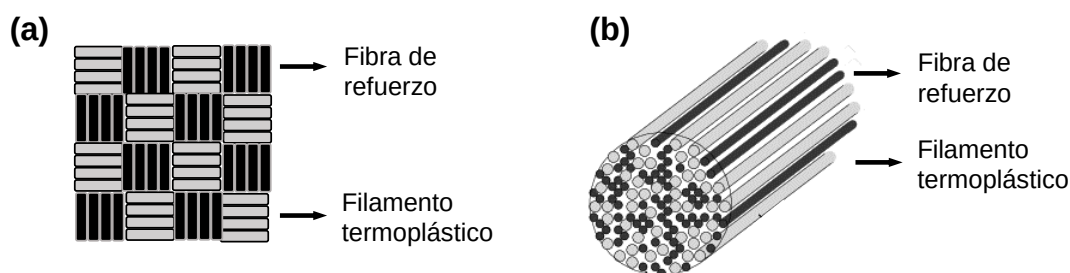


Figura 1.12. Esquemas de (a) tejidos híbridos y (b) fibras UD híbridas.

Estos materiales semielaborados se emplean posteriormente en los procesos de fabricación de FRPs termoplásticos de altas prestaciones, que necesitan altas temperaturas y presiones para conformar las piezas. Como ejemplo, termoplásticos de ingeniería como el PPS o PEEK requieren temperaturas mínimas para fluir de 325 y 385 °C, respectivamente. El moldeo por compresión en caliente es la técnica más común, donde las preformas se disponen en un molde que alcanza la temperatura de reblandecimiento del termoplástico y los platos se cierran con la fuerza necesaria para distribuir el material a lo largo de toda la geometría del molde [130,131]. Tras el ciclo de enfriamiento, se extrae la pieza. Por otro lado, también se emplean versiones adaptadas a los termoplásticos de técnicas utilizadas para materiales compuestos basados en termoestables como el enrollamiento filamentario [132,133], el posicionamiento automático de fibras [134,135] o la pultrusión [136]. Además, el constante progreso en este campo ha permitido el desarrollo de nuevas técnicas, como la fabricación aditiva (impresión 3D). Esta técnica extruye a través de una boquilla un filamento de fibra impregnado con el termoplástico fundido para generar la geometría de la pieza por capas [137–141].

Sin embargo, la necesidad de utilizar técnicas de procesamiento diferentes con una alta demanda energética y la dificultad para impregnar las fibras con los polímeros termoplásticos, limitan su expansión en muchas aplicaciones como sustitutos de FRP basados en resinas termoestables. Su alta viscosidad y elevada temperatura de procesamiento generan algunos problemas como preimpregnados con baja flexibilidad, la formación de zonas secas en semielaborados al evaporar el disolvente o la heterogeneidad en la distribución y contenido de la matriz polimérica. Todo esto resulta en un flujo deficiente del polímero durante el procesamiento que afecta a las propiedades mecánicas del FRP.

Para resolver estos problemas, se ha estudiado en los últimos años, el uso de matrices termoplásticas reactivas para la elaboración de FRP. Se caracterizan por ser resinas termoplásticas de baja viscosidad que permiten el procesamiento de FRP con las mismas técnicas utilizadas para termoestables, y manteniendo las ventajas de los termoplásticos.

1.3. FRP basados en resinas termoplásticas reactivas

Las resinas termoplásticas reactivas están formadas por una mezcla de precursores monómeros u oligómeros de baja viscosidad que, al mezclarse con un iniciador, produce la polimerización *in-situ*. El procesamiento de estas resinas es análogo al de las resinas termoestables. Las fibras secas se impregnan con estas resinas previamente mezcladas con el iniciador y, posteriormente, el sistema polimeriza mediante iniciación térmica o por fotoiniciación [102,142–145]. Por lo tanto, estos sistemas permiten emplear las distintas tecnologías de procesamiento empleadas para la fabricación de FRPs con resinas termoestables, como el moldeo por transferencia de resina (RTM) [146,147], el moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI) [148] o el moldeo por pultrusión [149,150]. En la actualidad, existen únicamente algunos sistemas termoplásticos reactivos comerciales. Estos se basan en matrices acrílicas (Elium®) de Arkema, poliamidas (Bruggolen®) distribuidas por Brüeggemann Chemical y de politereftalato de butileno (Cyclics PBT®) de Cyclics Corporation [151]. Además, se han llevado a cabo investigaciones académicas que exploran el uso de los ésteres cíclicos de ϵ -caprolactona [152–156] y L-lactida [157–161], como monómeros precursores de policaprolactona (PCL) y ácido poliláctico (PLA), respectivamente. Estos estudios han demostrado resultados satisfactorios en la fabricación de materiales compuestos con matrices biodegradables y fibras naturales. Sin embargo, estas matrices de carácter biodegradable no se han postulado como candidatos para la fabricación de FRPs de altas prestaciones a nivel industrial, debido a sus limitadas propiedades mecánicas, estabilidad térmica y elevado precio.

Matrices de poliamida

El proceso más común para obtener poliamidas es una reacción de policondensación entre un éster y una amida. Sin embargo, algunas pueden fabricarse a través de una polimerización por apertura de anillo (ROP) en la que un monómero cíclico (lactama), en la presencia de catalizadores y temperaturas entre 140 – 180 °C, reacciona para dar lugar a cadenas de polímeros lineales (Figura 1.13). La poliamida 6 (PA6) y poliamida 12 (PA12) son polímeros que se pueden obtener a través de ϵ -caprolactama y ω -lauro lactama, respectivamente.

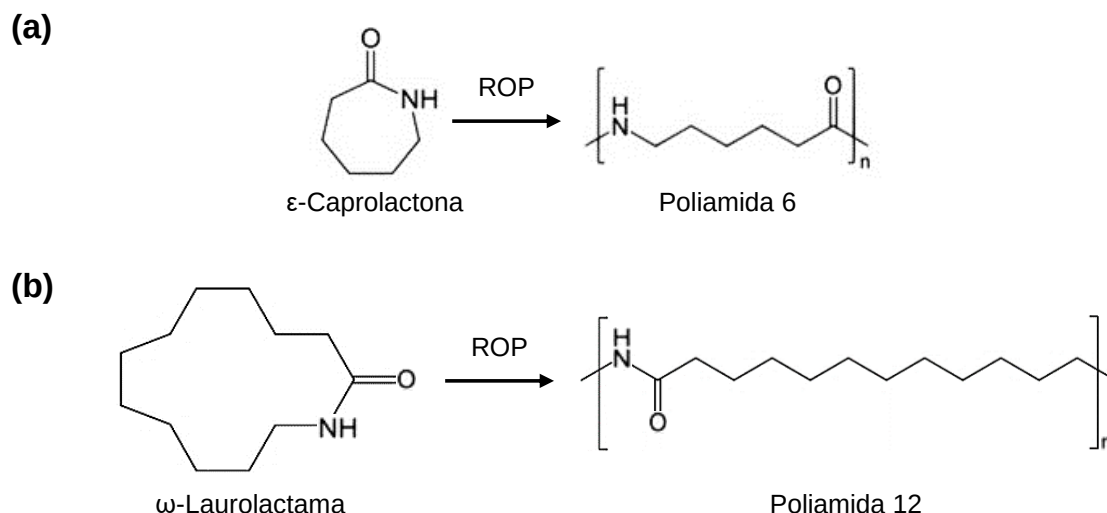


Figura 1.13. Esquema de ROP de (a) ϵ -caprolactama para PA6 y (b) ω -laurolactama para PA12.

Se ha demostrado que la producción de FRP basados en PA6 mediante técnicas de procesamiento industrial es factible, gracias a la baja viscosidad del sistema (monómero, activador y catalizador), el coste reducido de los agentes de reacción, su rápida cinética de polimerización y sus propiedades similares a la PA6 sintetizada mediante policondensación. Sin embargo, presenta algunas desventajas como la naturaleza higroscópica del monómero, que requiere almacenarse al vacío, o la corrosividad de los catalizadores y activadores, que suelen ser sales de hidróxido. Además, el monómero se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente, por lo que ha de calentarse por encima de su punto de fusión, cercano a los 70 °C, para alcanzar una viscosidad baja de 80 - 100 cP. Sibal y col. [162] propusieron por primera vez el uso de ϵ -caprolactama para la fabricación de materiales compuestos mediante moldeo de inyección reactiva (RIM). Pillay y col. [163] modificaron elementos del proceso de infusión asistida por vacío para fabricar laminados de PA6 reforzados con un 60 % de tejido de carbono. Para ello, adaptaron el tanque de almacenamiento, para controlar la temperatura y humedad del monómero y, el proceso de infusión, optimizando un perfil de temperaturas diferenciado para la infusión, a 100 °C, y para la polimerización, a 150 °C. Los laminados resultantes poseían hasta un 64 % en peso de fibra y una conversión del monómero de aproximadamente el 98 %. Otros autores han estudiado la influencia de variables en la polimerización de la ϵ -caprolactama para la fabricación de FRP mediante otros procesos como el RTM [164–167]. Wilhelm y col. [166] descubrieron que la polimerización de la PA6 se puede optimizar duplicando la cantidad de catalizador y activador. Este cambio permite obtener materiales con propiedades mecánicas similares a las de los materiales

fabricados sin humedad. Por su parte, Choi y col. [167] estudiaron el efecto del monómero residual en las propiedades de la PA6, observando que una cantidad mayor al 5 % reduce significativamente el comportamiento mecánico. Así, los ensayos a tracción mostraron que los materiales con un 89 % de conversión de monómero tenían una resistencia a la tracción de 300 MPa, mientras que los materiales con un 99 % de conversión de monómero tenían una resistencia a la tracción cercano a 500 MPa.

Un parámetro clave en el procesado de la PA6 es la temperatura de polimerización, que influirá en el grado de cristalinidad del polímero resultante y, por ende, en sus propiedades mecánicas. Así, si la temperatura es muy elevada, habrá un incremento en la cinética de la reacción y la fase cristalina disminuirá. En cambio, si la temperatura es baja, se dará una mayor cristalización de las cadenas, dificultando el movimiento de los grupos reactivos y afectando el crecimiento de las cadenas poliméricas. Un grado de cristalinidad alto se traduce en mayor módulo, resistencia a la abrasión, y menor absorción de humedad. La contrapartida, sin embargo, es que disminuye tanto la resistencia a impacto como a la deformación elástica. Semperger y col. [168] compararon el comportamiento a flexión de laminados de PA6, procesados por RTM a 150 y 175 °C, obteniendo valores un 30 % y 40 % superiores para el esfuerzo a rotura y el módulo, respectivamente, para el laminado procesado a menor temperatura. Un estudio similar, realizado por Van Rijswijk y col. [169], analizó el efecto de la temperatura de polimerización en CFRP procesados mediante moldeo VARI estudiando la respuesta a tracción de los laminados fabricados a 140, 150, 160 y 170 °C. Observaron que la mejor respuesta a tracción se alcanzó con los laminados fabricados a 150 °C. Por otro lado, observaron mayores deformaciones a rotura en función de la temperatura debido a un menor grado de cristalinidad. Además de la temperatura, se han realizado estudios de la influencia de nanopartículas en la polimerización de ϵ -caprolactama. Yang y col. [170] demostraron como la presencia de nanopartículas de arcillas aniónicas en el proceso ROP de PA6 incrementaba el grado de cristalinidad del polímero. Esto se debe a que las nanopartículas actúan como agente nucleante, favoreciendo la formación de cristales de menor tamaño y aumentando la temperatura de cristalización, por lo que permite polimerizar a mayor temperatura y mejorar la productividad al reducir el tiempo de ciclo. Por ello es necesario alcanzar un punto intermedio en el que haya estructuras cristalinas que aporten mejores propiedades mecánicas, pero sin que la cristalización sea más rápida que la polimerización, lo que causaría una limitación en el movimiento del monómero.

El uso de PA12 como matriz polimérica de FRP de altas prestaciones está menos desarrollado debido a las características intrínsecas del monómero [171–175]. La temperatura de fusión del ω -lauro lactama es cercana a los 154 °C, por lo que se necesita mantener el tanque de almacenamiento entre 200 – 250 °C para tener viscosidades adecuadas para moldeo por RTM o VARI. Además, la PA12 tiene una temperatura de fusión relativamente alta, de 190 °C, lo que conlleva un paso adicional de enfriamiento del material para desmoldear la pieza. Esto implica ciclos de producción largos y energéticamente intensivos, haciéndolo muy costoso a nivel industrial.

Matrices de politereftalato de butileno

El politereftalato de butileno (PBT) es un poliéster con alta dureza, rigidez y baja absorción de humedad (Figura 1.14). Es un termoplástico que suele usarse para aplicaciones estructurales, automoción y embalaje. Su producción puede darse a través de la polimerización de apertura de anillo de oligómeros de tereftalato de butileno cíclicos (CBT) en presencia de catalizadores [176].

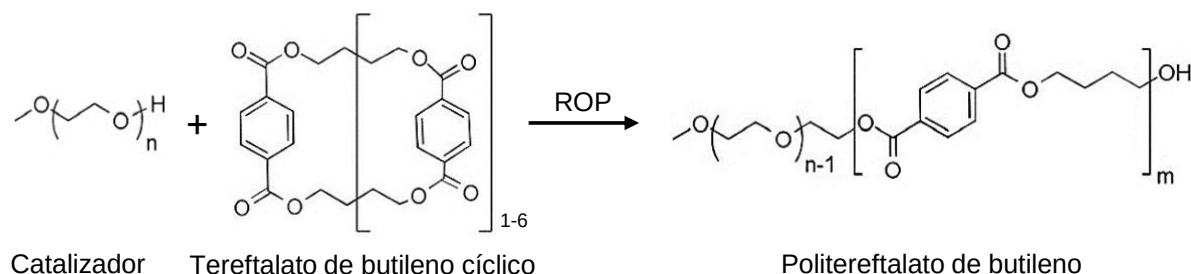


Figura 1.14. Esquema de ROP de oligómeros CBT para obtener PBT.

Uno de los inconvenientes que presenta la mezcla de oligómeros CBT es su alta temperatura de procesamiento, ya que para alcanzar viscosidades bajas de 100 cP, se debe sobrepasar su punto de fusión, cercano a 185 °C. Además, es sensible al agua, por lo que debe añadirse al proceso un paso adicional de secado. Este termoplástico también es un polímero semicristalino, por lo que la temperatura de procesamiento afectará a sus propiedades mecánicas. Archer y col. [177] compararon dos FRPs basados en una matriz epoxi y de PBT fabricadas por RTM con un 48 % en peso de tejido de carbono. Los resultados mostraron un peor comportamiento de los laminados de PBT debido al

alto contenido cristalino tras la polimerización a 190 °C. Esto ocasionó microgrietas a lo largo de la matriz, que redujeron la resistencia a la tracción de la matriz de PBT y causó tensiones localizadas en la superficie de la muestra. Como consecuencia, la resistencia a flexión y la deformación a rotura del material basado en epoxi fueron un 46 y un 27 % superior, respectivamente. Además, la resistencia ILSS del termoplástico fue un 10 % más baja. Yu y col. [178] estudiaron el efecto de diferentes grados de cristalinidad en PBT reforzado con un 50 % en peso de tejidos de carbono. Para ello, moldearon mediante compresión a 230 °C y enfriaron a distintas temperaturas de 185, 195 y 210 °C. Los materiales enfriados a 185 °C obtuvieron las peores propiedades mecánicas frente aquellos enfriados a 210 °C que presentaron una mejora del 26 y 10 % a la resistencia máxima a flexión y cizalla interlaminar, respectivamente. Debido a la complejidad de obtener propiedades mecánicas homogéneas a partir de oligómeros CBT, ocasionada por la fuerte influencia del grado de cristalización, muchos desarrollos se han centrado en la optimización de las condiciones de procesado. Kim y col. [179] adaptaron el proceso de fabricación por compresión de laminados de PBT reforzados con tejidos de carbono. Las muestras de referencia se moldearon a 250 °C durante 2 minutos. En cambio, un segundo grupo de muestras tras el moldeo y previo a su enfriamiento, se sometieron a 200 °C durante 120 minutos. Este proceso en dos etapas resultó en una mejora de las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica del material. La resistencia a la tracción de las muestras moldeadas por compresión a 250 °C durante 2 minutos fue de 440 MPa, mientras que la de las muestras recocidas a 200 °C durante 120 minutos fue de 500 MPa. Además, la estabilidad térmica del segundo grupo mejoró en 10 °C. Por otro lado, algunos autores han afirmado la mejora de las propiedades de estos materiales al adicionarles nanopartículas como nanotubos de carbono [180,181]. Además, el PBT se puede reciclar mediante la despolimerización en CBT o monómeros (1,4-butanodiol y dimetiltereftalato), los cuales presentan propiedades comparables a las de los materiales base cuando se vuelven a procesar [182].

Matrices acrílicas

Las resinas acrílicas son polímeros sintéticos que se obtienen mediante la polimerización de monómeros acrílicos, lo que da como resultado una amplia variedad de productos con propiedades físicas y químicas únicas. El monómero más empleado es el metil metacrilato (MMA) (Figura 1.15) y se utiliza ampliamente en diversos sectores como la

construcción, pinturas, industria automotriz, fabricación de productos de consumo o en odontología. Desde la década de 1960, las resinas acrílicas reforzadas con partículas cerámicas y fibras de vidrio, de carbono [183] o de polietileno de 65 a 70 mm de longitud [184] se usan para la fabricación de prótesis dentales. La principal ventaja de estas resinas reactivas frente a las anteriormente descritas es que los monómeros acrílicos se encuentran en estado líquido con baja viscosidad a temperatura ambiente, lo que facilita el proceso de impregnación de las fibras. Ma y col. [185] prepararon el primer FRP con resina metacrílica reforzada con fibras de vidrio, carbono y aramida mediante la técnica de pultrusión usando un baño del monómero prepolimerizado. Los autores optimizaron el proceso demostrando la viabilidad de la técnica para la fabricación de perfiles de PMMA reforzados con fibra continua. Los perfiles mostraron una resistencia a la tracción de hasta 1.662 MPa tras un post-tratamiento térmico a 190 °C durante 10 min, que reducía la porosidad del material. Recientemente, Arkema ha comercializado una resina acrílica de baja viscosidad, denominada Elium®, basada en una mezcla de monómeros acrílicos líquidos a temperatura ambiente en la que el componente mayoritario es el metil metacrilato. Al adicionar un iniciador peróxido, en presencia de una amina, se genera una reacción redox, que permite polymerizar la resina en unas horas a temperaturas inferiores a 70 °C [186–192]. La reacción vinílica mediante radicales libres de estos monómeros da lugar a un termoplástico amorfo, por lo que, al no tener fase cristalina, sus propiedades mecánicas son más homogéneas.

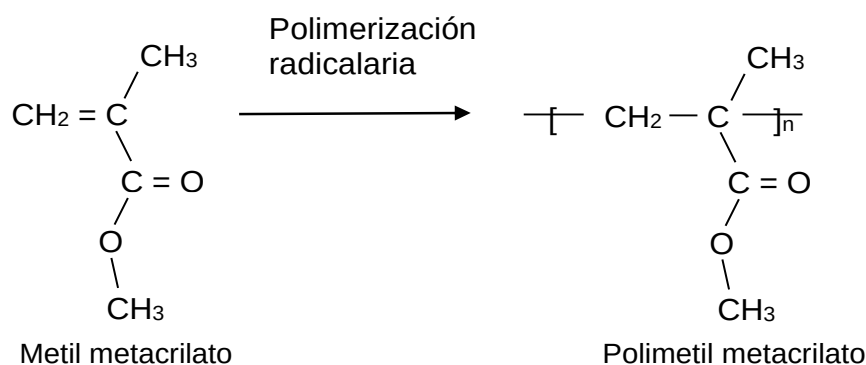


Figura 1.15. Esquema de polimerización de polimetil metacrilato (PMMA).

Numerosos autores han estudiado la viabilidad de esta resina acrílica para fabricar FRPs de altas prestaciones [193–228]. Lorriot y col. [193] compararon las propiedades mecánicas en dirección longitudinal de laminados con un 47 % en volumen de tejidos UD de fibra de vidrio utilizando Elium y una resina epoxi como matrices poliméricas.

Observaron resultados similares, con esfuerzos máximos de 860 MPa y módulos elásticos de 40 GPa. En otro estudio similar, Obande y col. [194] observaron una mejora de más del 35 % frente a una resina epoxi en la resistencia máxima a tracción en dirección transversal de laminados con un 50 % en volumen de fibra de vidrio. Este resultado es de particular interés ya que las propiedades en dirección transversal a la fibra son dependientes de la matriz polimérica. También se han realizado estudios reforzando la matriz con otras fibras como naturales [195–200] y de carbono [201–207]. Chilali y col. [199] estudiaron el efecto del envejecimiento por agua de FRPs basados en Elium y epoxi, reforzados con fibra de lino y moldeados por VARI. En el estudio, demostraron comportamientos similares en ambas matrices con caídas del 58 % de las propiedades a tracción tras un proceso de envejecimiento por inmersión en agua a 25 °C durante 30 días. Bhudolia y col. [207] fabricaron, mediante moldeo RTM, laminados reforzados con un 60 % de fibra de carbono con Elium y epoxi. Ambos tuvieron un comportamiento similar a flexión, llegando incluso a presentar una mayor deformación en el material basado en el termoplástico debido a su respuesta viscoelástica. También se ha analizado el comportamiento a fatiga [208–210], sus propiedades termomecánicas [211,212] así como la influencia de los parámetros de procesado en sus propiedades [213,214].

Por otro lado, existe un alto interés en el estudio del efecto del ensimaje de las fibras en la adhesión interfacial con estas matrices termoplásticas y el desarrollo de productos específicos [215,216]. Beguinell y col. [216] analizaron el efecto de fibras de vidrio y de carbono fabricados con ensimajes para epoxi y acrílicos comerciales. Los ensayos de resistencia a cizalla interfacial resultaron favorables para los laminados reforzados con fibra recubierta con el ensimaje para resinas acrílicas, llegando a mejorar la resistencia en un 50 %. Los autores concluyeron que el uso de un ensimaje adecuado afectará a la durabilidad de los FRPs.

Respecto a las técnicas utilizadas para procesar estos materiales, la mayoría de los trabajos publicados emplean el moldeo VARI [191, 193–199, 206, 208–213, 216–223], aunque también se han hecho mediante impregnación manual [200, 214, 224], RTM [192, 201–204, 207, 215, 217] y pultrusión [225]. Zoller y col. [225] fabricaron piezas mediante pultrusión con un alto contenido en peso de fibra de vidrio, en torno al 81 %, alcanzando propiedades típicas de FRPs de altas prestaciones. Reportaron esfuerzos máximos a tracción y módulos elásticos de 1.241 MPa y 53 GPa, respectivamente, así como un esfuerzo máximo a flexión de 1.291 MPa con un módulo de 45 GPa. Estos

valores fueron posibles gracias a su alto contenido en peso de fibra, característico de este procesado, y al elevado grado de alineamiento de las fibras, favorecido por la baja viscosidad de la resina.

Con el objetivo de seguir mejorando las propiedades de FRPs de altas prestaciones, la comunidad científica lleva años estudiando la adición de nanopartículas de carbono como el grafeno o nanotubos en matrices termoestables. Debido al breve tiempo que lleva la resina Elixir en el mercado (desde 2014), no se encuentran muchos desarrollos que la vinculen con nanopartículas de carbono. Ha sido en el último año cuando grupos de investigación han comenzado a analizar los efectos de mezclar esta matriz con nanopartículas [220–222,226] obteniendo resultados interesantes en la multifuncionalidad del FRP. Demski y col. [221] fabricaron mediante infusión CFRPs basados en Elixir, donde la resina fue previamente mezclada con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Estudiaron el efecto de la concentración de nanopartículas en la conductividad eléctrica del laminado, así como su rendimiento al impacto frente a los materiales sin nanopartículas. La conductividad eléctrica del FRP tuvo un incremento máximo de 5,6 veces frente al material original al adicionar una cantidad de nanotubos del 0,01 % en peso. Mayores concentraciones de nanopartículas propiciaban aglomeraciones que reducían la conductividad. Sin embargo, no observaron una mejora notable en el comportamiento al impacto hasta concentraciones de 0,02 % en peso de MWCNT, resultando en un incremento de la resistencia en un 10 %. Así, concluyeron que el efecto de las aglomeraciones tiene un mayor impacto en la conductividad. En otro estudio, Khan y col. [222] buscaron proporcionar apantallamiento electromagnético a laminados de GFRPs. Para ello, primero fabricaron películas de Elixir mezclados con un 5 % en peso de nanoláminas de grafeno. A continuación, intercalaron dichas películas entre las capas de fibra de vidrio y conformaron el laminado mediante moldeo VARI. Finalmente, los laminados se moldearon por compresión a una temperatura superior a la transición vítrea, T_g , alrededor de los 110 °C. Los materiales así fabricados obtuvieron un apantallamiento electromagnético superior al material original debido a la buena dispersión del grafeno. Además, los autores reportaron una mejora en la resistencia a impacto del 48 %.

La principal ventaja de estos materiales frente a los FRPs basados en termoestables, es su mayor sostenibilidad. Se han llevado a cabo estudios preliminares relacionados con el reprocesado, la reparación mediante soldadura y el reciclado de estos materiales. Bhudolia y col. [227] reportaron mejoras en las uniones por ultrasonidos frente al uso de

adhesivos. Cousins y col. [97] demostraron la posibilidad de termoconformar laminados previamente polimerizados de FRP de fibra continua basada en la resina acrílica Elium. Aplicando 120 °C mediante radiofrecuencia y una presión de 5,4 kPa durante 8 horas, consiguieron generar curvaturas a laminados planos y reprocesarlas para devolverlas a su geometría inicial. Adicionalmente, estos materiales se reciclaron mediante disolventes comunes a temperatura ambiente, pudiendo recuperar la resina y la fibra de vidrio, la cual mantenía la misma resistencia a tracción y una pérdida de rigidez del 12 % respecto a la fibra virgen. Dicho método de reciclaje también lo han demostrado Gebhardt y col. [228] con resultados igualmente positivos en la recuperación de tejidos de carbono de laminados con un 45 % en volumen de fibra. Estos estudios demuestran la viabilidad de las resinas acrílicas como alternativa a las resinas termoestables para la fabricación de FRPs de altas prestaciones y sostenibles, utilizando las mismas técnicas de procesado.

1.4. Sumario

La demanda de distintos sectores por materiales más ligeros y eficientes que los convencionales ha impulsado un aumento considerable en el mercado de polímeros reforzados con fibras de alto rendimiento en los últimos años, y esta tendencia se espera que continúe en el futuro. Sin embargo, esta expansión en su uso conlleva un aumento en la cantidad de desechos generados al llegar al final de su vida útil. Las regulaciones ambientales actuales requieren que todos los materiales sean correctamente recuperados y reciclados, lo que implica que estos materiales deben evolucionar hacia componentes reutilizables.

Para lograr una economía circular en este sentido, hay dos enfoques principales. El primero se centra en desarrollar métodos de procesado y reciclado eficientes que permitan aportar una solución a los residuos generados por los materiales compuestos tradicionales. El segundo enfoque busca el desarrollo de matrices que permitan un reprocesado, recuperación y reciclado adecuados, manteniendo las propiedades mecánicas que ofrecen las matrices termoestables.

La solución con un mayor potencial reside en las resinas termoplásticas reactivas de baja viscosidad, que combinan las ventajas de las resinas termoestables y los polímeros termoplásticos. Al no partir de un polímero con macromoléculas ya formadas que requiera procesos energéticamente intensos, sino de monómeros con baja viscosidad,

estas resinas permiten el uso de técnicas de procesamiento similares a las empleadas para los termoestables, métodos más económicos y simples para obtener polímeros reforzados con fibras de alto rendimiento. Además, cuentan con la ventaja inherente de los termoplásticos, lo que les permite moldearse por calor, generar soldaduras y una separación sencilla, mejorando así su capacidad de reciclaje y recuperación de sus componentes.

Dado que estas resinas representan una solución innovadora en este sector, es crucial continuar su desarrollo, mejorando la adhesión con la fibra mediante el uso de recubrimientos específicos y agregándoles nuevas funcionalidades.

1.5. Referencias

- [1] Peters S, editor. *Handbook of Composites*. 2nd ed. Springer Science & Business Media **2013**, ISBN 978-1-4615-6389-1.
- [2] Ciprian L, Radu P, Ioana E. *The Effects of Fibre Volume Fraction on a Glass-Epoxy Composite Material*. Incas Bulletin **2015**; 7(3): 113–119.
- [3] Abbood IS, Odaa SA, Hasan KF, Jasim MA. *Properties Evaluation of Fiber Reinforced Polymers and Their Constituent Materials Used in Structures – A Review*. Materials Today: Proceedings **2021**; 43: 1003–1008.
- [4] White E, Steinman R, Biefeld LP. *Glass Fiber Reinforced Plastics*. US546928. **1948**.
- [5] Dietz AGH. *High-Strength Plastics*. Proceedings of the National Academy of Sciences **1954**; 40(3): 157–161.
- [6] Beardmore P, Johnson CF. *The Potential for Composites in Structural Automotive Applications*. Composites Science and Technology **1986**; 26(4): 251–281.
- [7] Bacon R. *Filamentary Graphite and Method for Producing the Same*. US2957756A. **1958**.
- [8] Shindo A. *Process for the Preparation of Carbon Fibers*. US3529934A. **1968**.
- [9] Zhang J, Lin G, Vaidya U, Wang H. *Past, Present and Future Prospective of Global Carbon Fibre Composite Developments and Applications*. Composites Part B: Engineering **2023**; 250: 110463.
- [10] Hiken A. *The Evolution of the Composite Fuselage: A Manufacturing Perspective*. SAE International Journal of Aerospace **2019**; 10(2): 82353.
- [11] Patil A, Patel A, Purohit R. *An Overview of Polymeric Materials for Automotive Applications*. Materials Today: Proceedings **2017**; 4(2): 3807–3815.
- [12] Hovorun TP, Berladir K V., Pererva VI, Rudenko SG, Martynov AI. *Modern Materials for Automotive Industry*. Journal of Engineering Sciences **2017**; 4(2): 8–18.
- [13] Ishikawa T, Amaoka K, Masubuchi Y, Yamamoto T, Yamanaka A, Arai M, Takahashi J. *Overview of Automotive Structural Composites Technology Developments in Japan*. Composites Science and Technology **2018**; 155: 221–246.
- [14] Heuss R, Müller N, van Sintern W, Starke A. Lightweight, heavy impact. Report. McKinsey & Company. 2012. Available at: https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/dotcom/client_service/automotive%20and%20assembly/pdfs/lightweight_heavy_impact.ashx (accessed on March 5, **2024**).
- [15] European Commision. *The European Green Deal Communication*. Brussels: **2019**.
- [16] Baturkin D, Hisseine OA, Masmoudi R, Tagnit-Hamou A, Massicotte L. *Valorization of Recycled FRP Materials from Wind Turbine Blades in Concrete*. Resources, Conservation and Recycling **2021**; 174(7): 105807.
- [17] Finnegan W, Jiang Y, Dumergue N, Davies P, Goggins J. *Investigation and Validation of Numerical Models for Composite Wind Turbine Blades*. Journal of Marine Science and Engineering **2021**; 9(5): 525.

- [18] Chen D, Gao P, Huang S, Li C, Yu X. *Static and Dynamic Loading Behavior of a Hybrid Foundation for Offshore Wind Turbines*. Marine Structures **2020**; 71: 102727.
- [19] Wang HL. *Application of Fiber Reinforced Composites in Sports Equipment*. Applied Mechanics and Materials **2013**; 416: 1717–1720.
- [20] Vallittu PK, Närhi TO, Hupa L. *Fiber Glass-Bioactive Glass Composite for Bone Replacing and Bone Anchoring Implants*. Dental Materials **2015**; 31(4): 371–381.
- [21] Vallittu PK. *An Overview of Development and Status of Fiber-Reinforced Composites as Dental and Medical Biomaterials*. Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica **2018**; 4(1): 44–55.
- [22] Ashik KP, Sharma RS. *A Review on Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering **2015**; 3(5): 420–426.
- [23] Amuthakkannan P, Manikandan V, Winowlin Jappes JT, Uthayakumar M. *Effect of Fibre Length and Fibre Content on Mechanical Properties of Short Basalt Fibre Reinforced Polymer Matrix Composites*. Materials Physics and Mechanics **2013**; 16(2): 107–117.
- [24] Avanzini A, Donzella G, Gallina D, Pandini S, Petrogalli C. *Fatigue Behavior and Cyclic Damage of Peek Short Fiber Reinforced Composites*. Composites Part B: Engineering **2013**; 45(1): 397–406.
- [25] Khan SU, Munir A, Hussain R, Kim JK. *Fatigue Damage Behaviors of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites Containing Nanoclay*. Composites Science and Technology **2010**; 70(14): 2077–2085.
- [26] Mazumdar S, Dahl E, Fitzgerald B, O'Dea N. Strategic Growth Opportunities in the Global Composites Industry. Report. Lucintel. 2020. Available at: <https://www.lucintel.com/lucintelBriefFile/201211-Developments%20in%20Global%20Composites%20Industry-Lucintel-12-15-2020.pdf> (accessed on February 5, **2024**).
- [27] Composites Market Size, Share & Trends Analysis Report By Fiber Type, Resin Type, Manufacturing Process, By End-use Industry, By Region and Segment Forecasts, 2023-2031. Available at: <https://www.insightaceanalytic.com/report/composites-market/1646#:~:text=The%20Global%20Composites%20Market%20Size,forecast%20period%20for%202023%2D2031> (accessed on December 20, **2023**).
- [28] Karim MA, Abdullah MZ, Deifalla AF, Azab M, Waqar A. *An Assessment of the Processing Parameters and Application of Fibre-Reinforced Polymers (FRPs) in the Petroleum and Natural Gas Industries: A Review*. Results in Engineering **2023**; 18(1): 101091.
- [29] Roopa TS, Murthy HN, Sudarshan K, Nandagopan OR, Kumar A, Krishna M, Angadi G. *Mechanical Properties of Vinylester/Glass and Polyester/Glass Composites Fabricated by Resin Transfer Molding and Hand Lay-Up*. Journal of Vinyl and Additive Technology **2015**; 21(3): 166–173.
- [30] Alotaibi JG, Alajmi AE, Mehoub GA, Yousif BF. *Epoxy and Polyester Composites' Characteristics under Tribological Loading Conditions*. Polymers **2021**; 13(14): 2230.

- [31] Gupta J, Reynolds N, Chiciudean T, Kendall K. *A Comparative Study between Epoxy and Vinyl Ester CF-SMC for High Volume Automotive Composite Crash Structures*. *Composite Structures* **2020**; 244: 112299.
- [32] Osman A, Elhakeem A, Kaytbay S, Ahmed A. *A Comprehensive Review on the Thermal, Electrical, and Mechanical Properties of Graphene-Based Multi-Functional Epoxy Composites*. *Advanced Composites and Hybrid Materials* **2022**; 5(2): 547–605.
- [33] Moharana S, Sahu BB. *Synthesis and Properties of Epoxy-Based Composites*. *Epoxy-Based Composites* **2022**; 1: 1–28.
- [34] Bello SA, Agunsoye JO, Hassan SB, Zebase Kana MG, Raheem IA. *Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review*. *Tribology in Industry* **2015**; 37(4): 500–524.
- [35] Benmokrane B, Ali AH, Mohamed HM, ElSafty A, Manalo A. *Laboratory Assessment and Durability Performance of Vinyl-Ester, Polyester, and Epoxy Glass-FRP Bars for Concrete Structures*. *Composites Part B: Engineering* **2017**; 114: 163–174.
- [36] De Paiva JMF, Mayer S, Rezende MC. *Evaluation of Mechanical Properties of Four Different Carbon/Epoxy Composites Used in Aeronautical Field*. *Materials Research* **2005**; 8(1): 91–97.
- [37] Campbell F, editor. *Manufacturing Process for Advanced Composites*. Elsevier Science **2014**, ISBN 9781856174152.
- [38] Balasubramanian K, Sultan MTH, Rajeswari N. *Manufacturing Techniques of Composites for Aerospace Applications*. *Sustainable Composites for Aerospace Applications* **2018**; 4: 55–67.
- [39] Deborah Chung DL, editor. *Carbon Composites*. 2nd ed. Elsevier Inc. **2017**, ISBN 9780128044599.
- [40] Boisse P, editor. *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*. Elsevier **2015**, ISBN 9781782423072.
- [41] Rajak DK, Wagh PH, Linul E. *Manufacturing Technologies of Carbon/Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites and Their Properties: A Review*. *Polymers* **2021**; 13(21): 3721.
- [42] Sauer M, Kuhnel M. *Composites Market*. Report. Carbon Composites. 2019. Available at: https://composites-united.com/media/3988/eng_ccev_market-report_2019_short-version.pdf (accessed on February 9, **2024**).
- [43] Chen PY, Feng R, Xu Y, Zhu JH. *Recycling and Reutilization of Waste Carbon Fiber Reinforced Plastics: Current Status and Prospects*. *Polymers* **2023**; 15(17): 3508.
- [44] McConnell VP. *Launching the Carbon Fibre Recycling Industry*. *Reinforced Plastics* **2010**; 54(2): 33–37.
- [45] Naqvi SR, Prabhakara HM, Bramer EA, Dierkes W, Akkerman R, Brem G. *A Critical Review on Recycling of End-of-Life Carbon Fibre/Glass Fibre Reinforced Composites Waste Using Pyrolysis towards a Circular Economy*. *Resources, Conservation and Recycling* **2018**; 136: 118–129.
- [46] Lin L, Schlarb AK. *Recycled Carbon Fibers as Reinforcements for Hybrid PEEK Composites with Excellent Friction and Wear Performance*. *Wear* **2019**; 432: 202928.

- [47] De Fazio D, Boccarusso L, Formisano A, Viscusi A, Durante M. *A Review on the Recycling Technologies of Fibre-Reinforced Plastic (FRP) Materials Used in Industrial Fields*. Journal of Marine Science and Engineering **2023**; 11(4): 851–881.
- [48] Parlamento Europeo, Consejo de la Unión Europea. *Directiva (UE) 2018/850 Del Parlamento Europeo y El Consejo de 30 de Mayo de 2018 Por La Que Se Modifica La Directiva 1999/31/CE Relativa al Vertido de Residuos*. Diario Oficial de La Unión Europea. Serie L **2018**; 150(14 de junio): 100–108.
- [49] Morin C, Loppinet-Serani A, Cansell F, Aymonier C. *Near- and Supercritical Solvolysis of Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon Fibers as a Valuable Resource: State of the Art*. Journal of Supercritical Fluids **2012**; 66: 232–240.
- [50] Meng F, Olivetti EA, Zhao Y, Chang JC, Pickering SJ, McKechnie J. *Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering **2018**; 6(8): 9854–9865.
- [51] Song YS, Youn JR, Gutowski TG. *Life Cycle Energy Analysis of Fiber-Reinforced Composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2009**; 40(8): 1257–1265.
- [52] Gharde S, Kandasubramanian B. *Mechanochemical and Chemical Recycling Methodologies for the Fibre Reinforced Plastic (FRP)*. Environmental Technology & Innovation **2019**; 14: 100311.
- [53] Qureshi J. *A Review of Recycling Methods for Fibre Reinforced Polymer Composites*. Sustainability **2022**; 14(24): 16855.
- [54] Santiago Bethencourt A, Peñas Caballero M, Hernández Santana M, Verdejo Márquez R, López Manchado MÁ. *Materiales Compuestos “Eco-Friendly.”* Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros **2021**; 121(766): 5–10.
- [55] Job S, Leeke G, Mativenga P, Oliveux G, Pickering S, Shuaib N. *Composites Recycling – Where are we now?*. Report. Composites UK. 2016. Available at: <https://compositesuk.co.uk/wp-content/uploads/2021/10/Recycling-Report-2016-Light-Background.pdf> (accessed on January 12, **2024**).
- [56] Yang Y, Boom R, Irion B, van Heerden DJ, Kuiper P, de Wit H. *Recycling of Composite Materials*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **2012**; 51: 53–68.
- [57] Vincent GA, de Bruijn TA, Wijskamp S, Abdul Rasheed MI, van Drongelen M, Akkerman R. *Shredding and Sieving Thermoplastic Composite Scrap: Method Development and Analyses of the Fibre Length Distributions*. Composites Part B: Engineering **2019**; 176: 107197.
- [58] Ma C, Sánchez-Rodríguez D, Kamo T. *Influence of Thermal Treatment on the Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastics under Various Conditions*. Polymer Degradation and Stability **2020**; 178: 109199.
- [59] Jiang L, Ulven CA, Gutschmidt D, Anderson M, Balo S, Lee M, Vigness J. *Recycling Carbon Fiber Composites Using Microwave Irradiation: Reinforcement Study of the Recycled Fiber in New Composites*. Journal of Applied Polymer Science **2015**; 132(41): 42658.

- [60] Pender K, Yang L. *Investigation of Catalyzed Thermal Recycling for Glass Fiber-reinforced Epoxy Using Fluidized Bed Process*. Polymer Composites **2019**; 40(9): 3510–3519.
- [61] Okajima I, Hiramatsu M, Shimamura Y, Awaya T, Sako T. *Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Plastic Using Supercritical Methanol*. Journal of Supercritical Fluids **2014**; 91: 68–76.
- [62] Hofmann MA, Shahid AT, Garrido M, Ferreira MJ, Correia JR, Bordado JC. *Biobased Thermosetting Polyester Resin for High-Performance Applications*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering **2022**; 10(11): 3442–3454.
- [63] Ipakchi H, Shegeft A, Rezadoust AM, Zohuriaan-Mehr MJ, Kabiri K, Sajjadi S. *Bio-Resourced Furan Resin as a Sustainable Alternative to Petroleum-Based Phenolic Resin for Making GFR Polymer Composites*. Iranian Polymer Journal **2020**; 29(4): 287–299.
- [64] Mattar N, Langlois V, Renard E, Rademacker T, Hübner F, Demleitner M, Altstädt V, Ruckdäschel H, Rios De Anda A. *Fully Bio-Based Epoxy-Amine Thermosets Reinforced with Recycled Carbon Fibers as a Low Carbon-Footprint Composite Alternative*. ACS Applied Polymer Materials **2021**; 3(1): 426–435.
- [65] Capretti M, Giammaria V, Santulli C, Boria S, Del Bianco G. *Use of Bio-Epoxyes and Their Effect on the Performance of Polymer Composites: A Critical Review*. Polymers **2023**; 15(24): 4733.
- [66] Boursier C, Ciardiello R, Tridello A, Paolino DS. *Epoxy and Bio-Based Epoxy Carbon Fiber Twill Composites: Comparison of the Quasi-Static Properties*. Materials **2023**; 16(4): 1601.
- [67] Zhang Y, Yuan Z, Xu C. *Bio-based resins for fiber-reinforced polymer composites*. In: Lau A, Hung P, editors. Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites. Woodhead Publishing **2017**, ISBN 978-0-08-100656-6.
- [68] Liu J, Zhang L, Shun W, Dai J, Peng Y, Liu X. *Recent Development on Bio-Based Thermosetting Resins*. Journal of Polymer Science **2021**; 59(14): 1474–1490.
- [69] Liu J, Wang S, Peng Y, Zhu J, Zhao W, Liu X. *Advances in Sustainable Thermosetting Resins: From Renewable Feedstock to High Performance and Recyclability*. Progress in Polymer Science **2021**; 113: 101353.
- [70] Xu Y, Ma H, Zhang H, Xu S, Cheng X, Bi L, Jiang J, Chen Y. *A Dual Dynamic Network Self-Healing Bio-Based Vitrimer and Its Application in Multiply Recyclable Carbon Fiber Reinforced Polymers*. Industrial Crops and Products **2023**; 198: 116755.
- [71] Weidmann S, Volk P, Mitschang P, Markaide N. *Investigations on Thermoforming of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Vitrimer Composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2022**; 154: 106791.
- [72] Chabert E, Vial J, Cauchois JP, Mihaluta M, Tournilhac F. *Multiple Welding of Long Fiber Epoxy Vitrimer Composites*. Soft Matter **2016**; 12(21): 4838–4845.
- [73] Yu L, Zhu C, Sun XH, Salter J, Wu HA, Jin Y, Zhang W, Long R. *Rapid Fabrication of Malleable Fiber Reinforced Composites with Vitrimer Powder*. ACS Applied Polymer Materials **2019**; 1(9): 2535–2542.
- [74] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. *Silica-like Malleable Materials from Permanent Organic Networks*. Science **2011**; 334: 965–968.

- [75] Memon H, Wei Y, Zhang L, Jiang Q, Liu W. *An Imine-Containing Epoxy Vitrimer with Versatile Recyclability and Its Application in Fully Recyclable Carbon Fiber Reinforced Composites*. Composites Science and Technology **2020**; 199: 108314.
- [76] Sharma H, Rana S, Singh P, Hayashi M, Binder WH, Rossegger E, Kumar A, Schlögl S. *Self-Healable Fiber-Reinforced Vitrimer Composites: Overview and Future Prospects*. RSC Advances **2022**; 12(50): 32569–32582.
- [77] Liu T, Zhao B, Zhang J. *Recent Development of Repairable, Malleable and Recyclable Thermosetting Polymers through Dynamic Transesterification*. Polymer **2020**; 194: 122392.
- [78] Ivanov SG, Beyens D, Gorbatikh L, Lomov S V. *Damage Development in Woven Carbon Fibre Thermoplastic Laminates with PPS and PEEK Matrices: A Comparative Study*. Journal of Composite Materials **2017**; 51(5): 637–647.
- [79] Kim YH, Yoon SW, Lee JW, Ha JC, Murakami RI. *Effect of Moisture Absorption and Fiber Ply Orientation for Artificial Hip Joint on the Mechanical Properties of Carbon/PEEK Composites*. Advanced Materials Research **2013**; 774: 1326–1335.
- [80] Topolo. Reinforced Thermoplastic Pipe. Available at: <https://topolocfrt.com/reinforced-thermoplastic-pipe/230> (accessed on January 16, **2024**).
- [81] Wang Y, Zhang J, Zhang J, Zhou Z. *Temperature Effects on Mechanical Properties of Woven Thermoplastic Composites for Secondary Aircraft Structure Applications*. MATEC Web of Conferences **2017**; 108: 01009.
- [82] Arikan V, Sayman O. *Comparative Study on Repeated Impact Response of E-Glass Fiber Reinforced Polypropylene & Epoxy Matrix Composites*. Composites Part B: Engineering **2015**; 83: 1–6.
- [83] Vieille B, Casado VM, Bouvet C. *Influence of Matrix Toughness and Ductility on the Compression-after-Impact Behavior of Woven-Ply Thermoplastic- and Thermosetting-Composites: A Comparative Study*. Composite Structures **2014**; 110(1): 207–218.
- [84] Al-darkazali A, Çolak P, Kadioğlu K, Günaydın E, Inanç I, Demircan Ö. *Mechanical Properties of Thermoplastic and Thermoset Composites Reinforced with 3D Biaxial Warp-Knitted Fabrics*. Applied Composite Materials **2018**; 25(4): 939–951.
- [85] Kwon DJ, Kim NSR, Jang YJ, Choi HH, Kim K, Kim GH, Kong J, Nam SY. *Impacts of Thermoplastics Content on Mechanical Properties of Continuous Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites*. Composites Part B: Engineering **2021**; 216: 108859.
- [86] Nishida H, Carvelli V, Fujii T, Okubo K. *Thermoplastic vs. Thermoset Epoxy Carbon Textile Composites*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **2018**; 406(1): 012043.
- [87] Han L, Song Y, Qi H, Yang J-S, Li S, Liu P-A. *A Comparative Study on the Mechanical Properties of Open-Hole Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Composite Materials*. Polymers **2023**; 15(22): 4468.
- [88] Sudhin AU, Remanan M, Jayanarayanan K. *Comparison of Properties of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Composites for Aerospace Applications*. Materials Today: Proceedings **2020**; 24: 453–462.

- [89] Vieille B, Casado VM, Bouvet C. *About the Impact Behavior of Woven-Ply Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastic- and Thermosetting-Composites: A Comparative Study*. *Composite Structures* **2013**; 101: 9–21.
- [90] Schuhler E, Coppalle A, Vieille B, Yon J, Carpiér Y. *Behaviour of Aeronautical Polymer Composite to Flame: A Comparative Study of Thermoset- and Thermoplastic-Based Laminate*. *Polymer Degradation and Stability* **2018**; 152: 105–115.
- [91] Seferis JC, Velisaris CN, Drakonakis VM. *Prepreg Manufacturing*. In: Nicolais L, editor. *Encyclopedia of Composites*. Wiley **2011** ISBN 9780470128282.
- [92] Meza-Mendoza GI, Chávez-García DH, Leyva JAL, Ponce M. *Cure Cycle Analysis in Thermoset Polymers by Thermal and Mechanical Analysis*. *MRS Advances* **2018**; 3(63): 3811–3816.
- [93] Davies P, Cantwell W, Jar P, Bourban P, Zysman V, Kausch H. *Joining and Repair of a Carbon Fibre-Reinforced Thermoplastic*. *Composites* **1991**; 22(6): 425–431.
- [94] Sachs U, Akkerman R. *Viscoelastic Bending Model for Continuous Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites in Melt*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2017**; 100: 333–341.
- [95] Wang K, Shriver D, Li Y, Banu M, Hu SJ, Xiao G, Arinez J, Fan HT. *Characterization of Weld Attributes in Ultrasonic Welding of Short Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites*. *Journal of Manufacturing Processes* **2017**; 29: 124–132.
- [96] Huang Y, Meng X, Xie Y, Wan L, Lv Z, Cao J, Feng J. *Friction Stir Welding/Processing of Polymers and Polymer Matrix Composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2018**; 105: 235–257.
- [97] Cousins DS, Suzuki Y, Murray RE, Samaniuk JR, Stebner AP. *Recycling Glass Fiber Thermoplastic Composites from Wind Turbine Blades*. *Journal of Cleaner Production* **2019**; 209: 1252–1263.
- [98] Tian X, Liu T, Wang Q, Dilmurat A, Li D, Ziegmann G. *Recycling and Remanufacturing of 3D Printed Continuous Carbon Fiber Reinforced PLA Composites*. *Journal of Cleaner Production* **2017**; 142: 1609–1618.
- [99] Lila MK, Singhal A, Banwait SS, Singh I. *A Recyclability Study of Bagasse Fiber Reinforced Polypropylene Composites*. *Polymer Degradation and Stability* **2018**; 152: 272–279.
- [100] Schinner G, Brandt J, Richter H. *Recycling Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites*. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **1996**; 9(3): 239–245.
- [101] Almushaikeh AM, Alaswad SO, Alsuhybani MS, AlOtaibi BM, Alarifi IM, Alqahtani NB, Aldosari SM, Alsaleh SS, Haidyrah AS, Alolyan AA, Alshammari BA. *Manufacturing of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics and Its Recovery of Carbon Fiber: A Review*. *Polymer Testing* **2023**; 122: 108029.
- [102] Vaidya UK, Chawla KK. *Processing of Fibre Reinforced Thermoplastic Composites*. *International Materials Reviews* **2008**; 53(4): 185–218.
- [103] Yao SS, Jin FL, Rhee KY, Hui D, Park SJ. *Recent Advances in Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites: A Review*. *Composites Part B: Engineering* **2018**; 142: 241–250.
- [104] Qiao Y, Fring LD, Pallaka MR, Simmons KL. *A Review of the Fabrication Methods and Mechanical Behavior of Continuous Thermoplastic Polymer Fiber-*

- Thermoplastic Polymer Matrix Composites*. *Polymer Composites* **2023**; 44(2): 694–733.
- [105] Suresh A, Harsha AP, Ghosh MK. *Solid Particle Erosion of Unidirectional Fibre Reinforced Thermoplastic Composites*. *Wear* **2009**; 267(9): 1516–1524.
- [106] Fujihara K, Huang ZM, Ramakrishna S, Hamada H. *Influence of Processing Conditions on Bending Property of Continuous Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites*. *Composites Science and Technology* **2004**; 64(16): 2525–2534.
- [107] Gabr MH, Okumura W, Ueda H, Kuriyama W, Uzawa K, Kimpura I. *Mechanical and Thermal Properties of Carbon Fiber/Polypropylene Composite Filled with Nano-Clay*. *Composites Part B: Engineering* **2015**; 69: 94–100.
- [108] Jia MY, Li CX, Xue P, Chen K, Chen TH. *Research on the Melt Impregnation of Continuous Carbon Fiber Reinforced Nylon 66 Composites*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2016**; 137(1): 1–5.
- [109] Wu GM, Schultz JM. *Processing and Properties of Solution Impregnated Carbon Fiber Reinforced Polyethersulfone Composites*. *Polymer Composites* **2000**; 21(2): 223–230.
- [110] Zheng L, Liao GX, Gu TS, Han YJ, Jian XG. *Modified Continuous Carbon Fiber-Reinforced Poly(Phthalazinone Ether Sulfone Ketone) Composites by Blending Polyetherimide and Polyethersulfone*. *Polymer Composites* **2009**; 30(12): 1842–1847.
- [111] McGregor OPL, Somashekar AA, Bhattacharyya D, McGregor OPL, Duhovic M. *Pre-Impregnated Natural Fibre-Thermoplastic Composite Tape Manufacture Using a Novel Process*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2017**; 101: 59–71.
- [112] Valente M, Rossitti I, Sambucci M. *Different Production Processes for Thermoplastic Composite Materials: Sustainability versus Mechanical Properties and Processes Parameter*. *Polymers* **2023**; 15(1): 242–266.
- [113] Kobayashi S, Tsukada T, Morimoto T. *Resin Impregnation Behavior in Carbon Fiber Reinforced Polyamide 6 Composite: Effects of Yarn Thickness, Fabric Lamination and Sizing Agent*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2017**; 101: 283–289.
- [114] Kazano S, Osada T, Kobayashi S, Goto K. *Experimental and Analytical Investigation on Resin Impregnation Behavior in Continuous Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Polyimide Composites*. *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes* **2018**; 4(1): 1–13.
- [115] Hu J, Zhang H, Li S, Ji C, Chen S, Zhou Z, Wang B. *Process Parameter–Mechanical Property Relationships and Influence Mechanism of Advanced CFF/PEEK Thermoplastic Composites*. *Polymer Composites* **2022**; 43(8): 5119–5132.
- [116] Vitiello L, Papa I, Lopresto V, Mocerino D, Filippone G, Russo P. *Manufacturing of Bio-Polyamide 11/Basalt Thermoplastic Laminates by Hot Compaction: The Key-Role of Matrix Rheology*. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2023**; 36(5): 1877–1892.
- [117] Tohidi SD, Rocha AM, Dencheva N V., Pouzada AS, Denchev Z. *Comparative Structural and Mechanical Studies on Polyamide 6 Knitted-Reinforced Single*

- Polymer Composites Prepared by Different Reactive Processing Techniques*. Polymer Composites **2019**; 40: 886–897.
- [118] Tohidi SD, Dencheva N, Denchev Z, Rocha AM, Engesser B. *Development and Characterization of Single Polymer Composites Prepared by Compression Molding of Polyamide 6 Empty Microcapsules and Novel Woven Textile Structures*. Materials Today Communications **2020**; 23: 100912.
- [119] Rath M, Kreuzberger S, Hinrichsen G. *Manufacture of Aramid Fibre Reinforced Nylon-12 by Dry Powder Impregnation Process*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **1998**; 29(8): 933–938.
- [120] Padaki S, Drzal LT. *A Simulation Study on the Effects of Particle Size on the Consolidation of Polymer Powder Impregnated Tapes*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **1999**; 30(3): 325–337.
- [121] Iyer SR, Drzal LT. *Manufacture of Powder-Impregnated Thermoplastic Composites*. Thermoplastic Composite Material **1990**; 3(4): 325–355.
- [122] Souza BR, Di Benedetto RM, Hirayama D, De Andrade Raponi O, Barbosa LCM, Juniora ACA. *Manufacturing and Characterization of Jute/PP Thermoplastic Commingled Composite*. Materials Research **2017**; 20: 466–471.
- [123] Formisano A, Papa I, Lopresto V, Langella A. *Influence of the Manufacturing Technology on Impact and Flexural Properties of GF/PP Commingled Twill Fabric Laminates*. Journal of Materials Processing Technology **2019**; 274: 116275.
- [124] Raji M, Abdellaoui H, Essabir H, Kakou CA, Bouhfid R, El Kacem Qaiss A. *Prediction of the Cyclic Durability of Woven-Hybrid Composites*. Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites **2019**; 3: 27–62.
- [125] Lin TA, Chuang YC, Lin JY, Lin MC, Lou CW, Lin JH. *Weaving Carbon Fiber/Recycled Polypropylene Selvages to Reinforce the Polymer-Based Protective Composite Fabrics: Manufacturing Techniques and Electromagnetic Shielding Effectiveness*. Polymer Composites **2019**; 40: 1910–1917.
- [126] Lu C, Xu N, Zheng T, Zhang X, Lv H, Lu X, Xiao L, Zhang D. *The Optimization of Process Parameters and Characterization of High-Performance CF/PEEK Composites Prepared by Flexible CF/PEEK Plain Weave Fabrics*. Polymers **2018**; 11(1): 53–69.
- [127] Xu Z, Zhang M, Gao SH, Wang G, Zhang S, Luan J. *Study on Mechanical Properties of Unidirectional Continuous Carbon Fiber-Reinforced PEEK Composites Fabricated by the Wrapped Yarn Method*. Polymer Composites **2019**; 40(1): 56–69.
- [128] Xu Z, Wang G, Hu J, Zhang M, Zhang S, Gai X, Li Y, Yu R, Luan J. *Influence of Processing Conditions on Tensile Property of Continuous Glass Fiber-Reinforced PEEK Composites Fabricated by the Co-Wrapped Yarn Method*. High Performance Polymers **2018**; 30(4): 489–499.
- [129] Zhai W, Wang P, Legrand X, Soulat D, Ferreira M. *Effects of Micro-Braiding and Co-Wrapping Techniques on Characteristics of Flax/Polypropylene-Based Hybrid Yarn: A Comparative Study*. Polymers **2020**; 12(11): 2559.
- [130] Sukmawan R, Takagi H, Nakagaito AN. *Strength Evaluation of Cross-Ply Green Composite Laminates Reinforced by Bamboo Fiber*. Composites Part B: Engineering **2016**; 84: 9–16.

- [131] Zolfaghari A, Behraves AH, Adli A. *Continuous Glass Fiber Reinforced Wood Plastic Composite in Extrusion Process: Mechanical Properties*. Materials and Design **2013**; 51: 701–708.
- [132] Wong JCH, Blanco JM, Ermanni P. *Filament Winding of Aramid/PA6 Commingled Yarns with in Situ Consolidation*. Journal of Thermoplastic Composite Materials **2018**; 31(4): 465–482.
- [133] Nunes JP, Van Hattum FWJ, Bernardo CA, Silva JF, Marques AT. *Advances in Thermoplastic Matrix Towpregs Processing*. Journal of Thermoplastic Composite Materials **2004**; 17(6): 523–544.
- [134] Qureshi Z, Swait T, Scaife R, El-Dessouky HM. *In Situ Consolidation of Thermoplastic Prepreg Tape Using Automated Tape Placement Technology: Potential and Possibilities*. Composites Part B: Engineering **2014**; 66: 255–267.
- [135] Yassin K, Hojjati M. *Processing of Thermoplastic Matrix Composites through Automated Fiber Placement and Tape Laying Methods: A Review*. Journal of Thermoplastic Composite Materials **2018**; 31(12): 1676–1725.
- [136] Novo PJ, Silva JF, Nunes JP, Marques AT. *Pultrusion of Fibre Reinforced Thermoplastic Pre-Impregnated Materials*. Composites Part B: Engineering **2016**; 89: 328–339.
- [137] Uşun A, Gümrük R. *The Mechanical Performance of the 3D Printed Composites Produced with Continuous Carbon Fiber Reinforced Filaments Obtained via Melt Impregnation*. Additive Manufacturing **2021**; 46: 102112.
- [138] Karaş B, Smith PJ, Fairclough JPA, Mumtaz K. *Additive Manufacturing of High Density Carbon Fibre Reinforced Polymer Composites*. Additive Manufacturing **2022**; 58: 103044.
- [139] Liu S, Li Y, Li N. *A Novel Free-Hanging 3D Printing Method for Continuous Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Lattice Truss Core Structures*. Materials and Design **2018**; 137: 235–244.
- [140] Matsuzaki R, Ueda M, Namiki M, Jeong TK, Asahara H, Horiguchi K, Nakamura T, Todoroki A, Hirano Y. *Three-Dimensional Printing of Continuous-Fiber Composites by in-Nozzle Impregnation*. Scientific Reports **2016**; 6(1): 1–7.
- [141] Bettini P, Alitta G, Sala G, Di Landro L. *Fused Deposition Technique for Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic*. Journal of Materials Engineering and Performance **2017**; 26(2): 843–848.
- [142] Valente M, Rossitti I, Biblioteca I, Sambucci M. *Thermoplastic Composite Materials Approach for More Circular Components: From Monomer to In Situ Polymerization, a Review*. Journal of Composites Science **2022**; 6(5): 132–150.
- [143] Bodaghi M, Park CH, Krawczak P. *Reactive Processing of Acrylic-Based Thermoplastic Composites: A Mini-Review*. Frontiers in Materials **2022**; 9: 931338.
- [144] Qin Y, Summerscales J, Graham-Jones J, Meng M, Pemberton R. *Monomer Selection for In Situ Polymerization Infusion Manufacture of Natural-Fiber Reinforced Thermoplastic-Matrix Marine Composites*. Polymers **2020**; 12(12): 2928.
- [145] Li MX, Mo HL, Lee SK, Ren Y, Zhang W, Choi SW. *Rapid Impregnating Resins for Fiber-Reinforced Composites Used in the Automobile Industry*. Polymers **2023**; 15(20): 4192.

- [146] Boros R, Sibikin I, Ageyeva T, Kovács JG. *Development and Validation of a Test Mold for Thermoplastic Resin Transfer Molding of Reactive PA-6*. *Polymers* **2020**; 12(4): 976.
- [147] Kim BJ, Cha SH, Park Y Bin. *Ultra-High-Speed Processing of Nanomaterial-Reinforced Woven Carbon Fiber/Polyamide 6 Composites Using Reactive Thermoplastic Resin Transfer Molding*. *Composites Part B: Engineering* **2018**; 143: 36–46.
- [148] Obande W, Ó Brádaigh CM, Ray D. *Continuous Fibre-Reinforced Thermoplastic Acrylic-Matrix Composites Prepared by Liquid Resin Infusion – A Review*. *Composites Part B: Engineering* **2021**; 215: 108771.
- [149] Epple S, Bonten C. *Production of Continuous Fiber Thermoplastic Composites by In-Situ Pultrusion*. *AIP Conference Proceedings* **2014**; 1593: 454–457.
- [150] Zoller A, Escalé P, Gérard P. *Pultrusion of Bendable Continuous Fibers Reinforced Composites With Reactive Acrylic Thermoplastic ELIUM® Resin*. *Frontiers in Materials* **2019**; 6: 482691.
- [151] Miranda Campos B, Bourbigot S, Fontaine G, Bonnet F. *Thermoplastic Matrix-Based Composites Produced by Resin Transfer Molding: A Review*. *Polymer Composites* **2022**; 43(5): 2485–2506.
- [152] Corden TJ, Jones IA, Rudd CD, Christian P, Downes S. *Initial Development into a Novel Technique for Manufacturing a Long Fibre Thermoplastic Bioabsorbable Composite: In-Situ Polymerisation of Poly- ϵ -Caprolactone*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1999**; 30(6): 737–746.
- [153] Christian P, Jones IA, Rudd CD, Campbell RI, Corden TJ. *Monomer Transfer Moulding and Rapid Prototyping Methods for Fibre Reinforced Thermoplastics for Medical Applications*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2001**; 32(7): 969–976.
- [154] Kayan GÖ, Kayan A. *Polycaprolactone Composites/Blends and Their Applications Especially in Water Treatment*. *Chemical Engineering* **2023**; 7(6): 104–140.
- [155] Ilyas RA, Zuhri MYM, Norrrahim MNF, Misenan MSM, Jenol MA, Samsudin SA, Nurazzi NM, Asyraf MRM, Supian ABM, Bangar SP, Nadlene R, Sharma S, Omran AAB. *Natural Fiber-Reinforced Polycaprolactone Green and Hybrid Biocomposites for Various Advanced Applications*. *Polymers* **2022**; 14(1): 182–210.
- [156] Miranda Campos B, Fontaine G, Bourbigot S, Stoclet G, Bonnet F. *Poly(l-Lactide-Co- ϵ -Caprolactone) Matrix Composites Produced in One Step by In Situ Polymerization in TP-RTM*. *ACS Applied Polymer Materials* **2022**; 4(10): 6797–6802.
- [157] Louisy E, Samyn F, Bourbigot S, Fontaine G, Bonnet F. *Preparation of Glass Fabric/Poly(l-Lactide) Composites by Thermoplastic Resin Transfer Molding*. *Polymers* **2019**; 11(2): 339–347.
- [158] Kaseem M. *Poly(Lactic Acid) Composites*. *Materials* **2019**; 12(21): 3586.
- [159] Ilyas RA, Sapuan SM, Harussani MM, Hakimi MYAY, Haziq MZM, Atikah MSN, Asyraf MRM, Ishak MR, Razman MR, Nurazzi NM, Norrrahim MNF, Abrial H, Asrofi M. *Poly(lactic Acid) (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications*. *Polymers* **2021**; 13(8): 1326.
- [160] Demina VA, Krasheninnikov S V., Buzin AI, Kamysinsky RA, Sadovskaya N V., Goncharov EN, Zhukova NA, Khvostov M V., Pavlova A V., Tolstikova TG, Sedush

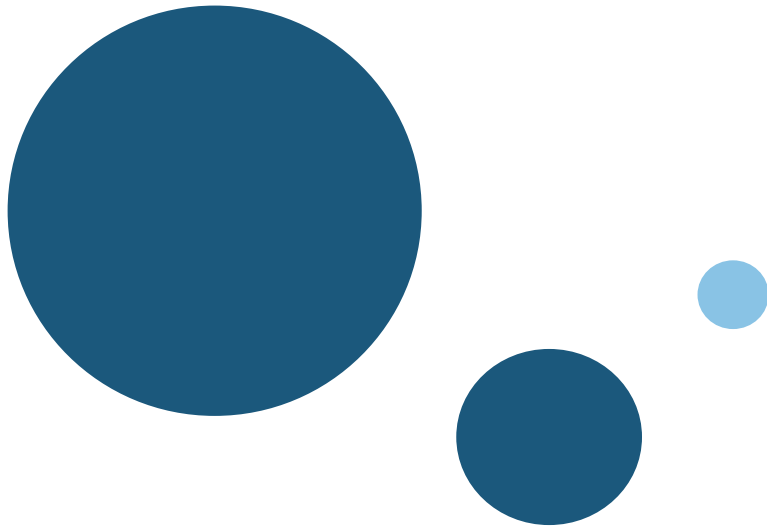
- NG, Chvalun SN. *Biodegradable Poly(l-Lactide)/Calcium Phosphate Composites with Improved Properties for Orthopedics: Effect of Filler and Polymer Crystallinity*. Materials Science and Engineering: C **2020**; 112: 110813.
- [161] Masirek R, Kulinski Z, Chionna D, Piorkowska E, Pracella M. *Composites of Poly(L-Lactide) with Hemp Fibers: Morphology and Thermal and Mechanical Properties*. Journal of Applied Polymer Science **2007**; 105(1): 255–268.
- [162] Sibál PW, Camargo RE, Macosko CW. *Designing Nylon-6 Polymerization Systems for RIM*. Polymer Process Engineering **1983**; 1(2): 147–169.
- [163] Pillay S, Vaidya UK, Janowski GM. *Liquid Molding of Carbon Fabric-Reinforced Nylon Matrix Composite Laminates*. Journal of Thermoplastic Composite Materials **2005**; 18(6): 509–527.
- [164] Murray J, Robert C, Gleich K, McCarthy ED, Ó Brádaigh CM. *Manufacturing of Unidirectional Stitched Glass Fabric Reinforced Polyamide 6 by Thermoplastic Resin Transfer Moulding*. Materials and Design **2020**; 189: 108512.
- [165] Gong Y, Yang G. *All-Polyamide Composites Prepared by Resin Transfer Molding*. Journal of Materials Science **2010**; 45(19): 5237–5243.
- [166] Wendel R, Rosenberg P, Wilhelm M, Henning F. *Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam under the Influence of Water: 2. Kinetic Model*. Journal of Composites Science **2020**; 4(1): 8–20.
- [167] Choi CW, Jin JW, Lee H, Huh M, Kang KW. *Optimal Polymerization Conditions in Thermoplastic-Resin Transfer Molding Process for Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced PA6 Composites Using the Response Surface Method*. Fibers and Polymers **2019**; 20(5): 1021–1028.
- [168] Semperger OV, Suplicz A. *The Effect of the Parameters of T-RTM on the Properties of Polyamide 6 Prepared by in Situ Polymerization*. Materials **2019**; 13(1): 4–15.
- [169] van Rijswijk K, Bersee HEN, Beukers A, Picken SJ, van Geenen AA. *Optimisation of Anionic Polyamide-6 for Vacuum Infusion of Thermoplastic Composites: Influence of Polymerisation Temperature on Matrix Properties*. Polymer Testing **2006**; 25(3): 392–404.
- [170] Yang Z, Peng H, Wang W, Liu T. *Crystallization Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science **2010**; 116(5): 2658–2667.
- [171] Rosso P, Friedrich K, Wollny A, Mülhaupt R. *A Novel Polyamide 12 Polymerization System and Its Use for a LCM-Process to Produce CFRP*. Journal of Thermoplastic Composite Materials **2005**; 18(1): 77–90.
- [172] Wakeman MD, Zingraff L, Bourban PE, Månson JAE, Blanchard P. *Stamp Forming of Carbon Fibre/PA12 Composites – A Comparison of a Reactive Impregnation Process and a Commingled Yarn System*. Composites Science and Technology **2006**; 66(1): 19–35.
- [173] Zingraff L, Michaud V, Bourban PE, Månson JAE. *Resin Transfer Moulding of Anionically Polymerised Polyamide 12*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2005**; 36(12): 1675–1686.
- [174] Sibikin I, Karger-Kocsis J. *Toward Industrial Use of Anionically Activated Lactam Polymers: Past, Present and Future*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research **2018**; 1(1): 48–60.

- [175] Sedush NG, Izraylit V V., Mailyan AK, Savinov D V., Kiryukhin YI, Chvalun SN. *Kinetics of Ring-Opening Polymerization of d,l-Lactide Catalyzed by Functional Zn–Guanidine Complex with Biphenyl-4-Methanol Activator*. Mendelev Communications **2017**; 27(3): 281–282.
- [176] Abt T, Sánchez-Soto M. *A Review of the Recent Advances in Cyclic Butylene Terephthalate Technology and Its Composites*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **2017**; 42(3): 173–217.
- [177] Archer E, Mulligan R, Dixon D, Buchanan S, Stewart G, McIlhagger AT. *An Investigation into Thermoplastic Matrix 3D Woven Carbon Fibre Composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites **2012**; 31(13): 863–873.
- [178] Rwei S, Yu T, Wu M, Yang C. *Effects of Crystalline Morphologies on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforcing Polymerized Cyclic Butylene Terephthalate Composites*. Express Polymer Letters **2012**; 6(4): 318–328.
- [179] Jang JU, Park HC, Lee HS, Khil MS, Kim SY. *Electrically and Thermally Conductive Carbon Fibre Fabric Reinforced Polymer Composites Based on Nanocarbons and an In-Situ Polymerizable Cyclic Oligoester*. Scientific Reports **2018**; 8(1): 1–9.
- [180] Swolfs Y, Gorbatikh L, Verpoest I. *Fibre Hybridisation in Polymer Composites: A Review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2014**; 67: 181–200.
- [181] Broza G, Kwiatkowska M, Rosłaniec Z, Schulte K. *Processing and Assessment of Poly(Butylene Terephthalate) Nanocomposites Reinforced with Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes*. Polymer **2005**; 46(16): 5860–5867.
- [182] Cao Y, Xu P, Wu B, Hoch M, Lemstra PJ, Yang W, Dong W, Du M, Liu T, Ma P. *High-Performance and Functional PBT/EVMG/CNTs Nanocomposites from Recycled Sources by in Situ Multistep Reaction-Induced Interfacial Control*. Composites Science and Technology **2020**; 190: 108043.
- [183] Schreiber CK. *Polymethylmethacrylate Reinforced with Carbon Fibres*. British Dental Journal 1971 130:1 **1971**; 130(1): 29–30.
- [184] Nandal S, Ghalaut P, Shekhawat H, Gulati M. *New Era in Denture Base Resins: A Review*. Dental Journal of Advance Studies **2013**; 1(3): 136–143.
- [185] Ma CM, Chen C -H. *Pultruded Fiber Reinforced Thermoplastic Poly(Methyl Methacrylate) Composites. Part I. Correlation of Processing Parameters for Optimizing the Process*. Polymer Engineering & Science **1991**; 31(15): 1086–1093.
- [186] Raponi O, Barbosa L, de Souza B, Ancelotti A. *Study of the Influence of Initiator Content in the Polymerization Reaction of a Thermoplastic Liquid Resin for Advanced Composite Manufacturing*. Advances in Polymer Technology **2018**; 37(8): 3579–3587.
- [187] Muthuraj R, Grohens Y, Seantier B. *Mechanical and Thermal Insulation Properties of Elium Acrylic Resin/Cellulose Nanofiber Based Composite Aerogels*. Nano-Structures and Nano-Objects **2017**; 12: 68–76.
- [188] Han N, Baran I, Zanjani JSM, Yuksel O, An LL, Akkerman R. *Experimental and Computational Analysis of the Polymerization Overheating in Thick Glass/Elium® Acrylic Thermoplastic Resin Composites*. Composites Part B: Engineering **2020**; 202: 108430.
- [189] de Andrade Raponi O, Righetti de Souza B, Miranda Barbosa LC, Ancelotti Junior AC. *Thermal, Rheological, and Dielectric Analyses of the Polymerization Reaction*

- of a Liquid Thermoplastic Resin for Infusion Manufacturing of Composite Materials. *Polymer Testing* **2018**; 71: 32–37.
- [190] Palmieri B, Petriccione A, De Tommaso G, Giordano M, Martone A. *An Efficient Thermal Cure Profile for Thick Parts Made by Reactive Processing of Acrylic Thermoplastic Composites*. *Journal of Composites Science* **2021**; 5(9): 229–245.
- [191] Tison F. *Thermoplastic Composites Production by Room-Temperature Vacuum Infusion*. *JEC Composites* **2016**; 102: 57–58.
- [192] Murray RE, Roadman J, Beach R. *Fusion Joining of Thermoplastic Composite Wind Turbine Blades: Lap-Shear Bond Characterization*. *Renewable Energy* **2019**; 140: 501–512.
- [193] Lorriot T, Yagoubi J, Furel J. *Non-Conventional Glass Fiber NCF Composites with Thermoset and Thermoplastic Matrices*. *Proceedings of the International Conference on Composite Materials* **2015**; 2015: 19–24.
- [194] Obande W, Mamalis D, Ray D, Yang L, Ó Brádaigh CM. *Mechanical and Thermomechanical Characterisation of Vacuum-Infused Thermoplastic- and Thermoset-Based Composites*. *Materials & Design* **2019**; 175: 107828.
- [195] Khalili P, Blinzler B, Kádár R, Blomqvist P, Sandinge A, Bisschop R, Liu X. *Ramie Fabric Elium® Composites with Flame Retardant Coating: Flammability, Smoke, Viscoelastic and Mechanical Properties*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2020**; 137: 105986.
- [196] Khalili P, Blinzler B, Kádár R, Bisschop R, Försth M, Blomqvist P. *Flammability, Smoke, Mechanical Behaviours and Morphology of Flame Retarded Natural Fibre/Elium® Composite*. *Materials* **2019**; 12(7): 2648.
- [197] Chilali A, Zouari W, Assarar M, Kebir H, Ayad R. *Analysis of the Mechanical Behaviour of Flax and Glass Fabrics-Reinforced Thermoplastic and Thermoset Resins*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2016**; 35(16): 1217–1232.
- [198] Chilali A, Assarar M, Zouari W, Kebir H, Ayad R. *Effect of Geometric Dimensions and Fibre Orientation on 3D Moisture Diffusion in Flax Fibre Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2017**; 95: 75–86.
- [199] Chilali A, Zouari W, Assarar M, Kebir H, Ayad R. *Effect of Water Ageing on the Load-Unload Cyclic Behaviour of Flax Fibre-Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Composites*. *Composite Structures* **2018**; 183(1): 309–319.
- [200] Baley C, Lan M, Bourmaud A, Le Duigou A. *Compressive and Tensile Behaviour of Unidirectional Composites Reinforced by Natural Fibres: Influence of Fibres (Flax and Jute), Matrix and Fibre Volume Fraction*. *Materials Today Communications* **2018**; 16(7): 300–306.
- [201] Pantelulis N, Bistekos E, Emmerich R, Gerard P, Zoller A, Gallardo RR. *Compression RTM of Reactive Thermoplastic Composites Using Microwaves and Cure Monitoring*. *Procedia CIRP* **2019**; 85: 249–254.
- [202] Gohel G, Bhudolia SK, Leong KF, Gerard P. *On the Structural Damping Response of Hollow Carbon Composite Shafts with Room Temperature Curable Novel Acrylic Liquid Thermoplastic Resin*. *Composites Communications* **2022**; 29: 100990.
- [203] Bhudolia SK, Gohel G, Leong KF, Joshi SC. *Damping, Impact and Flexural Performance of Novel Carbon/Elium® Thermoplastic Tubular Composites*. *Composites Part B: Engineering* **2020**; 203: 108480.

- [204] Bhudolia SK, Gohel G, Kantipudi J, Leong KF, Gerard P. *Manufacturing and Investigating the Load, Energy and Failure Attributes of Thin Ply Carbon/Elium® Thermoplastic Hollow Composites under Low-Velocity Impact*. Materials & Design **2021**; 206: 109814.
- [205] Kishi H, Nakao N, Kuwashiro S, Matsuda S. *Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites from Acrylic Polymer Matrices: Interfacial Adhesion and Physical Properties*. Express Polymer Letters **2017**; 11(4): 334–342.
- [206] Pini T, Briatico-Vangosa F, Frassine R, Rink M. *Time Dependent Fracture Behaviour of a Carbon Fibre Composite Based on a (Rubber Toughened) Acrylic Polymer*. Procedia Structural Integrity **2016**; 2: 253–260.
- [207] Bhudolia SK, Joshi SC, Bert A, Yi Di B, Makam R, Gohel G. *Flexural Characteristics of Novel Carbon Methylmethacrylate Composites*. Composites Communications **2019**; 13: 129–133.
- [208] Davies P, Arhant M. *Fatigue Behaviour of Acrylic Matrix Composites: Influence of Seawater*. Applied Composite Materials **2019**; 26(2): 507–518.
- [209] Haggui M, El Mahi A, Jendli Z, Akrouit A, Haddar M. *Static and Fatigue Characterization of Flax Fiber Reinforced Thermoplastic Composites by Acoustic Emission*. Applied Acoustics **2019**; 147(6): 100–110.
- [210] Haggui M, El Mahi A, Jendli Z, Akrouit A, Haddar M. *Damage Analysis of Flax Fibre/Elium Composite under Static and Fatigue Testing*. Lecture Notes in Mechanical Engineering **2018**; 0: 681–691.
- [211] Fredi G, Dorigato A, Pegoretti A. *Novel Reactive Thermoplastic Resin as a Matrix for Laminates Containing Phase Change Microcapsules*. Polymer Composites **2019**; 40(9): 3711–3724.
- [212] Bhudolia SK, Perrotey P, Joshi SC. *Enhanced Vibration Damping and Dynamic Mechanical Characteristics of Composites with Novel Pseudo-Thermoset Matrix System*. Composite Structures **2017**; 179: 502–513.
- [213] Bhudolia SK, Perrotey P, Joshi SC. *Optimizing Polymer Infusion Process for Thin Ply Textile Composites with Novel Matrix System*. Materials **2017**; 10(3): 293–212.
- [214] Lin Q, Ferriol M, Cochez M, Vahabi H, Vagner C. *Continuous Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites: Influence of Processing on Fire Retardant Properties*. Fire and Materials **2017**; 41(6): 646–653.
- [215] Boufaïda Z, Farge L, André S, Meshaka Y. *Influence of the Fiber/Matrix Strength on the Mechanical Properties of a Glass Fiber/Thermoplastic-Matrix Plain Weave Fabric Composite*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2015**; 75: 28–38.
- [216] Beguinél J, Gerard J, Pierre G. *New Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Composites: An Analysis of Interfacial Adhesion from the Micro Scale to the Macro Scale*. International Conference on Composite Materials (ICCM) **2015**; 20: 1–12.
- [217] Bhudolia SK, Joshi SC. *Low-Velocity Impact Response of Carbon Fibre Composites with Novel Liquid Methylmethacrylate Thermoplastic Matrix*. Composite Structures **2018**; 203: 696–708.
- [218] Matadi Boumbimba R, Coulibaly M, Khabouchi A, Kinvi-Dossou G, Bonfoh N, Gerard P. *Glass Fibres Reinforced Acrylic Thermoplastic Resin-Based Tri-Block Copolymers Composites: Low Velocity Impact Response at Various Temperatures*. Composite Structures **2017**; 160: 939–951.

- [219] Bhudolia SK, Perrotey P, Joshi SC. *Experimental Investigation on Sustainability of Carbon Fibre Thin Plies for Racquets*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part P: Journal of Sports Engineering and Technology **2016**; 230(2): 64–72.
- [220] Kouassi AYE, Sangaré MK, Matadi Boumbimba R, Koumba N, Gerard P. *Experimental and Multiscale Investigation of the Elastic and Impact Properties of Glass Fibers/Elum Acrylic Modified Nanoparticles Laminate Composites*. Materials Letters **2024**; 354: 135369.
- [221] Demski S, Dydek K, Bartnicka K, Majchrowicz K, Kozera R, Boczkowska A. *Introduction of SWCNTs as a Method of Improvement of Electrical and Mechanical Properties of CFRPs Based on Thermoplastic Acrylic Resin*. Polymers **2023**; 15(3): 506.
- [222] Khan T, Khalid MY, Andrew JJ, Ali MA, Zheng L, Umer R. *Co-Cured GNP Films with Liquid Thermoplastic/Glass Fiber Composites for Superior EMI Shielding and Impact Properties for Space Applications*. Composites Communications **2023**; 44: 101767.
- [223] Pini T, Briatico-Vangosa F, Frassine R, Rink M. *Matrix Toughness Transfer and Fibre Bridging Laws in Acrylic Resin Based CF Composites*. Engineering Fracture Mechanics **2018**; 203: 115–125.
- [224] Baley C, Lan M, Bourmaud A, Le Duigou A. *Compressive and Tensile Behaviour of Unidirectional Composites Reinforced by Natural Fibres: Influence of Fibres (Flax and Jute), Matrix and Fibre Volume Fraction*. Materials Today Communications **2018**; 16: 300–306.
- [225] Zoller A, Escalé P, Gérard P. *Pultrusion of Bendable Continuous Fibers Reinforced Composites With Reactive Acrylic Thermoplastic ELIUM® Resin*. Frontiers in Materials **2019**; 6: 290.
- [226] Cao D. *Strengthening the Interphase of Thermoplastic Sandwich Composites by Interleaving Carbon Nanotube Yarns*. Materials Today Communications **2023**; 36: 106655.
- [227] Bhudolia SK, Gohel G, Kah Fai L, Barsotti RJ. *Fatigue Response of Ultrasonically Welded Carbon/Elum® Thermoplastic Composites*. Materials Letters **2020**; 264(2): 127362.
- [228] Gebhardt M, Chakraborty S, Manolakis I. *Recycling of CFRP Composites Based on a Thermoplastic Matrix (ELIUM 150) Which Can Be Infused and Cured at Room Temperature – Recovery of the Matrix by Dissolution Processes and Testing of Fibre Damage by Means of SEM and Single Fibre Tensile Tests*. Forschungsfeldkolloquium **2020**; 6: 1–10.



CAPÍTULO 2

**Desarrollo de una nueva
resina termoplástica líquida:
Akelite**

2.1. Motivación

El objetivo de este capítulo se centró en investigar y desarrollar una nueva resina termoplástica reactiva en estado líquido para fabricar materiales compuestos reforzados con fibra con las siguientes características:

1. Sostenibles y 100 % reciclables.
2. Procesables con las técnicas de transformación actualmente usadas a nivel industrial.
3. Propiedades mecánicas similares a los materiales compuestos comerciales con resinas termoestables.

Esta nueva resina, denominada **Akelite**, ha sido patentada [1] por el grupo de investigación gracias al trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral, y el objetivo es crear una Empresa Basada en el Conocimiento, EBC, que permita su comercialización, así como la de productos semi-elaborados a nivel industrial. La idea era solucionar los inconvenientes que presenta la resina comercial Elium® desarrollada por Arkema. La principal ventaja de la resina Akelite es su fácil manipulación respecto a la de Arkema. La reacción de polimerización de la resina Akelite es menos exotérmica y a temperatura ambiente, es estable con un tiempo de gel de más de 7 días mientras que la resina Elium comienza a polimerizar en menos de 15 minutos lo que dificulta su uso a nivel industrial [2]. Variando la formulación, podemos fabricar la resina en un amplio rango de viscosidades comprendidas entre los 100 y los 25.000 cP, lo que permite que se pueda aplicar en cualquiera de las técnicas de transformación típicamente usadas en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra, tales como el moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI), moldeo por transferencia de resina (RTM), pultrusión, enrollamiento filamentario o moldeo por compresión de laminados (SMC), entre otras, por lo que no supone un coste adicional para los fabricantes de materiales compuestos. En los capítulos 3 y 4, se evaluará la fabricación y las propiedades mecánicas de materiales compuestos reforzados con fibra mediante VARI y SMC, respectivamente.

Para alcanzar este ambicioso objetivo, se decidió llevar a cabo la polimerización de una mezcla de monómeros acrílicos mediante una reacción de polimerización en masa por radicales libres e iniciada térmicamente. Esto hace que la reacción sea menos exotérmica y más controlada que la reacción de polimerización redox usada por Arkema. Durante la investigación, se analizaron distintos monómeros acrílicos e iniciadores

térmicos, y se seleccionaron las condiciones óptimas de la reacción, temperatura y tiempo, así como se determinaron la estabilidad de la mezcla y las condiciones de almacenamiento.

El principal inconveniente de la resina es que el componente mayoritario, el metil metacrilato (MMA), tiene un alto índice de volatilidad. Por ello, se estudiaron dos vías para reducir este efecto: i) mediante una prepolimerización de la resina y ii) la incorporación de aditivos supresores de volátiles.

2.2. Parte experimental

2.2.1. Materiales

Monómeros

Para la realización de este trabajo se han utilizado los siguientes monómeros: metil metacrilato (MMA), etil metacrilato (EMA), butil metacrilato (BMA), isobornil metacrilato (IBOMA) y ácido metacrílico (MAA). Todos los monómeros suministrados por la empresa Thermo Fischer Scientific con una pureza del 99 %, se utilizaron como se recibieron. Sus características físicas son descritas en la Tabla 2.1.

Iniciadores térmicos de polimerización

Para la polimerización de la mezcla de monómeros se probaron los siguientes iniciadores térmicos: peróxido de benzoilo (PB) Perkadox GB-50X suministrado por la empresa Nouryon, azobisisobutironitrilo (AIBN) con una pureza del 98 %, de la empresa Sigma Aldrich, hidroperóxido de terbutilo (tBHP) en disolución acuosa al 70 % suministrado por Fluka y, por último, un hidroperóxido de cumeno (CHP) al 80 % de pureza de Acros Organics. En la Tabla 2.1 se muestran sus pesos moleculares y las temperaturas de descomposición autoacelerada (SADT).

Tabla 2.1. Características de los monómeros acrílicos e iniciadores térmicos

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor (kPa)	SADT (°C)
MMA	100,1	101	3,64	-
EMA	114,1	117	2,00	-
BMA	142,2	160	0,30	-
IBOMA	89,1	129	0,09	-
MAA	222,3	161	0,02	-
PB	242,2	-	-	55
AIBN	164,2	-	-	50
tBHP	90,1	-	-	89
CHP	152,2	-	-	80

Aditivos

Para reducir la presión de vapor de mezclas líquidas se han utilizado los siguientes aditivos de origen natural: limoneno puro al 97 %, α -terpineol puro al 90 %, eugenol puro al 99 %, todos suministrados por la empresa Sigma Aldrich; y ácido itacónico puro al 99 % suministrado por la empresa Thermo Fischer Scientific.

Para reducir la volatilidad de los componentes acrílicos se utilizaron dos aditivos compuestos por una combinación de ceras modificadas en formato líquido a temperatura ambiente, ambos suministrados por la empresa BYK. Estos componentes de aspecto blanquecino poseen una densidad de 0,9 g/ml, un punto de inflamación de 150 °C y contienen > 85 % de materias primas renovables. Son aditivos generalmente utilizados para la reducción de emisiones de estireno de resinas poliéster y viniléster.

2.2.2. Fabricación de la resina Akelite

El proceso para la fabricación de la resina es un método sencillo y fácilmente escalable que sigue las siguientes etapas:

1. Polimerización en masa por iniciación térmica a una temperatura comprendida entre 60 y 100 °C de un monómero seleccionado entre etil metacrilato, metil metacrilato, butil metacrilato, isobornil metacrilato y ácido metacrílico, o cualquiera

de sus combinaciones, y un iniciador radicalario seleccionado entre peróxido de benzoilo, AIBN, hidroperóxido de terbutilo o hidroperóxido de cumeno en un porcentaje comprendido entre 0,5 y el 5 % en peso.

2. Molienda del polímero obtenido en la etapa 1) hasta alcanzar un tamaño de partícula comprendido entre 20 y 100 μm .
3. Dilución del polímero procedente de la etapa 2) con su correspondiente monómero hasta alcanzar la viscosidad dinámica requerida para el proceso de fabricación objetivo y la mezcla se encuentre totalmente homogénea y transparente (Figura 2.1).
4. Dilución del mismo iniciador radicalario, usado en la etapa 1), en la dilución obtenida en la etapa 3) a temperatura ambiente y hasta alcanzar un porcentaje de iniciador comprendido entre el 0,5 y el 3 % en peso.

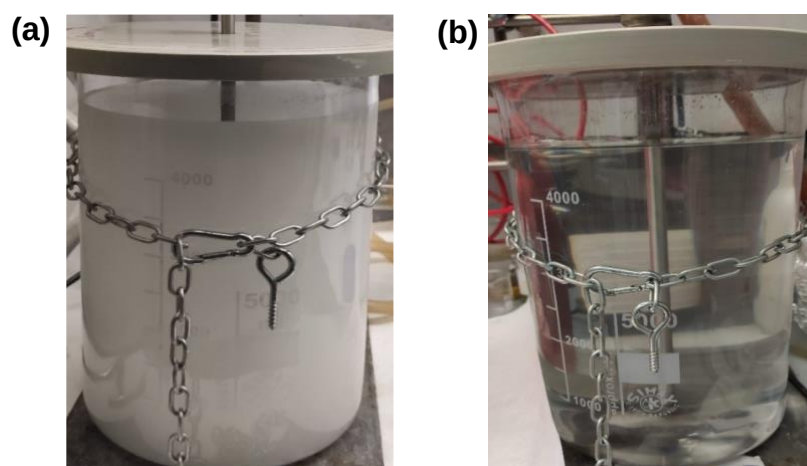


Figura 2.1. (a) *Mezcla inicial* y (b) *la resina finalizada*.

2.2.3. Caracterización de los materiales

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Todos los ensayos se llevaron a cabo con un equipo DSC 214 Polyma. Tanto para la selección del iniciador como para ver las condiciones de polimerización de la resina Akelite, se realizaron ensayos en condiciones isoterma a 60 °C durante 3 horas, y dinámicas desde temperatura ambiente a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min bajo una atmósfera de N₂. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó mediante ensayos en condiciones dinámicas haciendo un doble barrido de calentamiento y enfriamiento desde 30 hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Ensayo de viscosidad

Para el control de la viscosidad de la resina se ha utilizado un viscosímetro HA Brookfield modelo DVNext siguiendo la norma UNE-EN ISO 2555:2018. Las muestras se midieron a 25 °C y tanto la velocidad de rotación como el tamaño de husillo utilizado, se adaptó para adquirir un torque durante la medida que se encuentre dentro del rango de 30 – 85 %, que el fabricante considera el más adecuado.

Cromatografía por permeación de gel (GPC)

Esta técnica se aplicó para estudiar el efecto de la temperatura y la cantidad de iniciador en el peso molecular de la resina polimerizada siguiendo la norma UNE-EN ISO 13885:2022. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo Waters 1515 a 70 °C utilizando columnas Styragel (300 x 7.8 mm) en N,N- dimetilformamida (DMF, 0.7 ml/min) empleando un detector de índice de refracción. Las muestras de resina Akelite fueron polimerizadas a 60 y 70 °C. Se disolvió 20 mg de cada una en 10 ml de DMF y la disolución se recogió mediante una jeringa con un filtro con tamaño de poro de 2 µm. De esta forma se evita obstruir las columnas con impurezas o partículas sin disolver, al inyectarlas al cromatógrafo.

Exotermia

Para estudiar la exotermia de la resina, se ha utilizado un dispositivo de medidas USB-TC01 de la empresa National Instruments conectado a un termopar tipo K. Las muestras contenidas en un recipiente de 22 mm de diámetro se midieron en un baño de aceite a 40 y 60 °C. Los datos se registran en el ordenador mediante el software NI-USB-TC01.

Ensayos mecánicos y determinación de densidad

El estudio del comportamiento mecánico de la resina polimerizada se realizó con una máquina de ensayos universal Instron 2204 usando una célula de carga de 1 KN. El ensayo a tracción se realizó bajo la norma UNE-EN ISO 527:2020, a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 2 mm/min y con una distancia entre mordazas de 30 mm. Se ensayaron al menos 5 probetas tipo halterio de 75 mm de longitud y 4 mm de espesor.

El ensayo a flexión se hizo bajo la norma UNE-EN ISO 178:2020, a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 2 mm/min y con una distancia entre dos puntos, span de 64 mm. Se ensayaron al menos 5 probetas rectangulares de 80 mm de longitud, 10 mm de anchura y 4 mm de espesor.

Para la obtención de las probetas, se polimerizaron dos placas de resina Akelite usando como molde dos vidrios separados por una junta de caucho de 4 mm que define el espesor.

La densidad de la resina polimerizada se determinó siguiendo el método de inmersión a 25 °C usando una balanza Gram FD-410 y bajo la norma UNE-EN ISO 1183:2019.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Selección del iniciador

La formación de polímeros acrílicos se da mediante una reacción de radicales libres formando una cadena lineal en los enlaces vinílicos del monómero como se muestra en la Figura 2.2.

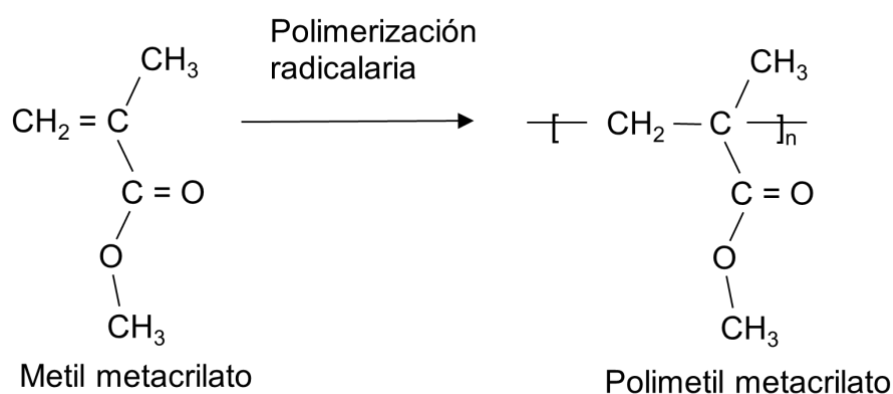
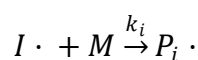
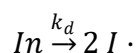


Figura 2.2. Esquema de polimerización del polimetil metacrilato (PMMA).

Este tipo de polimerización consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

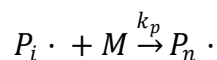
Iniciación

La etapa de iniciación comprende dos reacciones en secuencia. La primera implica la producción de radicales libres, que puede lograrse a través de la disociación homolítica de un iniciador debido al efecto de la temperatura. La segunda supone la adición del radical libre a una molécula del monómero para producir un radical polimérico.



Propagación

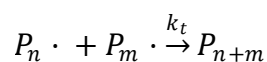
La etapa de propagación consiste en la adición sucesiva de monómero, aumentando de esta forma la cadena polimérica. Esta etapa es la más rápida y determinará el peso molecular del polímero.



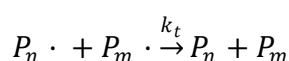
Terminación

Esta etapa definirá la finalización del crecimiento de las cadenas mediante tres caminos.

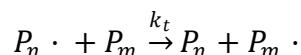
1. Terminación por combinación, en la que dos cadenas se unen por sus extremos radicalarios para dar lugar a una única combinada no reactiva.



2. Terminación por desproporción, en la cual el radical de una cadena substrahe un hidrógeno del extremo de otra, resultando en una cadena polimérica con un grupo terminal insaturado y otra con un grupo terminal saturado.



3. Transferencia de cadena, en la que el radical del extremo de una cadena viva, sustrae un hidrógeno del extremo de una cadena inactiva, finalizando el crecimiento de la primera y activando nuevamente la segunda cadena.



También puede darse el caso que la terminación venga dada por la combinación del extremo de cadena con un radical del iniciador o con impurezas [3,4].

La reacción de polimerización en masa mediante radicales libres e iniciada térmicamente permite tiempos de manipulación muy largos a temperatura ambiente ya que es necesario alcanzar la temperatura específica de descomposición del iniciador para que inicie la reacción, la cual está por encima de la temperatura ambiente. Esto permite, por ejemplo, que, en procesos de moldeo por infusión VARI de piezas de gran tamaño, como las palas de aerogeneradores o embarcaciones, que necesitan tiempos de infusión por encima de los 20 minutos, la viscosidad no aumente de forma drástica por una polimerización prematura que dificultaría la impregnación de las fibras.

Comúnmente para la polimerización por radicales libres del MMA y otros monómeros acrílicos, los iniciadores más usados son el azobisisobutironitrilo (AIBN) y el peróxido de benzoilo (PB) [5–9]. El primer compuesto descompone parcialmente formando dos radicales libres isobutironitrilo y, en el caso del PB, la polimerización vendrá iniciada por el doble radical libre fenilo formado en su descomposición. Por el contrario, los hidroperóxidos como el hidroperóxido de terbutilo (tBHP) o el hidroperóxido de cumeno (CHP), tras su descomposición, generan un único radical libre. La Figura 2.3 muestra los procesos de descomposición de los 4 iniciadores térmicos usados en este estudio.

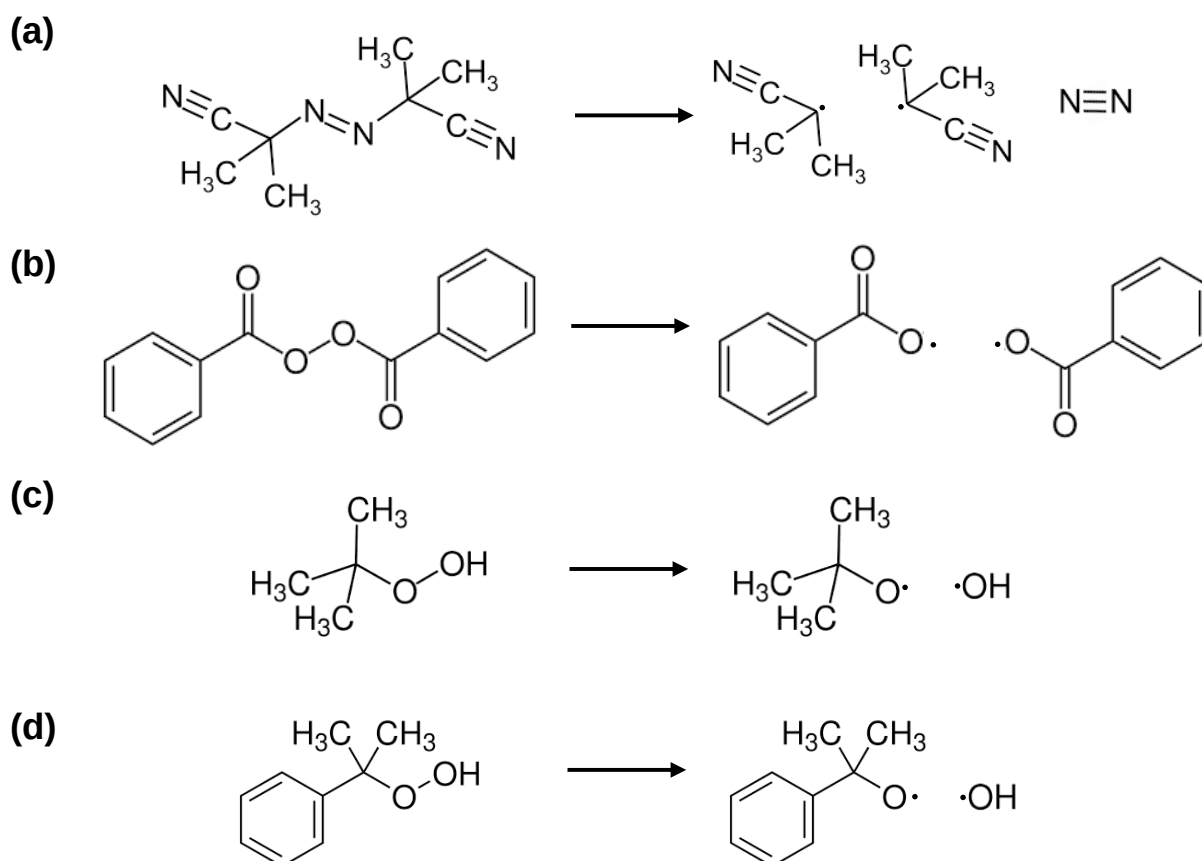


Figura 2.3. Esquema de descomposición del (a) AIBN, (b) PB, (c) tBHP y (d) CHP.

Inicialmente, se realizó un ciclo dinámico desde temperatura ambiente hasta 200 °C, bajo una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N₂, para ver la viabilidad de polimerización con los cuatro iniciadores a un 3 % en peso.

Como se aprecia en la Figura 2.4 a, los iniciadores AIBN y PB permiten la polimerización de los monómeros acrílicos, sin embargo, los monómeros mezclados con los hidroperóxidos no generan la polimerización. Ambos hidroperóxidos tienen una descomposición térmica en radicales libres muy lenta, por lo que comúnmente se combinan con catalizadores metálicos que favorezcan la formación de radicales libres y, además, se aplican en un disolvente como medio que acelera el proceso de polimerización de monómeros vinílicos [7,10–16]. Willms y col. [15] observaron por DSC que el pico de la descomposición térmica del t-BHP ocurría a una temperatura cercana a los 180 °C y que, en presencia de aluminio, se reducía en casi 20 °C. Pavlinets y col. [16] polimerizaron PMMA con t-BHP y CHP en presencia de un medio de SO₂–acetona, alcanzando conversiones cercanas al 90 % a una temperatura de 45 °C en un tiempo de 300 minutos con ambos iniciadores. Además, observaron que la cantidad de iniciador

tiene un impacto directo en el grado de conversión, alcanzando un punto límite donde a concentraciones superiores resulta en un descenso en la conversión. Por todo ello, se descartaron los hidroperóxidos como candidatos para iniciar la polimerización en masa de la resina desarrollada en esta Tesis.

Se llevó a cabo una segunda evaluación de la reacción de polimerización de la resina con AIBN y PB para simular el tiempo óptimo de procesado a una temperatura dada. Conociendo sus SADT, la calorimetría se realizó en condiciones isotérmicas a 60 °C durante 3 horas, llegando a polimerizar más rápido aquella con AIBN, en aproximadamente 60 minutos frente a los 140 minutos con el peróxido (Figura 2.4 b). Estas son unas condiciones adecuadas a nivel de temperatura y tiempo de polimerización si se quiere industrializar la resina, ya que no suponen condiciones extremas que aumentarían mucho los costes. Las resinas termoestables actuales, como epoxi, poliéster o viniléster requieren temperaturas de curado que pueden variar desde los 25 hasta los 150 °C y tiempos desde las 6 hasta las 36 horas. Además, por lo general suelen requerir de un proceso de postcurado a una temperatura superior a su T_g [17–19]. Por otro lado, termoplásticos de altas prestaciones usados para materiales compuestos como el PPS o el PEEK, requieren temperaturas de procesado entre 300 y 400 °C además de métodos de transformación mucho más complejos y costosos [20,21].

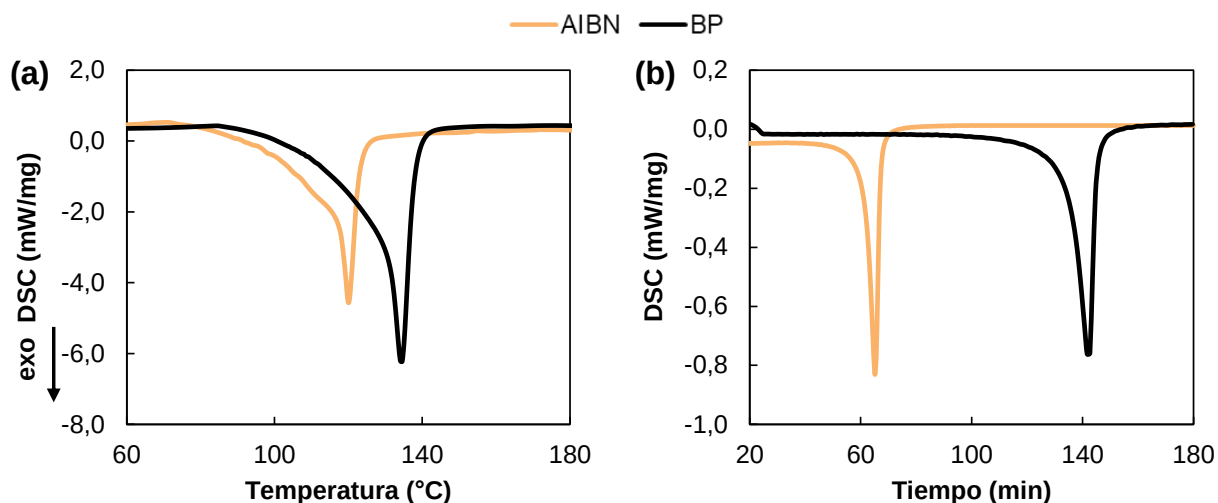


Figura 2.4. Termogramas DSC de la polimerización en (a) dinámico y (b) isoterma a 60 °C.

Tras elegir el AIBN y PB como mejores candidatos para la polimerización de la resina, se decidió comprobar la estabilidad con el tiempo del sistema monómero:iniciador, tanto a temperatura ambiente (RT) como almacenada a 6 °C (N). Se analizó la reacción de

polimerización de cada muestra de forma periódica mediante DSC en condiciones isotermas a 60 °C durante 3 horas, para comprobar si mantenían su reactividad (Figura 2.5). La caducidad de los sistemas almacenados a temperatura ambiente es menor que sus homónimas almacenadas en la nevera, siendo destacable una mayor estabilidad en los sistemas con PB como iniciador. En aquellas almacenadas a temperatura ambiente, la mezcla de AIBN polimerizó en las primeras 48 horas, mientras que, la que contenía el peróxido, su autoiniciación fue más lenta llegando a mantener su reactividad al menos dos semanas. La temperatura es un punto clave para la estabilidad del sistema, comprobando que al disminuirla durante el almacenamiento se retrasa la autopolimerización considerablemente. Esto supone un efecto mucho mayor en el sistema mezclado con PB donde se logra mantener su reactividad al menos 6 meses. Sin embargo, aunque la estabilidad de la mezcla con AIBN mejora, no es suficiente, llegando a autopolimerizar durante la primera semana. Por ello, se decidió utilizar el peróxido de benzoilo como el iniciador de la reacción de polimerización de la resina.

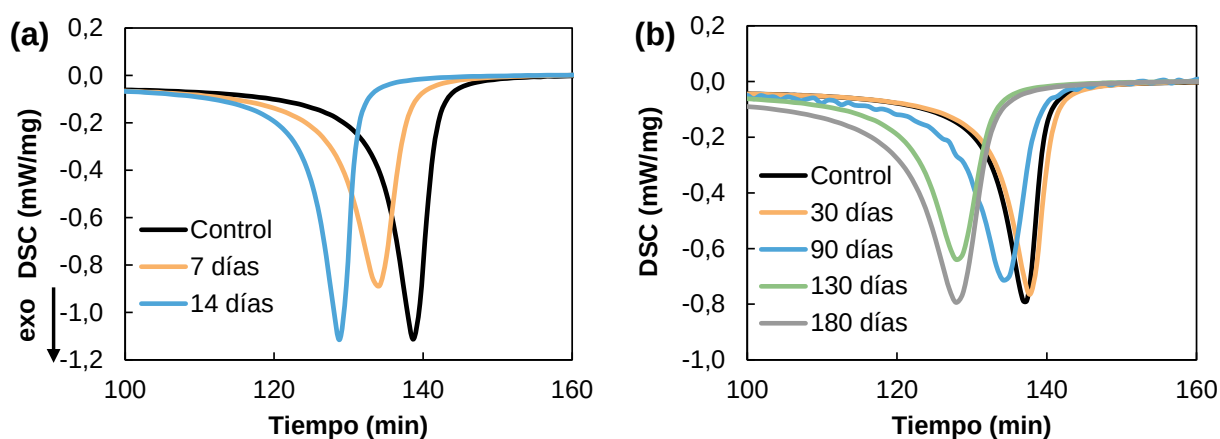


Figura 2.5. Variación de las curvas de polimerización con el tiempo: (a) PB-RT, (b) PB-N.

El desplazamiento de las curvas a menores tiempos viene dado por el aumento de la viscosidad de la muestra generado por la polimerización paulatina con el tiempo que va sufriendo la resina debido a la lenta degradación del peróxido [22–26]. Shi y col. [26], estudiaron la influencia de la viscosidad en el mecanismo de polimerización de PMMA mediante extrusión reactiva. Comprobaron que, al disolver mayor cantidad de polímero en el MMA, conseguían reducir el tiempo de polimerización. Concluyeron que viscosidades altas, afectan directamente a la etapa de terminación debido a la falta de movilidad de cadenas largas, provocando que el efecto Trommsdorff se inicie antes. Este comportamiento, también llamado autoaceleración o efecto gel, fue documentado por

primera vez en los años 40 por E. Trommsdorff y W. Norrish [27], que consiste en que a medida que aumenta la conversión en una reacción de polimerización por radicales libres, el sistema se va haciendo más viscoso hasta llegar a un límite en el que se ocasiona la disminución drástica de la velocidad de terminación (k_t). Dicha caída en la velocidad se debe principalmente al enmarañamiento de las cadenas largas que dificultan el encuentro de las terminaciones vivas para desactivarse. Sin embargo, las moléculas pequeñas como los monómeros mantienen su movilidad y continúan las reacciones de propagación. Esto hace que se acelere la reacción por la acumulación de radicales y que el calor del sistema aumente. Posteriormente, O'Shaughnessy y col. [28] señalaron que, a pesar del bloqueo de las cadenas largas, aquellas de longitudes más cortas mantienen su movilidad y proporcionan un mecanismo de terminación más rápido que será el que determine la constante de velocidad de dicha etapa.

2.3.2. Viscosidad de la resina

Las técnicas de procesamiento de materiales compuestos reforzados con fibras, FRP, son muy variadas y la viscosidad de la resina es una de las características críticas para la buena manipulación, impregnación de la fibra, su compactación y las propiedades del material final. En la Tabla 2.2 se muestra una recopilación de rangos de viscosidades típicos usados para algunas de las técnicas de procesamiento comunes en la fabricación de FRP [29–38].

Tabla 2.2. Rango de viscosidades usadas en los métodos de procesamiento de FRP.

Técnica de procesamiento	Viscosidad (cP)
Impregnación manual	50 - 500
VARI	100 – 500
RTM	100 – 800
Pultrusión	>1.000
SMC/BMC	500 – 5.000

Para la fabricación de la resina se parte de la mezcla de monómeros con una viscosidad inicial de 0.56 cP. En este trabajo, la fabricación de los materiales compuestos se ha realizado mediante moldeo por infusión VARI y moldeo por compresión SMC, lo cual se

desarrollará en los capítulos 3 y 4 respectivamente, y las viscosidades de la resina se adaptarán a cada uno de los métodos de transformación.

La variación de la viscosidad en la resina Akelite se controla mediante la cantidad de polímero disuelto en la mezcla de monómeros. Esto es un método sencillo que permite obtener una resina Akelite adaptada para cada proceso de fabricación. Por ello, mediante un viscosímetro Brookfield y siguiendo la metodología explicada en el apartado 2.2.3, se prepararon varias muestras a distintas concentraciones de polímero para obtener una curva de viscosidades que permita relacionar la viscosidad deseada de la resina con su formulación (Figura 2.6). La gráfica obtenida nos permite, de una forma rápida, poder calcular la concentración de cada ingrediente en la formulación de la resina para poder controlar y adaptar la viscosidad a cada técnica de transformación.

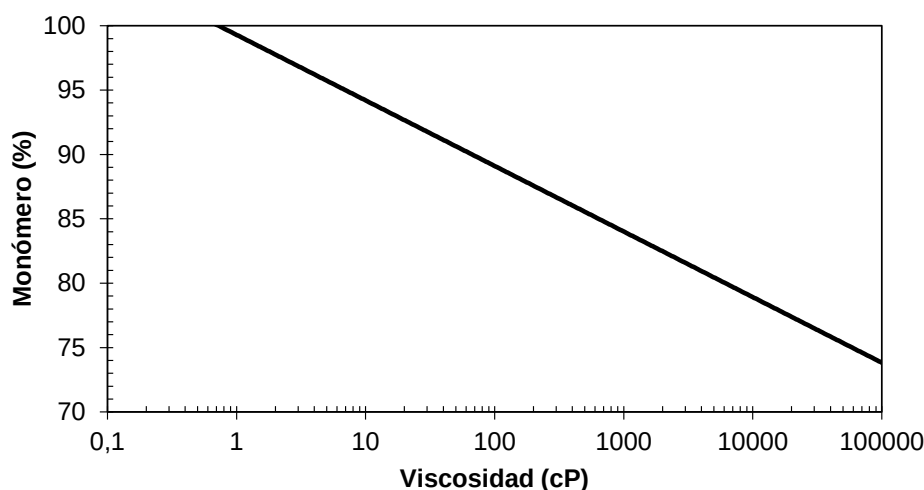


Figura 2.6. Curva de viscosidad de la resina Akelite.

2.3.3. Condiciones de polimerización

Con el objetivo de optimizar la reacción de polimerización de la resina se analizó el efecto de la variación de la concentración de iniciador y la temperatura de polimerización en los tiempos de curado y en las características físicas de la resina, temperatura de transición vítrea y peso molecular. Se combinaron cuatro concentraciones de PB (0.5, 1, 2 y 3 % en peso) para cada temperatura de polimerización analizada (60, 70 y 80 °C).

Evaluación de los parámetros de la reacción de polimerización

Este estudio se llevó a cabo mediante medidas por calorimetría diferencial de barrido. Es de esperar que a medida que aumenta la temperatura de trabajo o la cantidad de peróxido utilizada, el tiempo de polimerización se verá reducido ya que ambas variables actúan acelerando el proceso. Además, ambos parámetros tienden a aumentar la exotermia de la reacción [39–43]. Al trabajar a temperaturas más altas o con mayor porcentaje catalítico, se va generando calor de la propia reacción a más velocidad del que se puede dispersar. Como consecuencia, se potencia el efecto de autoaceleración, observándose picos más definidos y a tiempos más cortos (Figura 2.7). Así, por ejemplo, se observó que el tiempo de reacción se reducía prácticamente a la mitad al pasar de una concentración de iniciador del 0.5 al 3 % en peso. Por otro lado, a una concentración de iniciador constante, la velocidad de reacción aumentaba drásticamente al aumentar 10 °C la temperatura de reacción desde 60 a 70 °C, siendo este efecto menos sensible al aumentar la temperatura a 70 °C. Suzuki y col. [44] observaron un efecto similar al estudiar la influencia de la concentración de iniciador en la cinética de polimerización de MMA en la que se habían disuelto previamente distintas cantidades de PMMA para aumentar su viscosidad. Mediante calorimetría comprobaron como el tiempo de inducción se reducía en 40 minutos al pasar de una concentración de peróxido de 0.5 a 5 % en peso. Además, observaron que aumentaba la exotermia de la reacción, dando lugar a aumentos de más de 30 °C en la temperatura máxima de la reacción de polimerización. Mishra y col. [45] observaron un comportamiento similar al analizar la reacción de polimerización de EMA con PB como iniciador a tres temperaturas distintas. Para alcanzar conversiones del 95 %, los tiempos de reacción disminuían de 18 a 8 y 4 horas al aumentar la temperatura de la reacción de 60 a 70 y 80 °C, respectivamente.

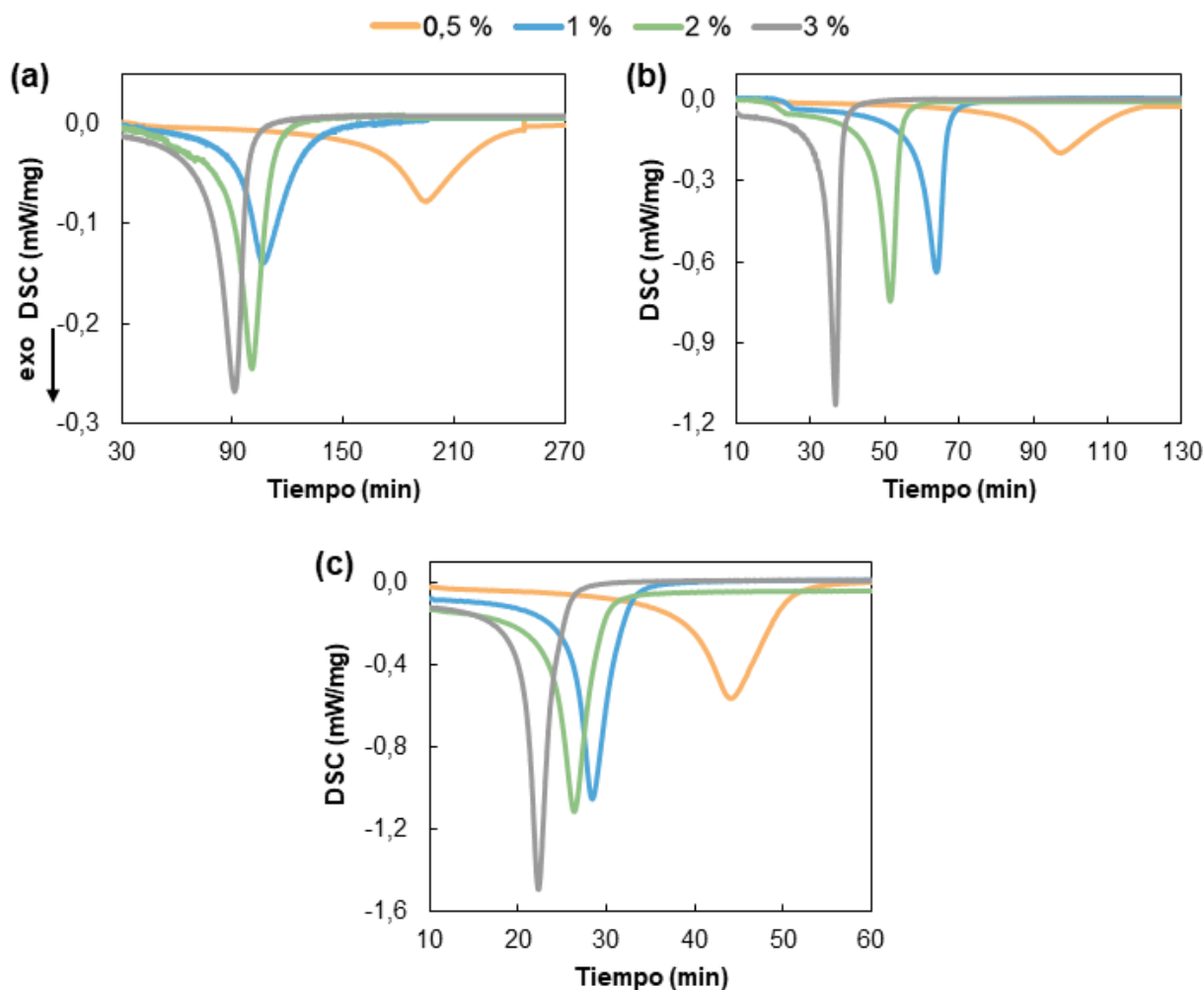


Figura 2.7. Efecto de la concentración de PB en la reacción de polimerización de la resina a distintas temperaturas (a) 60 °C, (b) 70 °C y (c) 80 °C.

El aumento de la exotermia máxima para las polimerizaciones a 70 y 80 °C respecto a 60 °C es del 300 y 430 % respectivamente. La autoaceleración es un efecto que siempre se debe evitar durante la polimerización de un polímero, ya que un aumento de calor descontrolado puede dar lugar a explosiones e incendios, por lo que es algo que debe minimizarse todo lo posible [46]. Además, el monómero tiene una temperatura de ebullición cercana a los 100 °C [47], por lo que es recomendable que la polimerización se dé a la menor temperatura posible para evitar la generación de burbujas que ocasionarían defectos en la pieza final. Por ello, tras evaluar los resultados, se determinó que la temperatura de trabajo adecuada para la resina es de 60 °C.

Análisis del peso molecular y temperatura de transición vítrea

Para cada muestra se preparó la mezcla correspondiente de resina y peróxido de benzoilo en un vial y se polimerizó en una estufa para cada temperatura durante el tiempo determinado anteriormente mediante el DSC.

Los polímeros sintéticos, generalmente, sufren una alta polidispersidad debido a que contienen cadenas de longitud desigual. Por tanto, el peso molecular debe describirse como un promedio en distintos formatos [48].

Por un lado, el peso molecular promedio numérico (M_n), es el promedio estadístico de todas las cadenas del polímero y se calcula mediante la Ecuación 2.1

$$M_n = \frac{\sum(N_i \cdot M_i)}{\sum N_i} \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

Donde M_i es el peso molecular de una cadena y N_i el número de veces que se repite.

Por otro lado, el peso molecular promedio en peso (M_w) contempla el tamaño de la cadena. Cuanto más masiva, mayor aportación hará al promedio del polímero y se calcula de la siguiente manera:

$$M_w = \frac{\sum(N_i \cdot M_i)^{n+1}}{\sum(N_i \cdot M_i)^n} \quad \text{Ecuación 2.2.}$$

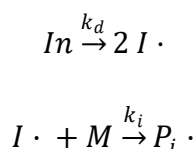
Donde, variando el factor n de potencia, las cadenas más grandes, tendrán mayor o menor relevancia en el peso molecular del polímero. Se puede distinguir M_w cuando $n=1$, M_z cuando $n=2$ y M_{z+1} cuando $n=3$.

La relación entre ambos pesos moleculares promedios nos proporciona una idea de la distribución de pesos y se denomina índice de polidispersidad (IP).

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \geq 1 \quad \text{Ecuación 2.3.}$$

Cuando este valor es cercano a 1, significa que el polímero consta de cadenas macromoleculares de idéntico grado de polimerización. Este efecto, se puede conseguir a través de polimerizaciones radicalarias tipo RAFT, en la que se controla el grado de radicales libres que genera el iniciador y el tipo de terminación de la cadena para tener un dominio completo de la reacción [49,50]. Para aquellas polimerizaciones de radicales libres no controladas, se suelen obtener valores de $2 < IP < 3$ [41].

En una reacción con iniciación térmica, se usan iniciadores que sufren disociación homolítica con la temperatura. Recordando nuevamente el esquema representado en la etapa de iniciación



Donde In es el iniciador, $I \cdot$ son los radicales primarios producidos en la disociación y k_d es la constante de disociación de este proceso que depende de la temperatura.

El consumo del iniciador vendrá dado por:

$$-\frac{d In}{dt} = k_d [In] \rightarrow [In] = [In]_0 e^{-k_d t}$$

Ecuación 2.4.

Esta expresión implica que la concentración de iniciador decae exponencialmente con el tiempo y según una constante k_d que es dependiente del iniciador y su estabilidad. Cada iniciador tiene un intervalo de temperaturas más adecuado que aumentará con la estabilidad requiriendo una mayor temperatura para conseguir una disociación eficiente. En el caso del peróxido de benzoilo que se define como un iniciador con estabilidad media, su rango eficiente está entre 40 – 100 °C. Esta constante, por lo tanto, depende de la temperatura según se define en la Ecuación 2.5.

$$k_d = A_0 e^{-E_d/RT}$$

Ecuación 2.5.

Un concepto interesante es la longitud de cadena cinética (ν), que define de forma directa el número medio de monómeros consumidos por radical activo y que se relaciona directamente con el peso molecular al multiplicarse por una constante. Viene dado por el cociente entre la velocidad de polimerización (R_p) y la velocidad de iniciación (R_i)

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p/k_t^{1/2} [M] (2fk_d [In])^{1/2}}{2fk_d [In]}$$

Ecuación 2.6.

Combinando las ecuaciones 2.4, 2.5, 2.6 y agrupando términos en una constante K para simplificarla, podemos representar ν como dependencia directa de la temperatura y la concentración inicial de iniciador

$$\nu = K \frac{1}{([In]_0 e^{-1/T})^{1/2}}$$

Ecuación 2.7.

De esta manera, comprobamos de manera analítica y en condiciones ideales, qué variable ejerce una mayor influencia en el peso molecular [4,48,51].

Según la Ecuación 2.7, a medida que la concentración de iniciador aumenta, la longitud de cadena cinética disminuye. De la misma manera, si la temperatura aumenta, tendrá un efecto directo en la disminución de la longitud de cadena cinética. Por el contrario, al disminuir la temperatura se obtendrán pesos moleculares mayores. Además, atendiendo a la misma ecuación, podemos comprobar como la variación en la concentración del iniciador supone una influencia mayor que la variación de la temperatura. Esto justificaría los resultados obtenidos del GPC, en el que se aprecia una mayor caída proporcional del peso molecular promedio en número y peso al aumentar el porcentaje de peróxido respecto a una variación de temperatura de 10 °C (Figura 2.8). Balke y col. [52], ya evaluaron el efecto de la temperatura y la concentración de AIBN en la polimerización en masa de MMA. En su estudio reportaron que una variación del porcentaje en peso de

AIBN entre un 0,3 y 0,5 suponía un cambio en el M_n de $3,73 \times 10^5$ a $2,82 \times 10^5$ g/mol, respectivamente, para una conversión cercana al 90 % y para una temperatura de 70 °C. Además, el aumento de la temperatura a 80 °C reducía los valores de pesos moleculares promedio en número a $1,31 \times 10^5$ y $9,47 \times 10^4$ g/mol. Este efecto ha sido ampliamente estudiado en la literatura [6,53–58]. Así, por ejemplo, Okada y col. [57], realizaron una copolimerización por emulsión de PMMA para injertar en cadenas de nanofibras de celulosa. Los autores reportaron una reducción del peso molecular de las cadenas de PMMA injertadas a medida que aumentaba la concentración de iniciador, llegando a reducirse hasta casi la mitad. Por otro lado, Nogueira y col. [58], reportaron también una disminución del peso molecular al aumentar la concentración del iniciador y la temperatura en la polimerización de otros monómeros como el estireno. Además, al comparar el efecto de los iniciadores carbonato de terc-butilperoxi 2-etilhexilo (TBEC) y PB, concluyeron que la estructura química del iniciador tiene un papel fundamental en la longitud de cadena del polímero, siendo el peróxido el que genera una polimerización más rápida debido a su ratio de descomposición mayor.

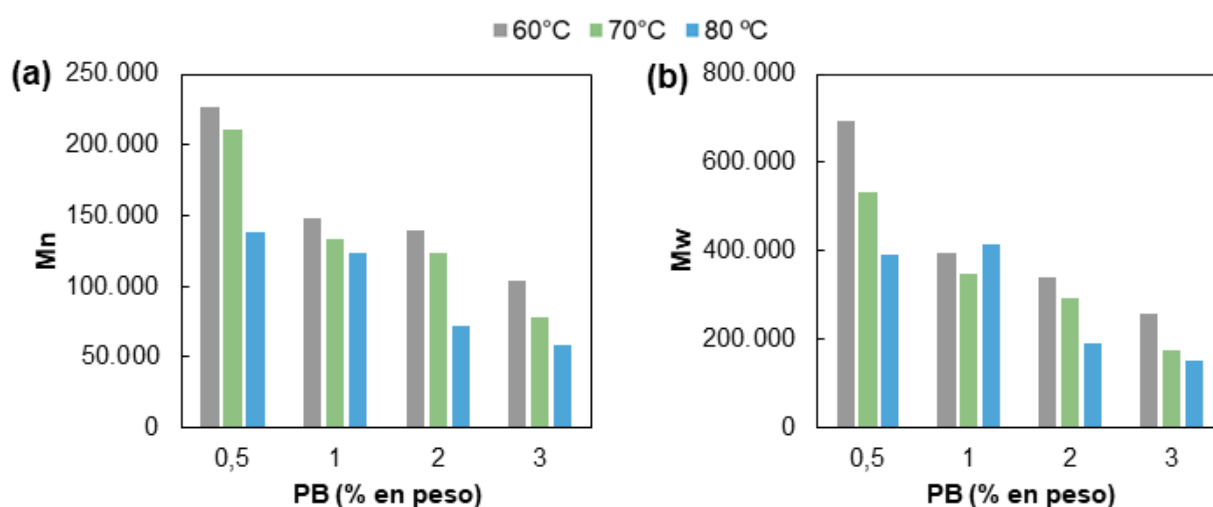


Figura 2.8. Influencia de la temperatura de polimerización y concentración de PB en (a) M_n y (b) M_w .

Otra forma de validar la variación del peso molecular es a través de las propiedades mecánicas y físicas del polímero como la temperatura de transición vítrea. La Tabla 2.3 muestra una disminución de la T_g a medida que disminuye el peso molecular como resultado de la variación de la concentración del iniciador. Dicha tendencia se acentúa para las muestras polimerizadas a 80 °C. Este efecto introduce otra variable a tener en cuenta que es la dependencia de la descomposición del iniciador con la temperatura.

Para el caso del PB, su SADT es de 55 °C, por lo que a medida que nos alejamos por encima de ese valor, el iniciador va a disociarse a mayor velocidad y de manera descontrolada. Esto dará lugar a una mayor velocidad de polimerización debido a la formación de más cantidad de radicales, pero generando cadenas más cortas por la inestabilidad de la reacción con una mayor cantidad de reacciones de terminación [59]. Suzuki y col. [6] definieron que, cuando la temperatura de reacción está muy por encima del SADT del iniciador, la polimerización ocurre en un régimen de punto muerto. Esto quiere decir que, debido al prematuro consumo del iniciador, parte del monómero queda libre dando lugar a bajas conversiones. En ocasiones, para compensar este efecto, se usan mezclas de iniciadores con diferentes vidas medias a distintas temperaturas y, de esta manera, poder llevar a cabo un proceso de polimerización con gradiente ascendente de temperatura.

Tabla 2.3. *Temperatura de transición vítrea de la resina polimerizada a distintas temperaturas y concentraciones de iniciador.*

PB (% en peso)	T _g (°C) tras polimerizar a		
	60 °C	70 °C	80 °C
0.5	109	107	101
1	107	106	96
2	102	102	93
3	96	99	89

Temperatura máxima durante la autoaceleración

Este estudio se realizó para analizar el aumento de temperatura que sufre la resina al polimerizar durante su etapa de autoaceleración y el punto máximo que alcanza. Como se ha comentado anteriormente, debido al efecto Trommsdorff y la acumulación de calor durante la reacción, el sistema puede aumentar su temperatura de forma descontrolada, lo que ocasionaría problemas de seguridad [44]. Con este propósito, se recolectaron datos de la reacción de la resina Akelite mezclada con un 3 % en peso de PB y se comparó con una resina epoxi comercial (Sicomín SR1280 y el endurecedor SD4772), en condiciones isotermas a 60 °C (Figura 2.9 a), analizando también el efecto de la cantidad de resina Akelite con 5, 10 y 20 gramos. La resina Akelite presenta una menor exotermia que la resina comercial, alcanzando una temperatura máxima cercana a 125

°C frente a los 160 °C de la resina epoxi con la misma cantidad de material. Los resultados reflejan un aumento de temperatura máxima alcanzada al aumentar la cantidad de resina, así como una disminución del tiempo de inducción. Esto se debe a la dificultad de dispersar el calor de reacción de masas superiores. Además, al haber mayor cantidad de monómero, se darán más reacciones que repercutirán directamente en dicho aumento de calor.

Finalmente, se analizó el efecto de la temperatura de polimerización en condiciones isotermas a 40 y 60 °C (Figura 2.9 b). La temperatura de polimerización tiene un efecto directo en la temperatura máxima alcanzada, reduciéndose a menores temperaturas de polimerización. Sin embargo, afecta directamente al tiempo de polimerización y probablemente no se alcanzarán conversiones altas debido a que no es la temperatura óptima de actuación del iniciador.

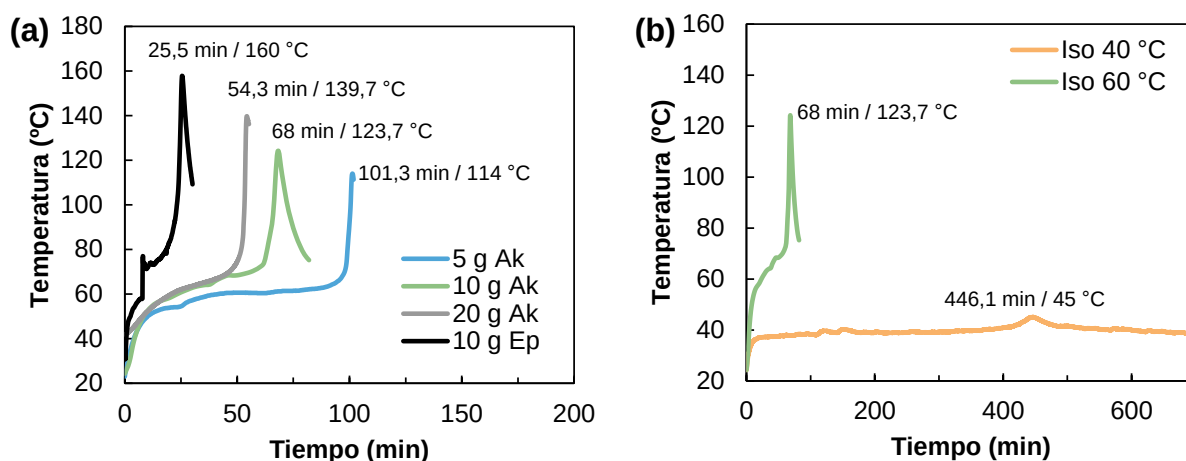


Figura 2.9. Temperatura máxima alcanzada durante la polimerización para (a) Akelite y resina epoxi a 60 °C en función de la masa y (b) Akelite a 40 y 60 °C.

Por todo ello, se determinó que las condiciones óptimas de la reacción de polimerización son a una temperatura de 60 °C y un 3 % en peso de PB como iniciador. En estas condiciones se alcanzan buenas prestaciones, y se genera una reacción controlada en un tiempo de reacción adecuado. Si es cierto, que al aumentar la concentración de peróxido disminuye el peso molecular y la T_g de la resina, pero disminuyen sensiblemente los tiempos de reacción. Se considera que, a nivel operativo y de impacto económico, tiene una mayor influencia el poder reducir los tiempos de fabricación de pieza manteniendo un alto nivel de seguridad, siempre que esta cumpla los

requerimientos mecánicos para la aplicación a la que esté destinada. No obstante, el efecto de la variación de iniciador en las prestaciones mecánicas de los laminados reforzados con fibra de carbono se analizará en el siguiente capítulo, así como su viabilidad para conformarse en caliente.

2.3.4. Tiempo de gel y tiempo de vida

El *tiempo de gel* de una resina se refiere al tiempo requerido para que la resina comience a solidificar o gelificar después de que se mezclan sus componentes. Durante el tiempo de gel, la resina pasa de un estado líquido a un estado gelatinoso, donde comienza a adquirir cierta rigidez y a perder su capacidad de fluir libremente. Este proceso es crucial en muchas aplicaciones, ya que marca el inicio del proceso de curado, durante el cual la resina se endurece completamente para formar un material sólido y duradero. Es una propiedad importante ya que define el tiempo de manipulación de una resina.

Este es el principal inconveniente que se ha encontrado al trabajar con la resina acrílica Elium, comercializada por Arkema, específicamente diseñada para procesos de infusión. Esta resina termoplástica acrílica polimeriza por radicales libres a temperatura ambiente mediante un sistema redox amina-peróxido. Como agente reductor utiliza una amina terciaria N,N-dietilanilina, que ya se encuentra incorporada en la resina y, como agente oxidante, utiliza el peróxido de benzoilo (PB). Al producirse la iniciación redox a temperatura ambiente, su tiempo de gel es muy corto, teniendo un rápido aumento de viscosidad en los primeros 15 minutos. Este efecto limita su uso para la fabricación de piezas grandes por procesos de infusión que requieren tiempos largos de impregnación. En la Figura 2.10 se aprecia el cambio de tonalidad de la resina Elium a medida que avanza la reacción de polimerización a temperatura ambiente.

Sin embargo, para la síntesis de la resina Akelite se lleva cabo una reacción de polimerización en masa por radicales libres e iniciada térmicamente. En estas condiciones la reacción está más controlada y no es tan exotérmica. De hecho, a temperatura ambiente, Akelite es estable con un tiempo de gel de más de 7 días, lo que facilita su manipulación a nivel industrial.

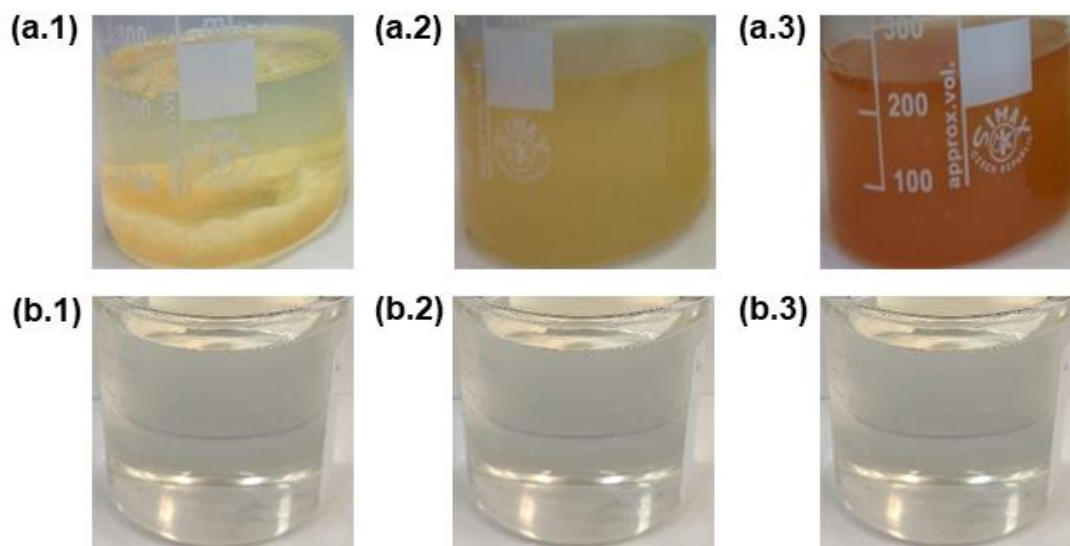


Figura 2.10. Cambio de color de la resina: (a) Elium y (b) Akelite a 1 minuto, 5 minutos y 15 minutos.

Otro aspecto clave para la comercialización de una resina es conocer su *tiempo de vida*, es decir, el tiempo del que se dispone, en unas condiciones de almacenamiento determinadas, para su manipulación. La mayoría de las resinas termoestables se comercializan como sistemas bicomponentes con un tiempo de vida útil entre 6-12 meses almacenadas a 20 °C y en ausencia de luz. Sin embargo, también es posible adquirir resinas monocomponentes en los que el iniciador ya se ha incorporado en el sistema, en cuyo caso es necesario almacenar la resina en congeladores a -20 °C para evitar que se produzca la reacción de curado.

Por ello, es necesario evaluar el tiempo de vida de nuestra resina en unas determinadas condiciones de almacenamiento. La viscosidad es una de las características principales que determinan la manejabilidad de la resina. Así, el tiempo de vida se puede determinar por un cambio de reactividad o analizando la evolución de la viscosidad de la resina con el tiempo. En general, se considera que un cambio de la viscosidad de la resina por encima del 40 % limita su uso para la fabricación de FRP. Se analizó el tiempo de vida de la resina variando las condiciones de almacenamiento, en concreto, a temperatura ambiente, 20 ± 5 °C, y en nevera a 6 °C, y en presencia o ausencia del iniciador, y siempre en ausencia de luz. Como era de esperar, la formulación con el iniciador y almacenada a temperatura ambiente polimerizó en menos de una semana, por lo que estas condiciones de almacenamiento no son viables. No obstante, este tiempo de vida es muy superior al que se observa con una resina epoxi comercial en las mismas condiciones de almacenamiento, que suele curar en minutos u horas como máximo. Esto es muy importante desde un punto de vista económico, ya que permite utilizar la resina

que haya sobrado tras un procesado durante una semana en vez de retirarla como desecho.

Las tres muestras restantes apenas sufrieron un cambio significativo en su viscosidad en los primeros 4 meses (Figura 2.11). A partir de dicho periodo, la muestra almacenada a temperatura ambiente y la que contenía PB a 6 °C, traspasaron la frontera del 40 %. Además, se aprecia la diferencia de evolución tras ese periodo, donde la muestra que tiene el iniciador sufre una polimerización y, en consecuencia, un aumento de viscosidad mucho más brusco. Por otro lado, la muestra sin PB almacenada a 6 °C tiene un tiempo de vida de hasta 11 meses. Se ha partido de una resina con una viscosidad de 290 cP y el límite del 40 % supone una viscosidad de 400 cP. Por encima de este valor, el procesado para el que está diseñada esta resina podría dificultarse. En el caso de moldeados por infusión de resina asistida por vacío, esta característica es un factor crítico. En dichos procesos se requieren viscosidades bajas para obtener una buena impregnación en las fibras. Si estas son demasiado altas, podría generar imperfecciones en la pieza final, como zonas secas, que repercutirán negativamente al rendimiento de la pieza.

Se puede concluir que la resina Akelite tiene un tiempo de vida similar al de las resinas termoestables comerciales en las mismas condiciones de almacenamiento. Además, es posible comercializar la resina como un sistema monocomponente con un tiempo de vida de alrededor de 6 meses, apto a nivel industrial, almacenado en una nevera a 6 °C, mientras que las resinas monocomponentes comerciales requieren de temperaturas por debajo de los -20 °C, lo que puede suponer un importante ahorro económico.

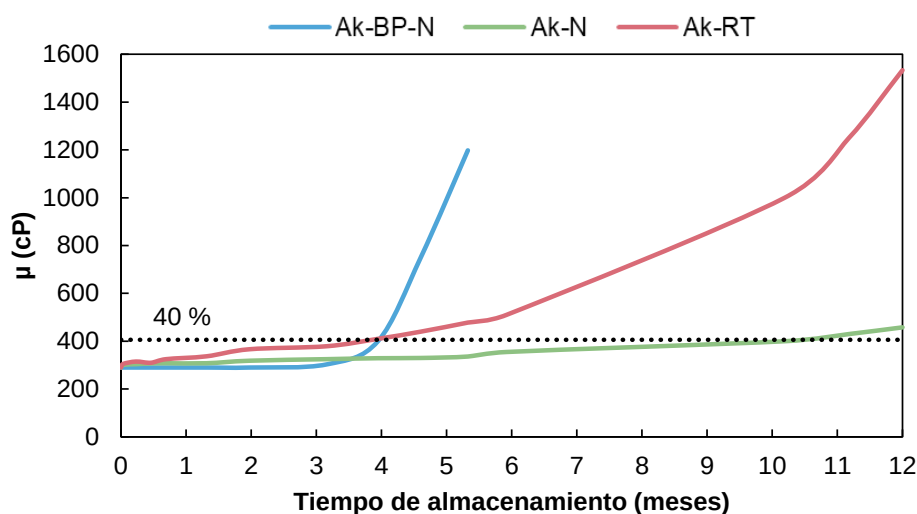


Figura 2.11. Evolución viscosidad de la resina Akelite almacenadas en nevera y a temperatura ambiente.

Finalmente, se midió el grado de reactividad de la muestra más estable (Ak-N) mediante DSC (Figura 2.12). La ligera variación de viscosidad en los primeros 12 meses influye directamente en el tiempo de polimerización de la resina para unas condiciones isotermas de 60 °C, reduciéndose aproximadamente un 3 % cada 3 meses y suponiendo una diferencia total del 17 % para un año.

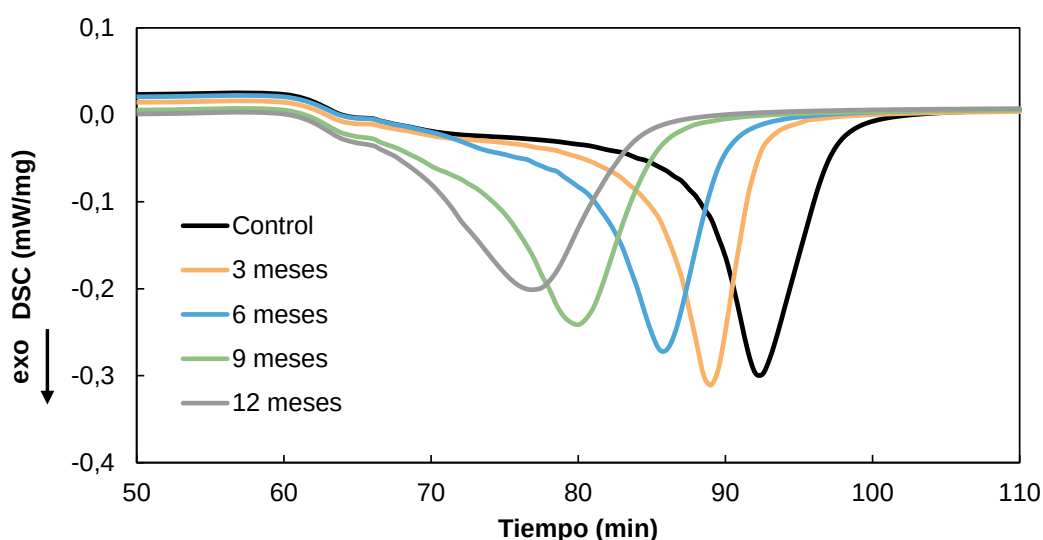


Figura 2.12. Reactividad de la resina Akelite sin peróxido almacenada en nevera.

2.3.5. Pérdida de volátiles

Uno de los inconvenientes al desarrollar esta resina es la volatilidad del monómero a temperatura ambiente. La volatilidad de un compuesto puede medirse a través de su presión de vapor, que se define como la presión que generan las moléculas evaporadas de un líquido o sólido en un contenedor cerrado, cuando se encuentran en estado de equilibrio con su otra fase. Este dato, depende directamente de la temperatura y del componente. En compuestos con moléculas ligeras o fuerzas intermoleculares débiles, su tendencia a evaporarse es mayor, dando lugar a presiones de vapor altas. La temperatura también influye directamente puesto que, si esta incrementa, la energía cinética que poseen las moléculas líquidas aumentará, pasando a una fase gaseosa y requiriendo una presión de vapor mayor para alcanzar el equilibrio [60], tal y como se muestra en el ejemplo de la Figura 2.13.

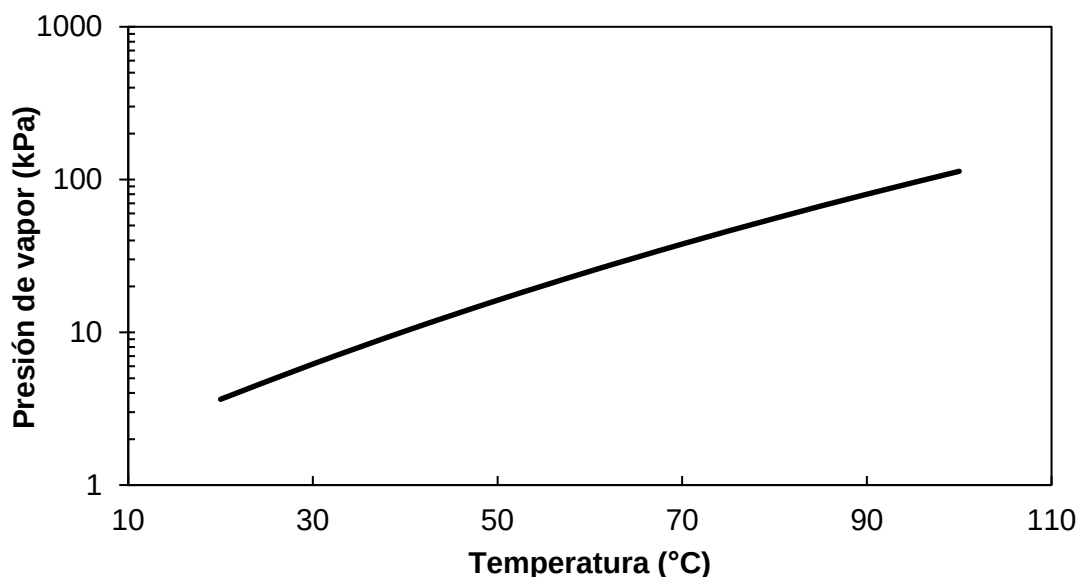


Figura 2.13. Variación de la presión de vapor en función de la temperatura del MMA [59].

En la Tabla 2.4, se comparan presiones de vapor de algunos compuestos líquidos puros. Para el caso del MMA, su presión de vapor es de 3,6 KPa a 20 °C que, a pesar de tener un peso molecular más alto que el agua, sus fuerzas intermoleculares son más débiles haciéndolo más volátil. Si lo comparamos con otro monómero acrílico con mayor peso molecular como el isobornil metacrilato (IBOMA), vemos que su presión de vapor se reduce considerablemente haciéndolo muy estable en atmósfera abierta.

Tabla 2.4. Presiones de vapor de distintos compuestos a 20 °C.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Presión de vapor (kPa)
Metil metacrilato	100,1	3,64
Agua	18,0	2,40
Estireno	104,2	0,64
Ácido metacrílico	89,1	0,09
Isobornil metacrilato	222,3	0,02

En mezclas ideales de dos líquidos volátiles o mezclas de solutos no volátiles en disolventes se puede aplicar la Ley de Raoult [62,63]. Esta establece que la presión de vapor parcial de cada componente de una mezcla líquida es directamente proporcional a su fracción molar en la disolución. La presión de vapor parcial es la contribución de

cada componente individual a la presión total ejercida por la mezcla. Por lo tanto, la presión total de la mezcla (P_t) es la suma de las presiones de vapor parciales de todos los componentes

$$P_t = \sum (P_i \cdot X_i)$$

Ecuación 2.8.

Atendiendo a esta ley, se han seleccionado tres componentes líquidos con reducida presión de vapor y uno sólido, todos de origen natural para mezclarlos con el monómero y poder paliar el efecto de la volatilidad [64–68]. En la Tabla 2.5, se indican el peso molecular y la presión de vapor de cada componente:

Tabla 2.5. Presiones de vapor de los aditivos naturales a 20 °C.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Presión de vapor (kPa)
Limoneno	136,2	0,22
α -terpineol	154,3	5×10^{-3}
Eugenol	164,2	3×10^{-3}
Ácido itacónico	130,0	-

Se han hecho tres mezclas atendiendo a distintas proporciones en peso monómero:aditivo pasando el monómero como componente mayoritario hasta un valor minoritario. Aunque teóricamente, la presión de vapor de la mezcla se ve reducida, no es suficiente como para apreciar una mayor estabilidad y el monómero acaba evaporando cuando se expone a la atmósfera en el mismo intervalo de tiempo que estando puro.

Para dar una posible solución a este problema, se decidió afrontarlo siguiendo dos vías de trabajo independientes: i) prepolimerización de la resina y; ii) adición de aditivos supresores de volátiles a la resina.

Prepolimerización de la resina

En este estudio se buscó formar oligómeros de mayor peso molecular mediante una polimerización interrumpida con el objetivo de limitar su volatilidad al generar moléculas más pesadas.

El proceso seguido se describe a continuación:

1. Las pruebas se realizaron a tres concentraciones de PB (1, 2 y 3 % en peso). Mediante el DSC, podemos conocer el tiempo necesario antes de que se dé el efecto de autoaceleración a una isoterma dada. En la Figura 2.14 se marcan los tiempos límites para la prepolimerización de cada muestra en condiciones isotermas a 60 °C, identificándose como el punto en el que la curva empieza a cambiar su pendiente. Si se sobrepasa este límite, el efecto de autoaceleración es irreversible y la muestra polimerizará completamente.
2. La prepolimerización de las muestras con 1, 2 y 3 % en peso se realizó en una estufa a 60 °C manteniéndolas durante 60, 50 y 40 minutos, respectivamente. Durante este tiempo se observó un cambio en la viscosidad de la resina indicando la formación paulatina de cadenas poliméricas.
3. Trascurrido el tiempo calculado, se introducen las muestras en un baño de agua con hielo durante 10 minutos para interrumpir de manera inmediata la polimerización. Esto permite bajar la temperatura drásticamente y ralentizar la reacción [69,70].
4. Tras el enfriamiento de las muestras, se dispuso 3.5 g de cada una de ellas en crisoles separados y se taparon con film protector para evitar que se contaminen.

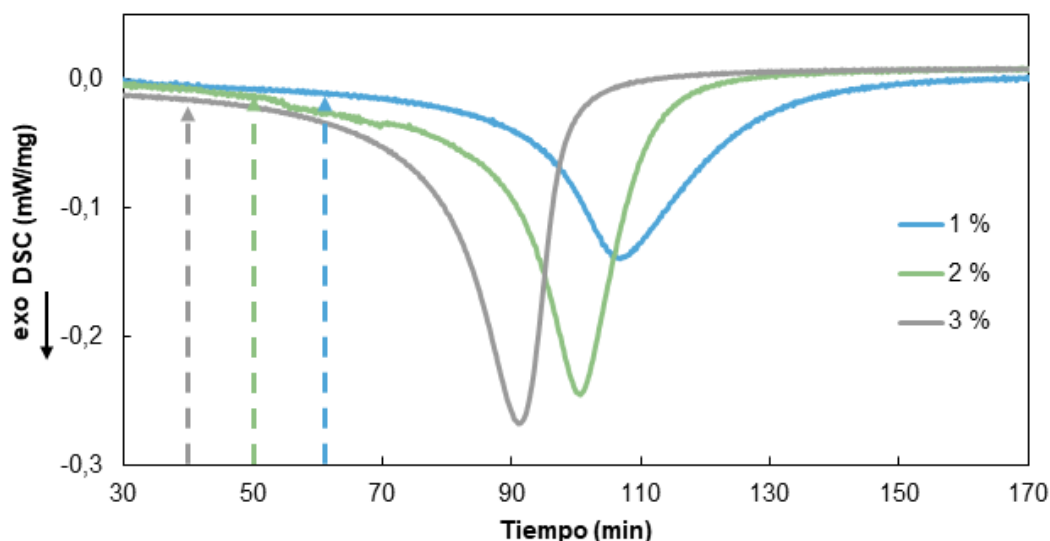


Figura 2.14. Tiempos límites para la prepolimerización a 60 °C.

Para ver si este proceso tiene algún efecto sobre la volatilidad, se midió el porcentaje de pérdida de masa de las muestras diariamente mediante diferencia de pesada, tomando como referencia la resina sin polimerizar. Como puede observarse en la Figura 2.15, las resinas prepolimerizadas siguen el mismo patrón de pérdida de masa que la muestra de referencia. Aparentemente la prepolimerización tiene un cierto efecto positivo en la volatilidad de la muestra, reduciéndola ligeramente. Sin embargo, la cantidad de iniciador no supone ninguna influencia, dando lugar el mismo resultado en las tres muestras.

Tras este estudio, se concluye que la ligera mejora, de apenas un 7 % en la pérdida de masa, no justifica el complejo proceso de prepolimerización de la resina. Este supone un control exhaustivo del tiempo de polimerización previo y posterior enfriamiento inmediato, el cual es muy sensible y cualquier variación generaría la polimerización de la resina. Esto, a escalas industriales, se vuelve inviable en costes y complejidad si apenas supone un valor añadido en el producto.

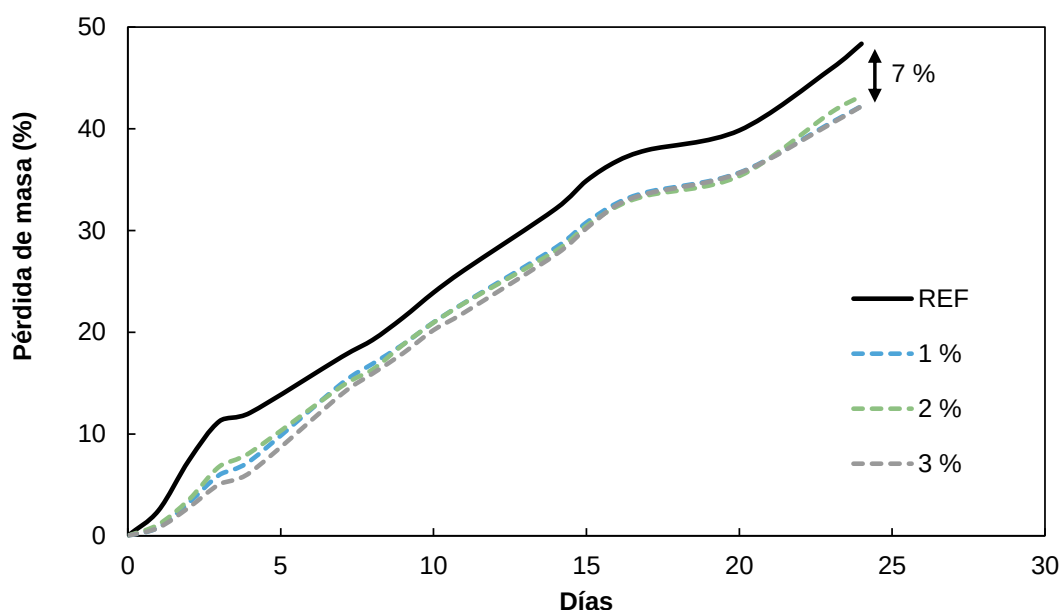


Figura 2.15. Volatilidad de las muestras prepolimerizadas frente a la muestra de referencia.

Adición de aditivos supresores de volátiles

Para esta segunda vía se utilizaron los aditivos supresores de volátiles para resinas de la empresa BYK. La nomenclatura que se llevará a cabo para cada uno será AV1 y AV2. La cantidad recomendada por el fabricante es entre el 1 y el 3 % en peso respecto a la resina, por lo que se decidió estudiar la influencia en ambos extremos.

Durante la preparación de las muestras, se observó la formación de micelas del aditivo al añadirlo en la resina debido a su composición parafínica (Figura 2.16). Es necesario hacer una agitación manual enérgica durante varios minutos para conseguir homogeneizar la mezcla. Calentar la mezcla a 30 °C también facilita el proceso. Finalmente se obtiene una muestra con un tono turbio generado por el aditivo.

Las mezclas se vaciaron en crisoles para controlar la pérdida de masa con el tiempo mediante balance de pesada. Se realiza una comprobación inicial siguiendo la misma metodología que en el caso anterior, observándose una drástica disminución de la volatilidad del monómero. Por ello, se decide no tapar los crisoles para simular unas condiciones más extremas y así comprobar el efecto que tienen estos aditivos en atmósfera libre.

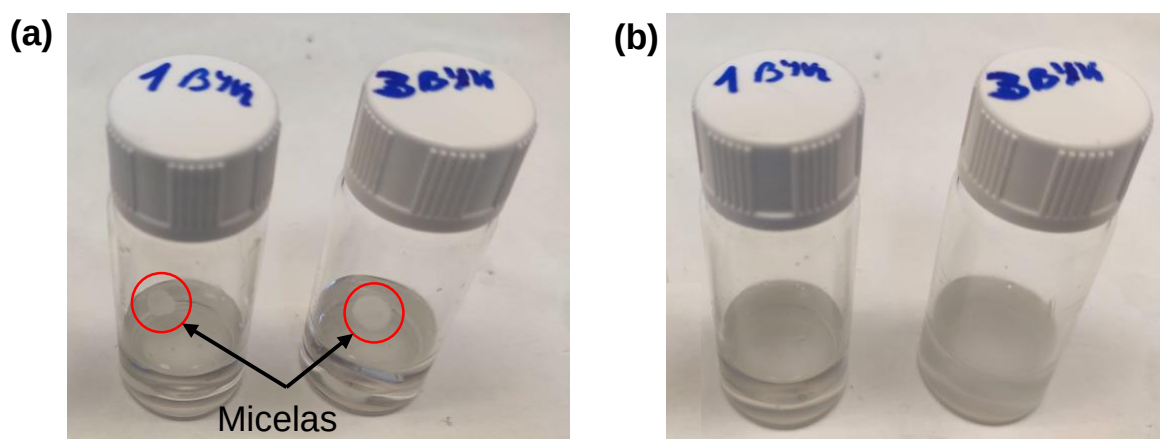


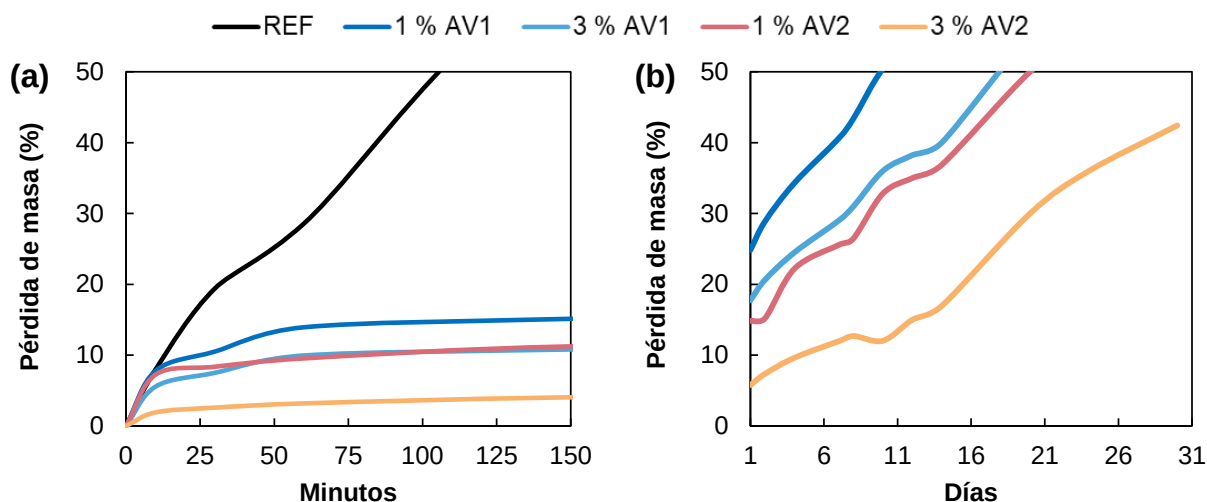
Figura 2.16. (a) Mezclas previas a la agitación y (b) Mezclas tras la homogeneización.

Al recoger los datos tras 150 minutos de exposición libre a la atmósfera, la muestra que no contiene aditivos había perdido más del 50 % de peso y se encontraba seca (Figura 2.17). En cambio, el efecto de los aditivos sobre las otras muestras es muy positivo. Estos generan una fina capa superficial de cera que evita que el monómero pueda evaporarse con facilidad, siendo la muestra con un 3 % en peso de AV2, la que mejor resultado da en esta primera etapa, habiendo reducido su peso solamente un 4 %.

La toma de datos continuó durante un mes obteniendo resultados prometedores. La muestra con 1 % en peso de AV1 fue la que peor resultados presentó, habiendo perdido un 50 % de peso tras 15 días, aunque aún poseía zonas líquidas. Las demás muestras no presentaron ninguna zona seca en este periodo. Tras un mes, la muestra con 3 % en

peso de AV1 se encontraba en estado gel y aquella con 1 % en peso de AV2 se había secado. La que mejor resultado presentó fue la muestra mezclada con 3 % en peso de AV2 que, tras un mes de exposición a atmósfera libre, apenas había aumentado ligeramente su viscosidad y solo poseía una limitada área seca en su superficie.

Tras finalizar ambas vías de estudio, el uso de aditivos supresores de volátiles es la que mejores resultados ha proporcionado, especialmente el compuesto AV2 cuando se añade un 3 % en peso a la resina. El tipo de proceso de transformación en el que se usará la resina será el que defina si este aditivo debe añadirse a la mezcla para evitar un secado excesivo. Procesos de molde abierto como enrollamiento filamentario, SMC o aquellos que partan de preimpregnados, son los que necesitarán esta adaptación de la resina para que se pueda utilizar sin verse afectadas sus prestaciones.



2.3.6. Propiedades mecánicas y densidad

Tras definir la composición y las condiciones óptimas de la reacción de polimerización de la resina Akelite, se analizó su respuesta mecánica a tracción y flexión (Figura 2.18). A pesar de que en los materiales compuestos las propiedades mecánicas van a venir principalmente definidas por la fibra, quedando la matriz en un segundo plano, es importante conocer la respuesta del polímero sin reforzar ya que se podrá anticipar cargas máximas que puede soportar el material compuesto mediante equipos de simulación [71,72].

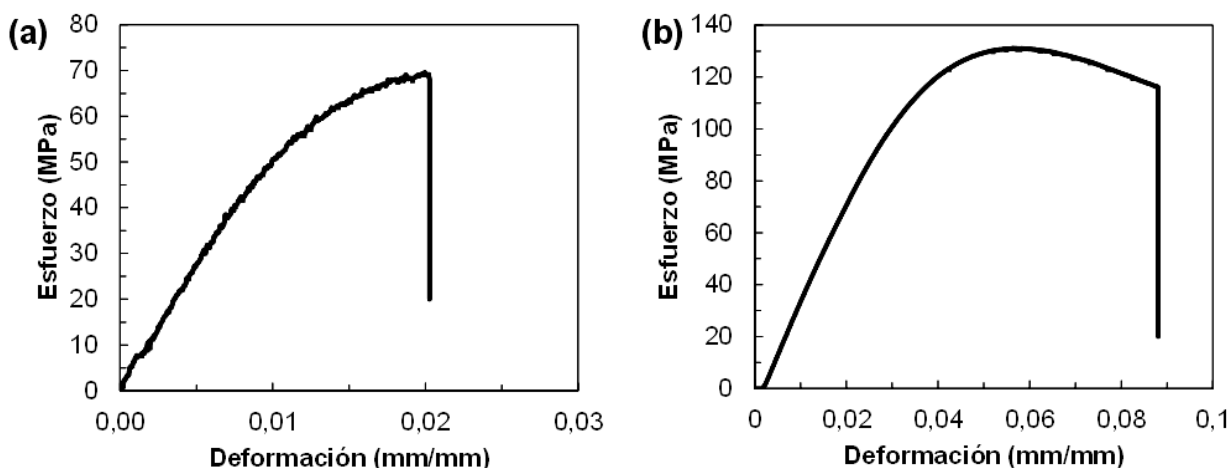


Figura 2.18. Curvas representativas de esfuerzo – deformación de Akelite: (a) tracción y (b) flexión.

Tras la obtención de los resultados de ambos ensayos, se revelan propiedades mecánicas prometedoras en la resina polimerizada, con una resistencia a la tracción de $68,1 \pm 2,0$ MPa y un módulo de $3,9 \pm 0,3$ GPa. Respecto a la resistencia a flexión, se alcanza un valor de $127,8 \pm 6,5$ MPa (Tabla 2.6). Al comparar con resinas epoxi comerciales [73–75], como la Sicomin, la resina Akelite puede consolidarse como una opción notable a las resinas termoestables.

Adicionalmente, la resina termoplástica desarrollada en este proyecto, Akelite, exhibe una respuesta mecánica superior a la resina Elium. Esto es especialmente notable en su comportamiento ante la flexión, donde la resistencia máxima es un 15 % superior respecto a la resina comercial.

Tabla 2.6. Comparativa de las propiedades mecánicas de Akelite, Elium® 180 y epoxi Sicomin.

Propiedad	Elium® 180	Epoxi Sicomin	Akelite
Densidad (g/cm ³)	1,01	1,15	$1,14 \pm 0,02$
Resistencia a tracción (MPa)	66,0	74	$68,1 \pm 2,0$
Módulo de Young (GPa)	3,2	3,3	$3,9 \pm 0,3$
Resistencia a flexión (MPa)	111,0	113	$127,8 \pm 6,5$
Módulo de flexión (GPa)	2,9	3,1	$3,4 \pm 0,5$

2.4. Conclusiones

En este capítulo se ha desarrollado y caracterizado una nueva resina termoplástica reactiva a través de una combinación de compuestos acrílicos y aditivos, dando como resultado un producto con propiedades mejoradas en términos de procesabilidad, resistencia mecánica y durabilidad respecto a resinas comerciales.

La resina se sintetiza mediante un método sencillo y fácilmente escalable. Además, permite su adaptación, mediante la modificación de la viscosidad, a cualquiera de los métodos más comunes de transformación de materiales compuestos basados en resinas termoestables. Por otro lado, al tener una polimerización iniciada térmicamente, permite un mayor control de la reacción y un mayor tiempo de gel, lo cual facilita su manipulación y soluciona los inconvenientes que presenta la resina comercializada por Arkema.

Se ha seleccionado al peróxido de benzoilo como el iniciador más idóneo y se han fijado las condiciones ideales de la reacción de polimerización a una temperatura de 60 °C y 3 % en peso de PB. También se han determinado las condiciones óptimas de almacenamiento de la resina. Se ha confirmado que el producto no experimenta cambios y mantiene su funcionalidad durante un período de 6 meses cuando se almacena a 20 °C y se evita la exposición directa a la luz solar. En condiciones más favorables, donde es almacenada por debajo de los 10 °C y sin exposición a la luz solar, la resina Akelite extiende su tiempo de vida hasta un año. Estos tiempos están por encima de la media de resinas comerciales, donde lo normal son periodos de caducidad de 3 a 6 meses.

.

2.5. Referencias

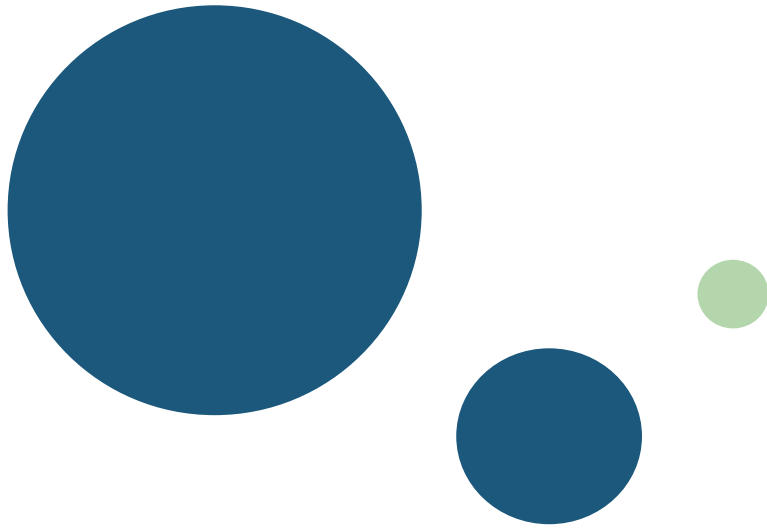
- [1] Santiago Bethencourt A, Verdejo Márquez R, López Manchado MÁ. *Polímeros Reforzados Con Fibras Basados En Matrices Termoplásticas*. WO2022079336A1. **2022**.
- [2] Han N, Baran I, Zanjani JSM, Yuksel O, An LL, Akkerman R. *Experimental and Computational Analysis of the Polymerization Overheating in Thick Glass/Elium® Acrylic Thermoplastic Resin Composites*. *Composites Part B: Engineering* **2020**; 202: 108430.
- [3] Cowie JMG, Arrighi V, editors. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 3rd ed. CRC press **1973**, ISBN 978-1-4200-0987-3.
- [4] Garrido L, Ibarra L, Marco C, editors. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. ICTP-CSIC **2004**, ISBN 84-609-0966-2.
- [5] Yuan M, Huang D, Zhao Y. *Development of Synthesis and Application of High Molecular Weight Poly(Methyl Methacrylate)*. *Polymers* **2022**; 14(13): 2632.
- [6] Suzuki Y, Mishima R, Matsumoto A. *Bulk Polymerization Kinetics of Methyl Methacrylate at Broad Temperature Range Investigated by Differential Scanning Calorimetry*. *International Journal of Chemical Kinetics* **2022**; 54(6): 361–370.
- [7] Zhan P, Chen J, Zheng A, Shi H, Chen F, Wei D, Xu X, Guan Y. *The Trommsdorff Effect under Shear and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate via Reactive Extrusion*. *European Polymer Journal* **2020**; 122: 109272.
- [8] Moad G. *A Critical Assessment of the Kinetics and Mechanism of Initiation of Radical Polymerization with Commercially Available Dialkyldiazene Initiators*. *Progress in Polymer Science* **2019**; 88: 130–188.
- [9] Lee EJ, Park HJ, Kim SM, Lee KY. *Effect of Azo and Peroxide Initiators on a Kinetic Study of Methyl Methacrylate Free Radical Polymerization by DSC*. *Macromolecular Research* **2018**; 26(4): 322–331.
- [10] Sirirat T, Vatanatham T, Hansupalak N, Rempel GL, Arayapranee W. *Kinetic Study of Styrene and Methyl Methacrylate Emulsion Polymerization Induced by Cumene Hydroperoxide/Tetraethylenepentamine*. *Journal of Polymer Research* **2015**; 22(16): 1–11.
- [11] Tobolsky A V, Matlack LR, Lnborg FC. *Cumene Hydroperoxide-Initiated Radical Polymerization*. *Polymer Science* **1961**; 55(161): 49–56.
- [12] Chen S. *Autocatalytic Decomposition of Cumene Hydroperoxide at Low Temperature Conditions*. *AIChE* **2001**; 47(8): 1893–1896.
- [13] Duh YS, Kao CS, Hwang HH, Lee WWL. *Thermal Decomposition Kinetics of Cumene Hydroperoxide*. *Process Safety and Environmental Protection* **1998**; 76(4): 271–276.
- [14] Shahani CJ. *Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Tert-Butyl Hydroperoxide in the Presence of Metal Acetylacetonates*. *Polymer Chemistry* **1977**; 16: 2997–3000.
- [15] Willms T, Kryk H, Oertel J, Hempel C, Knitt F, Hampel U. *On the Thermal Decomposition of Tert.-Butyl Hydroperoxide, Its Sensitivity to Metals and Its Kinetics, Studied by Thermoanalytic Methods*. *Thermochimica Acta* **2019**; 672(12): 25–42.

- [16] Pavlinets I, Lazar M. *Bulk-Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Activated Decomposition of Hydroperoxides*. Polymer Science U.S.S.R. **1973**; 15(8): 1987–1991.
- [17] Nassir NA, Gharkan MR. *Impact Response of Composite Laminates Based on Epoxy and Glass Fibre*. Materials Today: Proceedings **2021**; 42: 1901–1907.
- [18] Liang J, Liu L, Qin Z, Zhao X, Li Z, Emmanuel U, Feng J. *Experimental Study of Curing Temperature Effect on Mechanical Performance of Carbon Fiber Composites with Application to Filament Winding Pressure Vessel Design*. Polymers **2023**; 15(4): 982.
- [19] Silva MP, Santos P, Parente JM, Valvez S, Reis PNB, Piedade AP. *Effect of Post-Cure on the Static and Viscoelastic Properties of a Polyester Resin*. Polymers **2020**; 12: 1927.
- [20] Pan L, Yapici U. *A Comparative Study on Mechanical Properties of Carbon Fiber/PEEK Composites*. Advanced Composite Materials **2016**; 25(4): 359–374.
- [21] Quan D, Zhao G, Wang G, Alderliesten R. *The Development of High Performance Hybrid Joints between Epoxy Composites and PEEK/PPS Composites: The Mode-II and Mix Mode-I/II Fracture Behaviour*. Composite Structures **2022**; 292: 115638.
- [22] Li X, Ogihara T, Abe M, Nakamura Y, Yamago S. *The Effect of Viscosity on the Diffusion and Termination Reaction of Organic Radical Pairs*. Chemistry – A European Journal **2019**; 25(42): 9846–9850.
- [23] Brooks BW. *Viscosity Effects in the Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences **1977**; 357(1689): 183–192.
- [24] Zhan P, Chen J, Zheng A, Shi H, Wu T, Wei D, Xu X, Guan Y. *Methyl Methacrylate-Styrene Copolymers Prepared by Utilizing the Trommsdorff Effect in an Inverted Two-Stage Extruder*. Materials Research Express **2020**; 7: 095305.
- [25] Moritz HU. *Increase in Viscosity and Its Influence on Polymerization Processes*. Chemical Engineering & Technology **1989**; 12(1): 71–87.
- [26] Shi H, Zhuang Q, Zheng A, Guan Y, Wei D, Xu X. *Study of the Radical Polymerization Mechanism and Its Application in the Preparation of High-Performance PMMA by Reactive Extrusion*. RSC Advances **2023**; 13(11): 7225–7236.
- [27] Trommsdorff VE, Köhle H, Lagally P. *Zur Polymerisation Des Methacrylsäuremethylesters*. Die Makromolekulare Chemie **1948**; 1(3): 169–198.
- [28] O'Shaughnessy B, Yu J. *Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 1. Conversion*. Macromolecules **1994**; 27(18): 5067–5078.
- [29] Obande W, Mamalis D, Ray D, Yang L, Ó Brádaigh CM. *Mechanical and Thermomechanical Characterisation of Vacuum-Infused Thermoplastic- and Thermoset-Based Composites*. Materials and Design **2019**; 175: 107828.
- [30] van Oosterom S, Allen T, Battley M, Bickerton S. *An Objective Comparison of Common Vacuum Assisted Resin Infusion Processes*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2019**; 125: 105528.
- [31] Lunetto V, Galati M, Settineri L, Iuliano L. *Sustainability in the Manufacturing of Composite Materials: A Literature Review and Directions for Future Research*. Journal of Manufacturing Processes **2023**; 85: 858–874.

- [32] Romanenko V, Duhovic M, Schommer D, Hausmann J, Eschl J. *Advanced Process Simulation of Compression Molded Carbon Fiber Sheet Molding Compound (C-SMC) Parts in Automotive Series Applications*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2022**; 157: 106924.
- [33] Alnersson G, Tahir MW, Ljung AL, Lundström TS. *Review of the Numerical Modeling of Compression Molding of Sheet Molding Compound*. Processes **2020**; 8: 179.
- [34] Fairuz AM, Sapuan SM, Zainudin ES, Jaafar CNA. *Polymer Composite Manufacturing Using a Pultrusion Process: A Review*. American Journal of Applied Sciences **2014**; 11(10): 1798–1810.
- [35] Minchenkov K, Vedernikov A, Safonov A, Akhatov I. *Thermoplastic Pultrusion: A Review*. Polymers **2021**; 13: 180.
- [36] Balasubramanian K, Sultan MTH, Rajeswari N. *Manufacturing Techniques of Composites for Aerospace Applications*. Sustainable Composites for Aerospace Applications **2018**; 4: 55–67.
- [37] Raji M, Abdellaoui H, Essabir H, Kakou CA, Bouhfid R, El Kacem Qaiss A. *Prediction of the Cyclic Durability of Woven-Hybrid Composites*. Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites **2019**; 3: 27–62.
- [38] Caba S, Koch M. *Analysis of the Resin Transfer Molding (RTM) Process for FRP and Its Process Simulation Fundamentals*. AIP Conference Proceedings **2015**; 1664(1): 60010.
- [39] Ando T. *Effect of Reaction Temperature on Polyurethane Formation in Bulk*. Polymer Journal **1993**; 25(11): 1207–1209.
- [40] Li MX, Lee D, Lee GH, Kim SM, Ben G, Lee W II, Choi SW. *Effect of Temperature on the Mechanical Properties and Polymerization Kinetics of Polyamide-6 Composites*. Polymers **2020**; 12: 1133.
- [41] Ober CK, Hair ML. *The Effect of Temperature and Initiator Levels on the Dispersion Polymerization of Polystyrene*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **1987**; 25(5): 1395–1407.
- [42] Victoria-Valenzuela D, Herrera-Ordóñez J, Arcos-Casarrubias A, Vazquez-Torres H. *Kinetics of Bulk Free-Radical Polymerization of Butyl Methacrylate Isomers Studied by Reaction Calorimetry*. Macromolecular Reaction Engineering **2018**; 12(2): 1700046.
- [43] Song Y, Shang M, Zhang H, Xu W, Pu X, Lu Q, Su Y. *Process Characteristics and Rheological Properties of Free Radical Polymerization in Microreactors*. Industrial and Engineering Chemistry Research **2018**; 57(32): 10922–10934.
- [44] Suzuki Y, Cousins D, Wassgren J, Kappes BB, Dorgan J, Stebner AP. *Kinetics and Temperature Evolution during the Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate for Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2018**; 104: 60–67.
- [45] Mishra A, Nath A, Prakash Pande P. *Study on the Effect of Temperature on Polymerization of Ethyl Methacrylate Monomer*. Materials Today: Proceedings **2021**; 46: 6118–6121.
- [46] Cui X, Gui X, Hu J, Gong Z, Zhou R, He D, Lin S, Dong Y, Tu Y. *Probe into Effect of the Initiator on the Thermal Runaway Hazards of Methyl Methacrylate Bulk*

- Polymerization*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries **2023**; 83: 105074.
- [47] Wu YC, Hsu CS, Huang HP, Chien IL. *Design and Control of a Methyl Methacrylate Separation Process with a Middle Decanter*. Industrial and Engineering Chemistry Research **2011**; 50(8): 4595–4607.
- [48] Shrivastava A, editor. *Introduction to Plastics Engineering*. William Andrew Publishing **2018**, ISBN 9780323395007.
- [49] Hoogenboom R, Schubert US, Van Camp W, Du Prez FE. *RAFT Polymerization of 1-Ethoxyethyl Acrylate: A Novel Route toward Near-Monodisperse Poly(Acrylic Acid) and Derived Block Copolymer Structures*. Macromolecules **2005**; 38(18): 7653–7659.
- [50] Toms R V., Prokopov NI, Mineev KO, Plutalova A V., Chernikova E V. *Controlling Monomer Sequence Distribution in RAFT Polymerization of Styrene and Acrylic Acid*. Mendeleev Communications **2022**; 32(2): 238–240.
- [51] Rudin A, Choi P, editors. *The Elements of Polymer Science & Engineering*. 3rd ed. Academic Press **2013**, ISBN 9780123821782.
- [52] Balke ST, Hamielec AE. *Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate*. Journal of Applied Polymer Science **1973**; 17(3): 905–949.
- [53] Schreiber HP, Waldman MH. *Effect of Temperature on Molecular Weight Measurements in Polyethylene*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers **1964**; 2(4): 1655–1668.
- [54] Sheng WC, Wu JY, Shan GR, Huang ZM, Weng ZX. *Free-Radical Bulk Polymerization of Styrene with a New Trifunctional Cyclic Peroxide Initiator*. Journal of Applied Polymer Science **2004**; 94(3): 1035–1042.
- [55] Zhao HY, Yu ZN, Begum F, Hedden RC, Simon SL. *The Effect of Nanoconfinement on Methyl Methacrylate Polymerization: Tg, Molecular Weight, and Tacticity*. Polymer **2014**; 55(19): 4959–4965.
- [56] Chalykh AE, Nikulova U V. *Effect of Molecular Weight on Phase Equilibrium in the Polystyrene-Poly(Methyl Methacrylate) System*. Molecules **2023**; 28(13): 5259.
- [57] Okada H, Zhao C, Mizuta Y, Yoshino K, Sugimoto R. *Emulsion Graft Polymerization of Methyl Methacrylate onto Cellulose Nanofibers*. Green and Sustainable Chemistry **2021**; 11(01): 9–22.
- [58] Nogueira TR, Gonçalves MC, Lona LMF, Vivaldo-Lima E, McManus N, Penlidis A. *Effect of Initiator Type and Concentration on Polymerization Rate and Molecular Weight in the Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene*. Advances in Polymer Technology **2010**; 29(1): 11–19.
- [59] Curteanu S, Bulacovschi V, Asachi G. *Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Using a Binary Mixture of Initiators and Isothermal Steps of Temperature*. Revue Roumaine de Chimie **2003**; 48(7): 579–588.
- [60] Yaws CL, editor. *Handbook of Vapor Pressure: Volume 2 – C5 to C7 Compounds*. Gulf Professional Publishing **1995**, ISBN 9780884151906.
- [61] Brockhaus VA, Jenckel E. *Über Die Kinetik Des Thermischen Abbaues von Polymethacrylsäuremethylester*. Makromol. Chem. **1956**; 18(1): 262–293.
- [62] Ott JB, Boerio-Goates Juliana, editors. *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*. Academic Press **2000**, ISBN 9780125309905.

- [63] Koga Y, editor. *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*. 2 nd ed. Elsevier Science **2017**, ISBN 9780444636294.
- [64] Friberg SE, Yin Q, Aikens PA. *Vapour Pressures of Phenethyl Alcohol and Limonene in Systems with Water and Laureth 4*. International Journal of Cosmetic Science **1998**; 20(6): 355–367.
- [65] Rodrigues MF, Bemardo-Gil MG. *Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures of Limonene with α -Pinene and β -Pinene at Reduced Pressures*. Journal of Chemical and Engineering Data **1995**; 40(6): 1193–1195.
- [66] Carrillo M, Vivas M, Jiménez L, Hernández L, Ramirez M, Katime I. *Síntesis de Hidrogeles de Poli(Ácido Itacónico-Co-Metacrilato de Metilo)*. Rev. Iberoam. Polim **2009**; 10(4): 188–195.
- [67] Rodrigues VHS, Almeida RN, Vargas RMF, Cassel E. *Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Eugenol/Caryophyllene Binary System at Low Pressures by Experimental and Predictive Methods*. The Journal of Chemical Thermodynamics **2022**; 168: 106725.
- [68] Zanghelini G, Athès V, Esteban-Decloux M, Giampaoli P, Vitu S. *Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium of α -Terpineol Highly Diluted in Hydroalcoholic Mixtures at 101.3 KPa: Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling*. The Journal of Chemical Thermodynamics **2022**; 171: 106806.
- [69] Sarkar P, Ghosh S, Saha R, Sarkar K. *RAFT Polymerization Mediated Core–Shell Supramolecular Assembly of PEGMA-Co-Stearic Acid Block Co-Polymer for Efficient Anticancer Drug Delivery*. RSC Advances **2021**; 11(28): 16913.
- [70] Riazi H, Shamsabadi AA, Corcoran P, Grady MC, Rappe AM, Soroush M. *On the Thermal Self-Initiation Reaction of n-Butyl Acrylate in Free-Radical Polymerization Processes* **2018**; 6: 3.
- [71] Huang ZM. *Simulation of the Mechanical Properties of Fibrous Composites by the Bridging Micromechanics Model*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2001**; 32(2): 143–172.
- [72] Llorca J, González C, Molina-Aldareguía JM, Segurado J, Seltzer R, Sket F, Rodríguez M, Sádaba S, Muñoz R, Canal LP. *Multiscale Modeling of Composite Materials: A Roadmap Towards Virtual Testing*. Advanced Materials **2011**; 23(44): 5130–5147.
- [73] Hobbiebrunken T, Fiedler B, Hojo M, Tanaka M. *Experimental Determination of the True Epoxy Resin Strength Using Micro-Scaled Specimens*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2007**; 38(3): 814–818.
- [74] Gibson G. *Chapter 27 – Epoxy Resins*. In: Gilbert M, editor. *Brydson's Plastics Materials*. 8th ed. Butterworth-Heinemann **2017**, ISBN 978-0-323-35824-8.
- [75] Goodman S, editor. *Handbook of Thermoset Plastics*. 3rd ed. Noyes Publications **1998**, ISBN 9781455731077.



CAPÍTULO 3

Materiales compuestos sostenibles

3.1. Motivación

El objetivo de este capítulo consiste en el desarrollo y la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono (CFRP) sostenibles y 100 % reciclables mediante la utilización de la resina termoplástica líquida, Akelite, desarrollada en el capítulo anterior. Los laminados se fabricaron mediante un proceso de infusión de resina asistida por vacío (VARI), un método ampliamente utilizado a nivel industrial para la fabricación de piezas estructurales de alta calidad y gran tamaño como, por ejemplo, en el sector naval o en el sector eólico. Con el objetivo de alcanzar laminados de altas prestaciones, se han optimizado los parámetros del proceso tales como la concentración de catalizador, la temperatura y el tiempo de polimerización. Se han evaluado las propiedades mecánicas comparándose con laminados fabricados con la resina termoplástica comercial Elium, de Arkema, y una resina epoxi, Resoltech 1050, específicamente diseñadas para procesos de infusión [1].

A diferencia de los CFRP tradicionales, estos materiales se pueden termoconformar y reciclar, lo cual supone una importante ventaja desde un punto de vista económico y medioambiental. Mediante la aplicación de calor a temperaturas superiores a la T_g de la resina y con una ligera presión es posible moldear el laminado ya curado a la forma deseada. De igual forma, permite soldar piezas aplicando calor y presión sin necesidad de usar adhesivos. Además, se desarrolló y demostró un método sencillo y fácilmente escalable, mediante disolución a temperatura ambiente, para recuperar tanto las fibras como la resina en óptimas condiciones para su reutilización en la fabricación de nuevos materiales estructurales. Los CFRP actuales se reciclan mediante métodos costosos y poco respetuosos con el medio ambiente, siendo los más utilizados la pirolisis o la solvólisis que degradan la resina y únicamente recuperan la fibra con peores propiedades.

Por último, se fabricó en colaboración con el CEDER-CIEMAT una pala de aerogenerador pequeña de algo más de 1 metro de longitud con la resina Akelite, utilizando los métodos tradicionalmente usados en la fabricación de palas industriales. Se evaluaron sus propiedades mecánicas en condiciones estáticas y dinámicas y su rendimiento en comparación con palas convencionales fabricadas con una resina epoxi comercial. Además, la pala se sometió a un proceso de reciclado, recuperando la fibra y la resina en óptimas condiciones, contribuyendo así a la gestión sostenible de los recursos [2].

3.2. Parte experimental

3.2.1. Materiales

Resinas

Para llevar a cabo este trabajo, se emplearon dos resinas termoplásticas: una comercial, la Elium® 180, y Akelite. La Elium® 180 es una resina acrílica específicamente diseñada para procesos de infusión con una viscosidad de 100 cP. La reacción de polimerización se llevó a cabo siguiendo las recomendaciones del fabricante, 2 horas a 60 °C seguido de un postcurado a 80 °C durante 1 hora, tras mezclarlo con el iniciador Luperox AFR40, compuesta por una disolución al 40 % en peso de peróxido de benzoilo en dibutilftalato, al 3 % en peso. Akelite, se polimerizó a 60 °C durante 2 horas usando peróxido de benzoilo al 3 % en peso como iniciador. También se emplearon dos resinas epoxi comerciales diseñadas para procesos de infusión: la Resoltech 1050 con el endurecedor Resoltech 1053S, suministrada por Castro Composites, y la SR1280, y el endurecedor SD4772 suministrada por la empresa Sicomin. Los componentes de la resina Resoltech se mezclaron en una relación de 100:35 en peso y se curaron a 80 °C durante 3 horas. La resina de Sicomin se preparó en una relación resina: endurecedor de 100:27 en peso y se curó a temperatura ambiente durante 24 horas seguido de un calentamiento a 60 °C durante 16 horas. En ambos casos se siguieron las recomendaciones del fabricante.

La resina epoxi de Sicomin y Akelite se utilizaron para la fabricación de prototipos de palas de mini-aerogeneradores.

Fibras

Como refuerzo en la fabricación de laminados se utilizó un tejido de fibra de carbono unidireccional 12 K, de gramaje 340 g/m², con una anchura de 120 mm y 45 µm de espesor, suministrada por la empresa INP96; y un tejido tafetán con un gramaje de 240 g/m² utilizado para la fabricación de los laminados sometidos al estudio del reciclado.

Para la fabricación de las palas de aerogenerador se utilizaron dos tejidos de fibra de carbono, uno de fibra unidireccional 12 K con un gramaje de 322 g/m², y un tejido biaxial ± 45° 50 K, con un gramaje de 305 g/m² suministrados por Mel Composites. También se utilizó un tejido unidireccional de fibra de vidrio con un gramaje de 625 g/m² suministrado por Gavazzi Tessuti Tecnici.

3.2.2. Fabricación de los materiales compuestos

Se fabricaron laminados con 4 capas de fibra de carbono unidireccional mediante moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI). Los laminados se prepararon utilizando como resinas, las dos resinas termoplásticas, Elium de Arkema y la patentada por el CSIC, Akelite, así como una resina epoxi comercial, Resoltech 1050.

A continuación, se describen brevemente los conceptos claves del proceso VARI.

Moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI)

El proceso VARI es una técnica ampliamente usada a nivel industrial para la fabricación de materiales compuestos de alta calidad reforzados con tejidos de fibra continua. Es un proceso de molde abierto en el que se prepara una bolsa de vacío y la diferencia de presión permite succionar la resina que impregnará las fibras a medida que avanza resultando en piezas de alta calidad y bajo contenido en poros. Se utiliza en diversas industrias como aeroespacial, automoción, marina, eólica y deportiva, para producir piezas livianas y resistentes como palas de aerogeneradores o cascos de barcos [3,4]. La técnica VARI posee un amplio rango de ventajas que incluye la posibilidad de fabricar piezas complejas de distintos tamaños, buen control de la relación resina – refuerzo y una alta fracción en volumen de fibra, siendo una técnica que no requiere excesivos costes de inversión y de proceso [5–9].

La viscosidad de la resina debe ser relativamente baja, por debajo de los 500 cP, para que pueda fluir fácilmente por la acción del vacío y conseguir una buena impregnación de las fibras. Es por ello que los polímeros termoplásticos no son válidos para este método por su alta viscosidad en estado fundido, por lo que es una técnica únicamente utilizada con resinas termoestables [10,11]. La Figura 3.1 representa un esquema de este proceso para la fabricación de los laminados en el marco de esta Tesis.

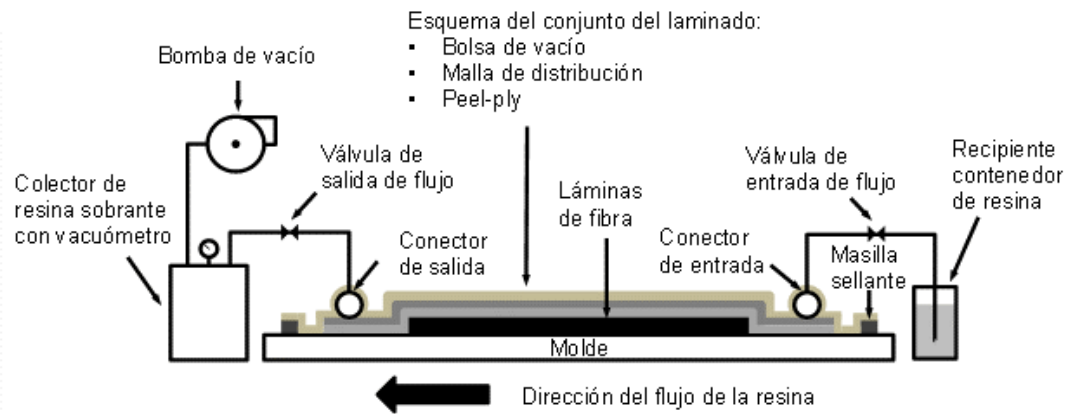


Figura 3.1. Esquema de la fabricación de laminados por VARI.

El proceso llevado a cabo para la fabricación de los laminados mediante VARI y su preparación siguió las siguientes etapas:

1. Preparación de la superficie del molde

Como molde para la fabricación de los laminados, se utilizó una mesa calefactada forrada con un tejido de fibra de vidrio y politetrafluoruro de etileno, denominado Tooltec A005 (Figura 3.2), que facilita el desmoldeo de las piezas tras su fabricación. Este equipo permite la programación del ciclo de curado según las necesidades de cada pieza que se desea fabricar.



Figura 3.2. Mesa calefactada.

2. Preparación del conjunto del laminado

Se delimitó la zona de infusión con una masilla de cierre Tygavac TV-200-Y de alta adherencia y que permite ciclos de curado de hasta 200 °C. Para casos en

los que se preparan varios laminados a la vez, se separan las zonas de forma individual para evitar que la resina fluya hacia otro laminado (Figura 3.3 a). El conjunto del laminado se compuso de una primera capa de tejido de nylon 6,6 pelable (peel-ply) EconoStitch 85 que, además de otorgar un buen acabado superficial a la pieza, permite que se pueda separar de los otros componentes del conjunto (Figura 3.3 b). Seguidamente se colocaron 4 láminas de fibra de carbono unidireccional con la fibra dispuesta en la misma dirección (Figura 3.3 c). A continuación, se posicionó una nueva capa de peel-ply lo suficientemente grande para que cubriera todas las láminas (Figura 3.3 d). Para finalizar el conjunto, se añadió una malla de infusión. Esta actúa como canal de distribución de la resina ayudando su avance y la impregnación de la fibra (Figura 3.3 e). Es muy importante que la resina impregne por igual toda la superficie de la fibra para obtener una pieza con propiedades homogéneas. Por ello, la malla de infusión colocada en la capa superior externa del sistema tiene una longitud inferior a las fibras. De esta manera, se consigue ralentizar el avance de la resina al final y así asegurar una buena impregnación entre capas.

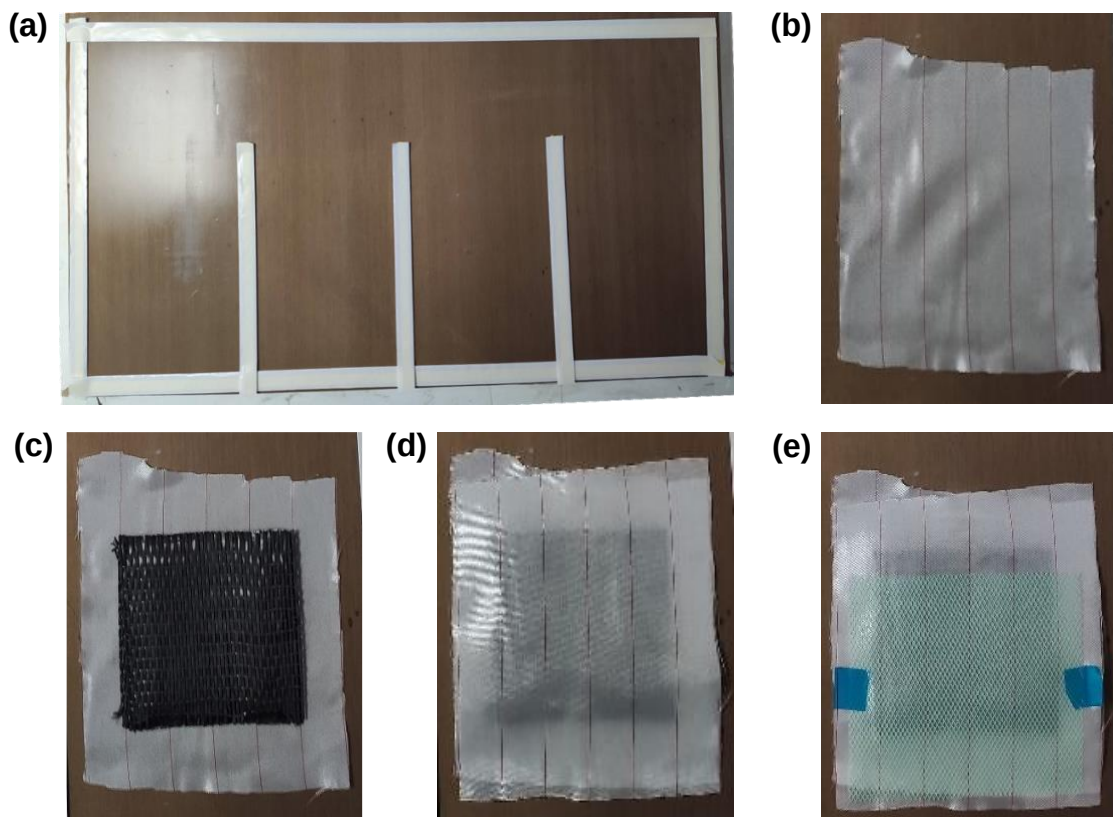


Figura 3.3. (a) Zona de trabajo delimitada, (b) peel-ply inferior, (c) fibra de carbono, (d) peel-ply superior y (e) malla de infusión.

3. Preparación del sistema de vacío

Se colocaron los perfiles de infusión que permiten una distribución homogénea de la resina en dirección longitudinal y transversal a lo largo de las fibras. Estos son tubos flexibles de polietileno en forma de espiral que están conectados a un tubo de silicona que se introduce en el recipiente contenedor de la resina. Es crucial que el tubo de silicona se encuentre en todo momento sumergido en la resina, pues la entrada de burbujas de aire puede ocasionar poros y fallos en el laminado. Para controlar la entrada de resina al sistema, se instalaron unas llaves en los tubos que permiten la apertura y cierre de forma sencilla. Para que el avance de la resina sea en dirección de la fibra, se dispuso otro tubo en el lado contrario a los canales de entrada el cual estaba conectado a una bomba de vacío que puede generar 0.95 atm de vacío, lo que garantiza un buen rendimiento para piezas simples y planas. Este tubo se cubrió con un tejido de absorción y aireación A-34 para evitar que la resina fuera succionada por la bomba (Figura 3.4). No obstante, se colocó una trampa de vacío para prevenir un posible desbordamiento de la resina. Para obtener una buena compactación del laminado, es importante tener una presión constante durante todo el proceso, la cual se controló mediante un vacuómetro VG-063.



Figura 3.4. Colocación de tubos de entrada de resina y salida de aire.

Por último, se colocó la bolsa de vacío (Tyugavac WL-600-V), que permite curados a temperaturas por encima de 190 °C. El film se pegó cuidadosamente con ayuda de la masilla evitando roturas o arrugas que provocarían fugas en el sistema o canales de distribución de la resina no deseados (Figura 3.5).

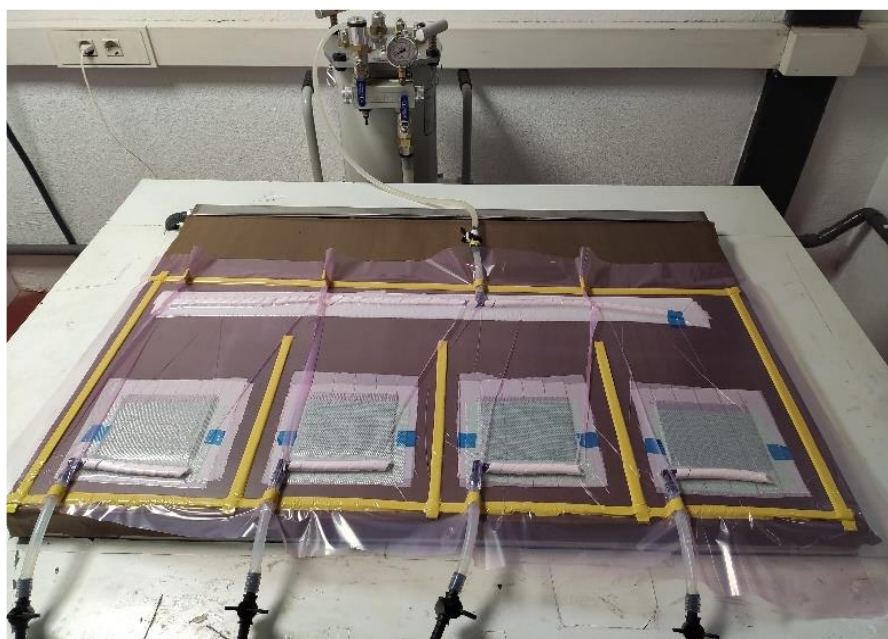


Figura 3.5. Colocación de la bolsa y generación de vacío.

Se comprueba la estanqueidad del sistema manteniendo el sistema a vacío durante 15 min, para asegurar que no existen fugas. Finalmente, se precalentó el sistema a 50 °C para favorecer el flujo de la resina debidamente mezclada con el endurecedor. Esta avanza a través de la malla de distribución estableciendo un frente de flujo homogéneo en dirección longitudinal a la fibra (Figura 3.6). En menos de 30 segundos, la resina impregna todo el sistema y se cierra la llave de paso. Completada la infusión, se polimerizó el material siguiendo los ciclos indicados por el fabricante. Finalizado el proceso, se enfrió el sistema, se retiraron los materiales de infusión y se extrajo el laminado.

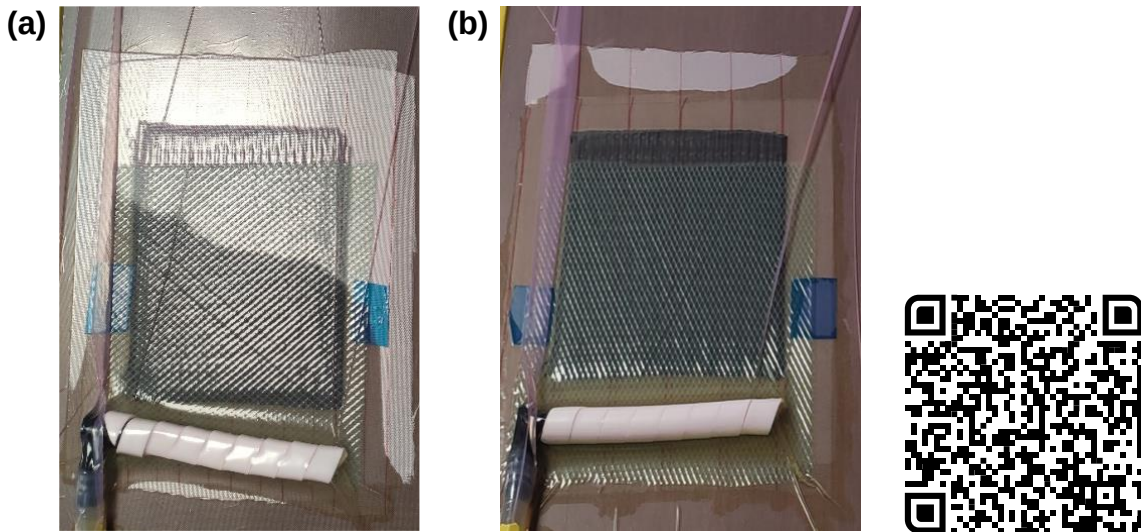


Figura 3.6. Proceso (a) durante la infusión y (b) al final de la infusión.

Para cada resina, se fabricaron 3 laminados de 170 mm de longitud, 120 mm de ancho y 1,6 mm de espesor. Los laminados se mecanizaron en una cortadora de precisión con refrigeración, NEURTEK BRILLANT 220, equipada con un disco de corte de diamante de 1,20 mm de espesor. Las probetas se cortaron para los distintos ensayos mecánicos, de tracción (A), flexión (B), resistencia a cizalla interlaminar (C) e impacto (D), en dirección longitudinal (L) y transversal (T) a la fibra siguiendo el esquema descrito en la Figura 3.7.

En el caso de los laminados preparados con Akelite, se optimizaron los parámetros del proceso de infusión, tales como, viscosidad de la resina, temperatura y tiempo de polimerización y concentración de iniciador.

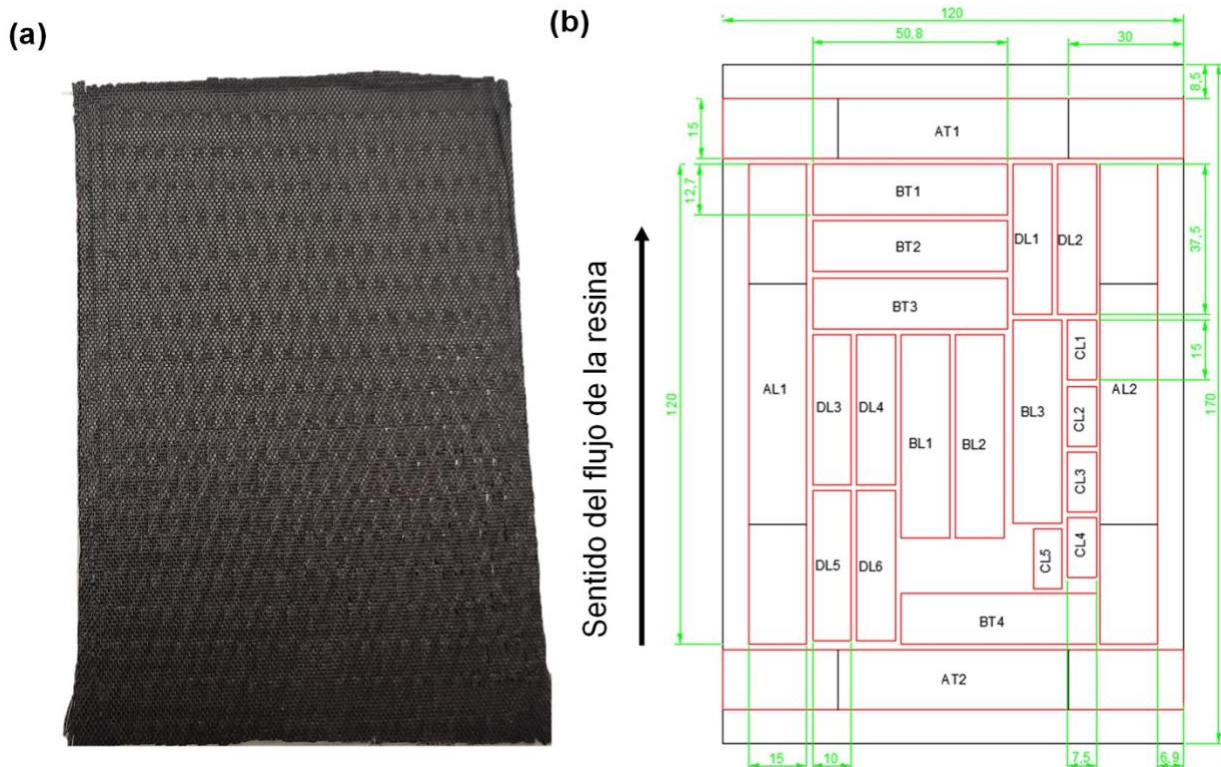


Figura 3.7. a) Laminado de fibra de carbono y b) Distribución de las probetas en el laminado.

3.2.3. Caracterización mecánica de los laminados

Ensayo de flexión en tres puntos

El comportamiento a flexión de los laminados se realizó bajo la norma UNE-EN ISO 178:2020, utilizando una máquina universal Instron modelo 2204, acoplado con una célula de carga de 1 kN, a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min y un *span* (distancia entre apoyos) de 25,4 mm. Se mecanizaron probetas rectangulares con un espesor inferior a 2 mm en dirección longitudinal y transversal a la fibra (Figura 3.8).

Atendiendo a la norma aplicada, la resistencia a flexión (σ_f) y el módulo a flexión (E_f) vienen dados por las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} (MPa) \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

$$E_f = \frac{mL^3}{4bd^3} (GPa) \quad \text{Ecuación 3.2.}$$

Donde P es la carga (N), L es el *span* (mm), b la anchura de la probeta (mm) y d es el espesor de la probeta (mm), siendo m la pendiente de la zona lineal de la curva de esfuerzo-deformación.

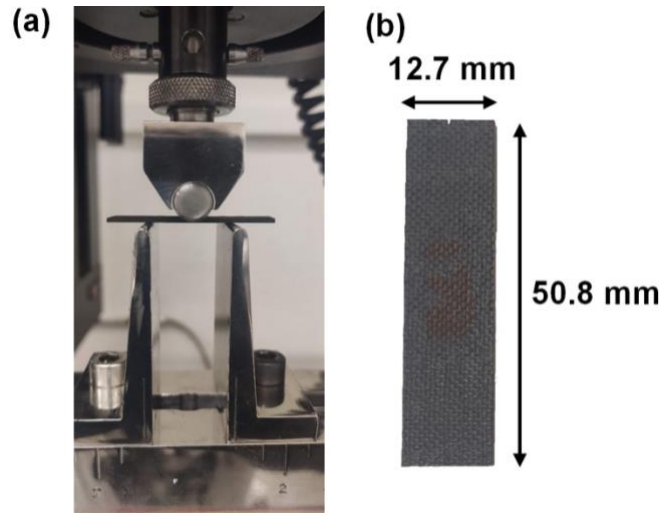


Figura 3.8. (a) Ensayo de flexión a tres puntas y (b) dimensiones de las probetas.

Ensayo de resistencia a la cizalla interlaminar (ILSS)

El ensayo se realizó bajo la norma UNE-EN ISO 14130:2003, utilizando una máquina universal Instron modelo 2204, acoplado con una célula de carga de 50 kN, a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min y un *span* de 7,5 mm. Se mecanizaron probetas rectangulares con un espesor inferior a 2 mm (Figura 3.9).

Atendiendo a la norma aplicada, la resistencia a la cizalla interlaminar (τ_{12}) viene dada por la siguiente ecuación:

$$\tau_{12} = \frac{3P_{max}}{4bd} (MPa)$$

Ecuación 3.3.

Donde P_{max} es la carga máxima de compresión (N), b la anchura de la probeta (mm) y d es el espesor de la probeta (mm).

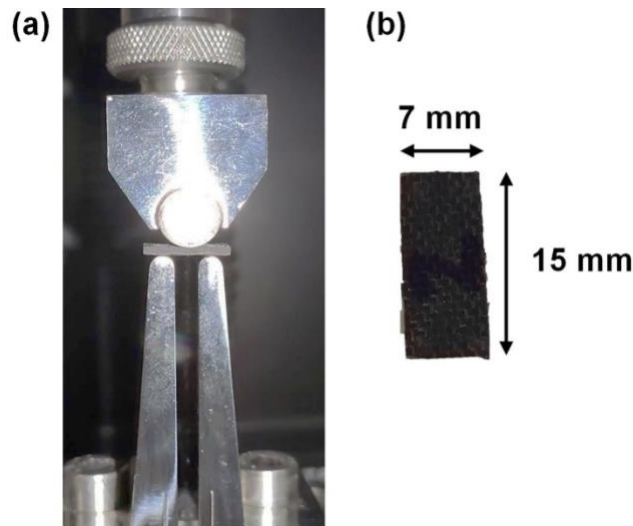


Figura 3.9. (a) Ensayo ILSS y (b) dimensiones de las probetas.

Ensayo de tracción

El comportamiento a tracción se realizó bajo la norma UNE-EN ISO 527:2020 utilizando una máquina universal Instron modelo 2204, acoplado con una célula de carga de 50 kN, a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 2 mm/min y una distancia entre mordazas de 60 mm. Se ensayaron de cada laminado probetas en dirección longitudinal y transversal con un espesor inferior a 2 mm. Siguiendo la norma y para reforzar la zona de unión con la mordaza, se pegó un talón de 30 mm de longitud del mismo material que la probeta, con un adhesivo acrílico a cada cara de los extremos de las probetas (Figura 3.10).

Según la normativa, la resistencia a tracción (σ) y el módulo de Young (E) vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{max} = \frac{P_{max}}{bd} (MPa)$$

Ecuación 3.4.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} (GPa)$$

Ecuación 3.5.

Donde P_{max} es la carga máxima de rotura (N), b la anchura de la probeta (mm) y d es el espesor de la probeta (mm), siendo ϵ la deformación (mm/mm).

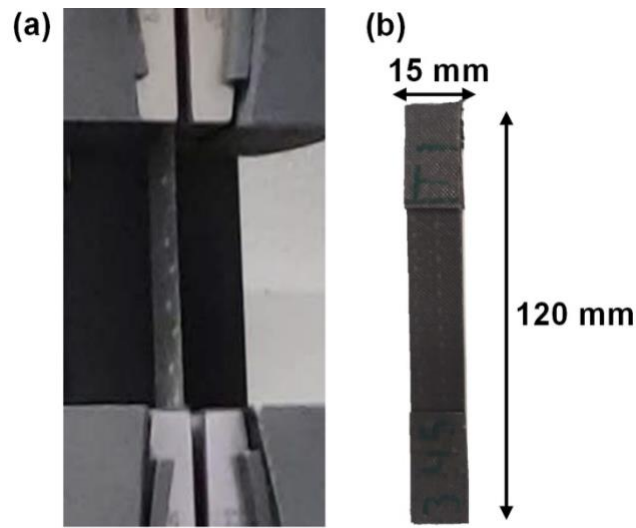


Figura 3.10. (a) Ensayo de tracción y (b) dimensiones de las probetas.

Ensayo de impacto Charpy

La resistencia a impacto se hizo aplicando la norma UNE-EN ISO 179:2021 a una velocidad de colisión de 2.9 m/s en una máquina de impacto pendular CEAST. Se mecanizaron probetas de cada laminado reforzado con fibra unidireccional, con un espesor menor a 2 mm y sin entalla (Figura 3.11). La normativa de este ensayo diferencia polímeros reforzados con tejidos unidireccionales o bidireccionales, estipulando dimensiones de probeta distintos.

$$a_{cu} = \frac{E_c}{bd} \cdot 10^3 (J/m^2)$$

Ecuación 3.6.

Donde E_c es la energía de impacto absorbida (kJ), b la anchura de la probeta (m) y d es el espesor de la probeta (m).

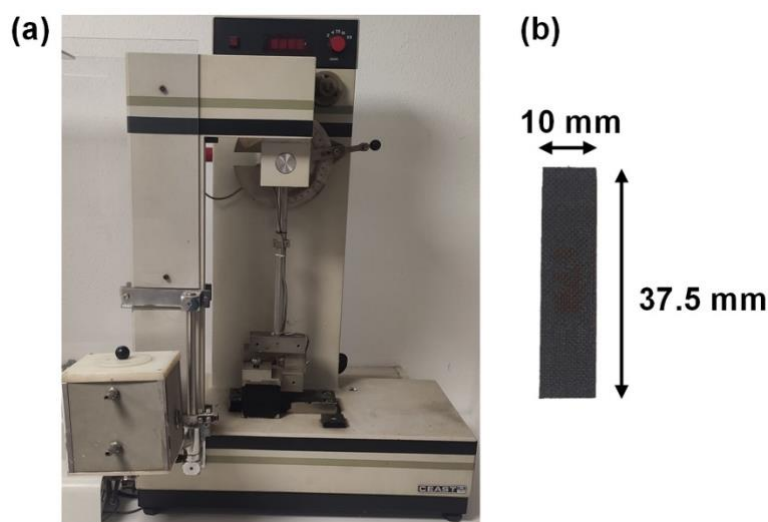


Figura 3.11. (a) Equipo de impacto Charpy y (b) dimensiones de las probetas.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Optimización de los parámetros del proceso de infusión

En el capítulo 2 se observó que la temperatura de trabajo y la concentración de PB tienen un impacto directo en la reacción de polimerización y en las propiedades finales de la resina, obteniéndose los mejores resultados a una temperatura de polimerización de 60 °C y una concentración de peróxido del 3 % en peso. En este apartado se evalúa el efecto de la variación de dichos parámetros en la fabricación y propiedades de laminados reforzados con fibra de carbono unidireccional las cuales, en los materiales compuestos, están ampliamente influenciadas por su ciclo de curado y, para obtener un valor adecuado para una propiedad mecánica en particular, se debe elegir el tiempo de ciclo óptimo para la temperatura de polimerización [12–16].

Se llevó a cabo un estudio preliminar de la reacción de polimerización en una estufa variando la temperatura de polimerización, 45 y 60 °C y la concentración de peróxido, 0,5, 1 y 3 % en peso. En la Tabla 3.1, se indican los tiempos necesarios para llevar a cabo la reacción de polimerización de la resina en función de los parámetros analizados, que son los que se utilizarán para la fabricación del laminado por VARI.

Tabla 3.1. *Tiempos de polimerización de la resina Akelite en función de la temperatura de polimerización y la concentración de peróxido.*

Nomenclatura	Tiempo de polimerización (h)
45C-0,5	48
45C-1	36
45C-3	24
60C-0.5	6
60C-1	3
60C-3	2

Se observó que los laminados fabricados a temperaturas más bajas y con una menor cantidad de peróxido presentaban más imperfecciones en su superficie, como se aprecia en la Figura 3.12. Las áreas más oscuras presentan una buena impregnación de la resina en toda la superficie de la fibra. Sin embargo, las zonas en las que es visible el hilo de poliamida blanco que conecta las fibras indican una impregnación incompleta, llegando incluso a encontrarse áreas secas donde la fibra no ha tenido contacto con la resina. Desde una perspectiva visual, el laminado curado a 60 °C con un 3 % en peso de peróxido, no muestra defectos en la superficie por ambos lados, en contacto con el molde o con la bolsa de vacío. Además, se observó que los laminados con un 0,5 % en peso de PB no han completado la polimerización. Por ello, se mantuvieron en una estufa durante 1 hora a 60 °C para la muestra 60C-0,5 y durante 48 horas a 45 °C para la muestra 45C-0,5. Después de este proceso, se logró obtener placas completamente polimerizadas.

Durante el mecanizado de las probetas, se apreció que los laminados polimerizados a 45 °C con 0,5 y 1 % en peso de peróxido, sufrieron ligeras delaminaciones en las zonas de corte e indicando una mala compactación entre las láminas (Figura 3.13). Se analizaron las propiedades mecánicas a flexión, tracción, ILSS e impacto Charpy de todos los laminados en dirección longitudinal y transversal a la fibra, para evaluar el efecto de los parámetros analizados sobre la calidad del material. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.2, siendo la media de al menos 10 medidas para cada ensayo mecánico. Es evidente que los laminados polimerizados a 60 °C con un 3 % en peso de peróxido de benzoilo como iniciador, muestran las mejores prestaciones mecánicas por lo que serán los parámetros utilizados para la fabricación de los laminados con la resina Akelite.

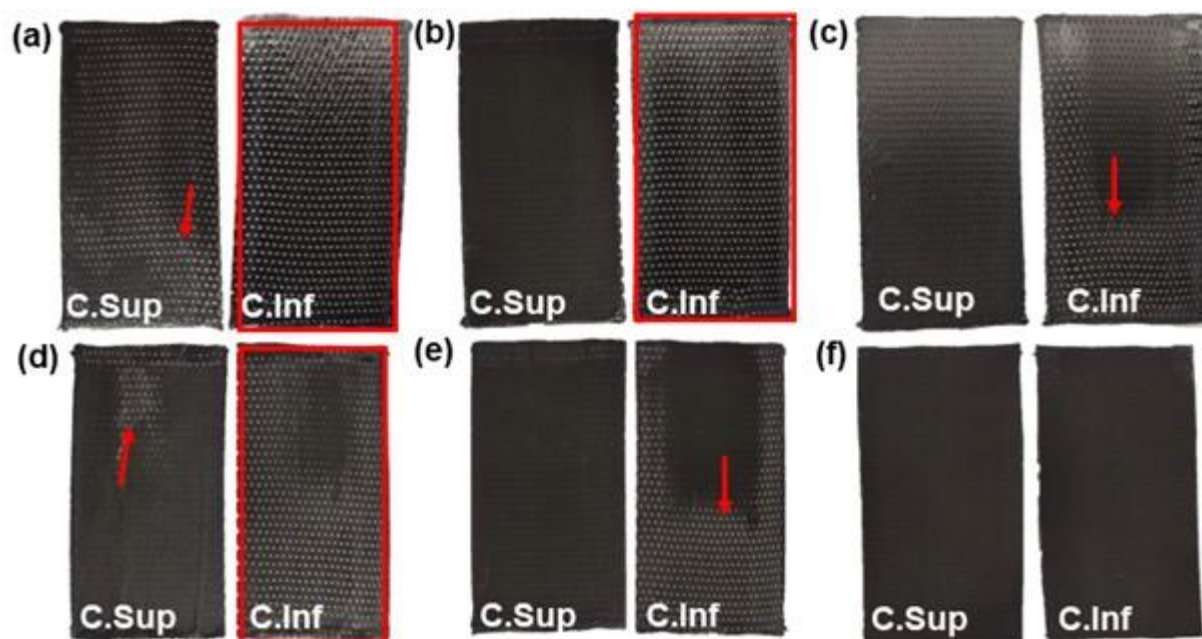


Figura 3.12. Laminados fabricados variando la temperatura de polimerización y la concentración de peróxido: (a) 45C-0,5, (b) 45C-1, (c) 45C-3, (d) 60C-0,5, (e) 60C-1 y (f) 60C-3.



Figura 3.13. Probetas de laminados fabricados a distintas condiciones.

Tabla 3.2. *Propiedades mecánicas de los laminados preparados por VARI variando la temperatura de polimerización y la concentración de peróxido.*

Laminado	% FC en peso	Espesor (mm)	Longitudinal						Transversal			
			Flexión a 3 puntas		Tracción		ILSS	Impacto	Flexión a 3 puntas		Tracción	
			$\sigma_{f \max}$ (MPa)	E_f (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)	τ_{12} (MPa)	a_{cu} (kJ/m ²)	$\sigma_{f \max}$ (MPa)	E_f (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)
45C-0,5	59,8	1,7 ± 0,1	421 ± 74	33 ± 3	927 ± 115	94 ± 19	24 ± 5	64 ± 8	62 ± 6	2,0 ± 0,4	22 ± 4	2,0 ± 0,8
45C-1	62,0	1,5 ± 0,1	743 ± 63	54 ± 4	1.342 ± 178	108 ± 13	40 ± 3	58 ± 10	80 ± 3	3,2 ± 0,3	29 ± 3	4,3 ± 0,7
45C-3	65,4	1,4 ± 0,1	897 ± 40	62 ± 4	1.627 ± 213	120 ± 10	47 ± 3	52 ± 9	81 ± 2	4,6 ± 0,7	30 ± 6	5,2 ± 1,7
60C-0,5	60,4	1,6 ± 0,1	692 ± 91	50 ± 8	1.137 ± 149	97 ± 9	37 ± 4	47 ± 6	78 ± 4	3,7 ± 0,8	27 ± 6	3,7 ± 0,9
60C-1	66,6	1,5 ± 0,1	911 ± 54	64 ± 5	1.641 ± 122	113 ± 9	46 ± 3	49 ± 4	80 ± 6	5,6 ± 0,4	29 ± 5	5,0 ± 1,2
60C-3	65,8	1,4 ± 0,1	1.045 ± 59	59 ± 4	1.946 ± 80	116 ± 3	58 ± 1	73 ± 11	79 ± 5	5,1 ± 0,4	37 ± 2	7,4 ± 0,1

3.3.2. Propiedades mecánicas de los laminados

Una vez optimizados los parámetros del proceso de infusión, se comparó el comportamiento mecánico de Akelite con otras dos resinas comerciales, una termoplástica, Elium® 180 de Arkema y una resina epoxi, Resoltech 1050, diseñadas específicamente para la fabricación de laminados mediante procesos por infusión. Al igual que en el apartado anterior, se analizó el comportamiento a flexión, tracción, ILSS e impacto Charpy, en dirección longitudinal y transversal a la fibra. Los resultados obtenidos para cada una de las resinas utilizadas se recogen en la Tabla 3.3, siendo los resultados la media de al menos 10 medidas para cada ensayo mecánico.

En la Figura 3.14 se recogen las curvas de esfuerzo-deformación a flexión, tracción y cizalla interlaminar en dirección longitudinal y transversal a la fibra, de los laminados fabricados con las diferentes resinas. En términos generales, no se observan diferencias significativas entre los diversos materiales, y estas se encuentran dentro del rango del error experimental. Vale la pena mencionar que los laminados elaborados con resinas termoplásticas exhiben un mejor comportamiento en cuanto a resistencia al impacto y cizalla interlaminar debido, probablemente, al excelente comportamiento frente a impactos que, en general, muestran los termoplásticos [17–20]. Pinto y col. [20] ensayaron la respuesta a distintas energías de impacto de materiales compuestos basados en epoxi y Elium usando tres combinaciones de refuerzos. Fabricaron laminados con tejido de carbono, tejido de vidrio y un refuerzo híbrido que combinaba capas de vidrio y de carbono. Observaron cómo la superficie dañada por el impacto en los laminados basados en el termoplástico era menor que en los materiales termoestables. Esto se debe al tipo de deformación que experimentan ambas matrices poliméricas. Mientras que los termoestables, generalmente, presentan una rotura localizada en una región pequeña que se propaga a lo largo del espesor del material, en los termoplásticos la ruptura de la fibra se limita principalmente a la zona de impacto, pero se inicia un proceso de delaminación y deformación de la matriz que permite una mayor absorción de energía. Además, también analizaron como el refuerzo influye en el comportamiento al impacto, siendo la fibra de vidrio la que mejor comportamiento presenta a este tipo de daño, debido a su menor fragilidad. El uso de FRP con refuerzo híbrido, demuestra ser una solución para alcanzar un compromiso entre resistencia al impacto y buena resistencia a deformaciones que aporta la fibra de vidrio y la de carbono, respectivamente, para aplicaciones de altas prestaciones.

Tabla 3.3. Propiedades mecánicas de los laminados fabricados con distintas resinas

Laminado	% FC en peso	Espesor (mm)	Longitudinal						Transversal			
			Flexión en 3 puntos		Tracción		ILSS	Impacto	Flexión en 3 puntos		Tracción	
			$\sigma_{f \max}$ (MPa)	E_f (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)	τ_{12} (MPa)	a_{cu} (kJ/m ²)	$\sigma_{f \max}$ (MPa)	E_f (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)
Akelite	65,8	1,4 ± 0,1	1.045 ± 59	59 ± 4	1.946 ± 80	116 ± 3	58 ± 1	73 ± 11	79 ± 5	5,1 ± 0,5	37 ± 2	7,4 ± 0,1
Elium	66,3	1,5 ± 0,1	1.076 ± 56	54 ± 4	1.754 ± 99	94 ± 10	61 ± 3	75 ± 9	77 ± 7	5,6 ± 0,3	29 ± 2	5,1 ± 1,4
Resoltech	69,6	1,4 ± 0,1	957 ± 67	59 ± 7	1.724 ± 32	106 ± 10	50 ± 3	59 ± 6	90 ± 5	6,6 ± 0,8	40 ± 2	9,0 ± 0,4

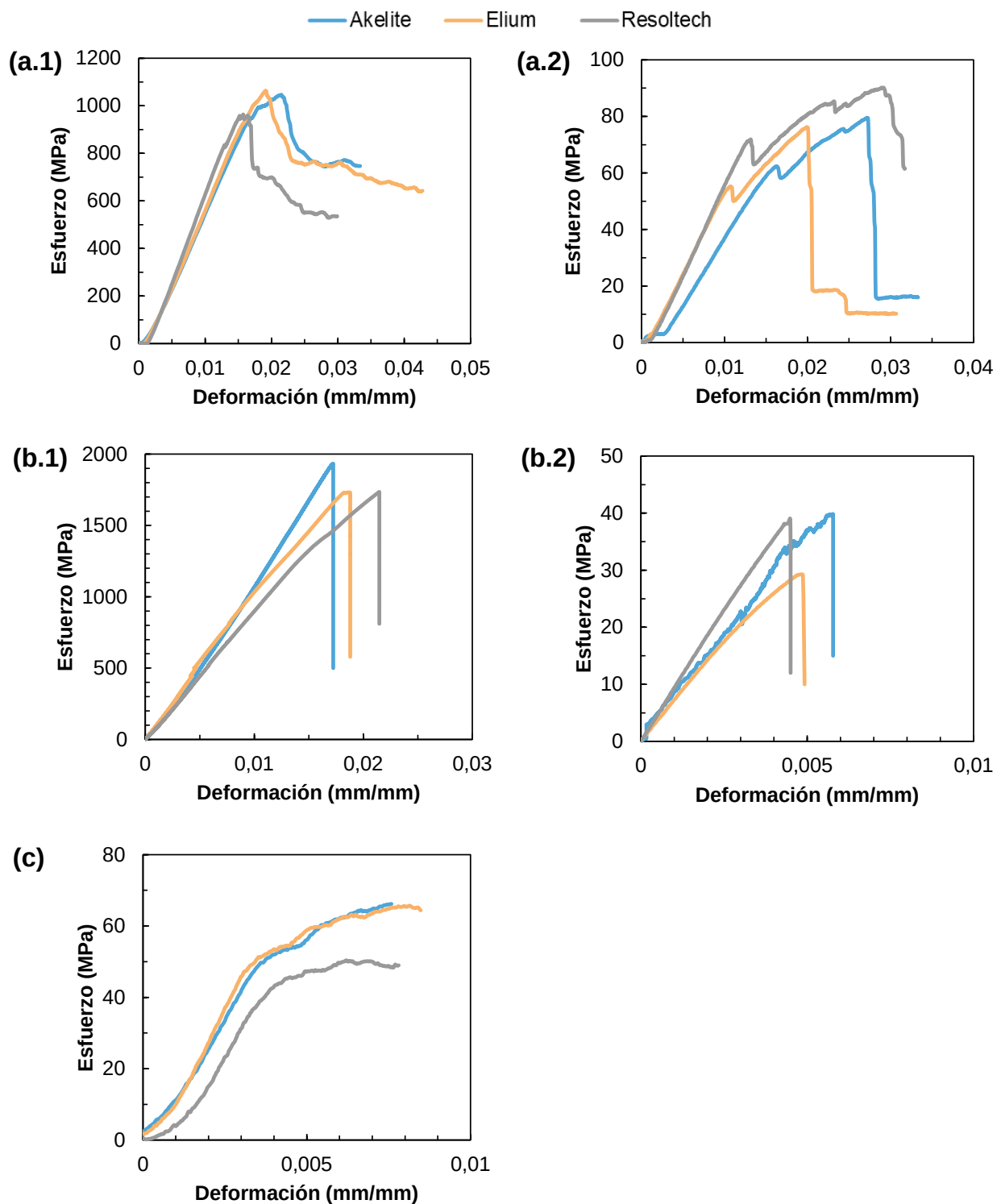


Figura 3.14. Curvas de esfuerzo-deformación a (a) flexión, (b) tracción y (c) resistencia interlaminar en dirección longitudinal (1) y transversal (2) a la fibra de los laminados con Akelite, Elium y Resoltech.

Estos resultados sugieren que es factible producir materiales compuestos basados en Akelite reforzados con fibra de carbono, con características mecánicas iguales o incluso superiores a materiales elaborados con resina epoxi. Es fundamental resaltar que este logro se alcanza utilizando fibras de carbono comerciales sin necesidad de ningún

tratamiento específico y aplicando las mismas técnicas de procesamiento convencionales utilizadas en la fabricación de materiales compuestos de matriz de resina termoestable. Es de esperar que, si se aplica un *sizing* o ensimaje en la fibra de carbono específico para resinas acrílicas, mejoraría la adhesión interfacial entre la fibra y la resina, y con ello las propiedades mecánicas del material.

La cohesión entre las fibras y la matriz es un factor clave para alcanzar propiedades mecánicas óptimas. El refuerzo estructural soporta la carga máxima, y la transferencia de esta carga entre fibras se lleva a cabo mediante la matriz polimérica, por lo que es esencial poseer una interfase resistente. Para lograrlo, se emplean diversos productos químicos y tratamientos para mejorar la adhesión entre fases, los cuales varían dependiendo del tipo de polímero y fibra que se utilice [21]. Dilsiz y col. [22] llevaron a cabo un estudio comparativo de fibras sin tratar y con un tratamiento de poliuretano para fabricar laminados basados en poliamida. El estudio concluyó que el ensimaje reduce la energía superficial teniendo una influencia directa en la adhesión con la matriz polimérica. Por otro lado, la elección de un ensimaje adecuado es crucial para mejorar la interfase como explican Yao y col. [23] en su análisis, en el cual comprobaron el efecto del ensimaje en las propiedades de la interfase de FC/epoxi y FC/bismaleimida (BMI). Mediante espectrometría de transformada de Fourier (FTIR) observaron que, a pesar de que los agentes de modificación superficial son reactivos con ambas matrices poliméricas, la reactividad obtenida con la resina epoxi es mayor, resultando en una influencia positiva en sus propiedades mecánicas. Además, el ensimaje puede tener también un efecto en las propiedades más allá del comportamiento mecánico como comprobó Cho y col. [24] en su estudio. Al ensayar mediante análisis mecánico dinámico (DMA) composites de PA6 con FC con ensimaje y sin ensimaje, observaron que la T_g aumentaba conforme aumentaba la adhesión fibra-matriz.

3.3.3. Termoconformado de los laminados con Akelite

Una de las capacidades inherentes de los polímeros termoplásticos es su capacidad de termoconformarse cuando se calientan por encima de su T_g [25], así como soldar piezas sin necesidad de adhesivos [26,27]. Se estudió la posibilidad de dar geometrías tridimensionales a laminados planos ya curados fabricados con Akelite, aplicando una baja temperatura y sin necesidad de presiones elevadas. Para ello se partió de dos laminados reforzados con cuatro capas de tejido de FC tafetán procesados por VARI con

unas dimensiones de 60 x 120 mm y 1,4 mm de espesor. El motivo de usar tejido bidireccional en vez de unidireccional es para que la deformación ocasionada por el termoconformado sea homogénea en cualquier dirección y evitar zonas favorecidas por la falta de refuerzo en esa dirección. Como ya se evaluó en el Capítulo 2, la temperatura de transición vítrea del polímero Akelite está alrededor de los 100 ± 3 °C. Con el objetivo de establecer la temperatura mínima requerida para hacerlo fácilmente maleable con las manos, se calentaron los laminados en un rango de 100 a 150 °C. En estos experimentos, la temperatura se incrementó en intervalos de 5 °C sometiendo al material a la temperatura fijada durante 5 minutos y dejándolo enfriar entre moldeos. Se observó que, aplicando una temperatura de 120 °C durante 5 minutos, se puede termoconformar el laminado en la geometría deseada con la presión de las manos y consolidar la forma al enfriar. A medida que la temperatura aumenta, el laminado obtiene mayor plasticidad facilitando el conformado. Como ejemplo, se moldearon formas cilíndricas y ángulos de 90 ° (Figura 3.15), el cual es un proceso que puede repetirse de forma indefinida. Esto facilita la reparación de piezas dañadas y representa una ventaja significativa sobre los CFRP convencionales, los cuales no se pueden termoconformar debido a la estructura tridimensional que se forma al curar una resina termoestable.



Figura 3.15. Laminados con Akelite termoconformados a 120 °C.

Adicionalmente, para demostrar la capacidad de soldadura de piezas sin la necesidad de utilizar adhesivos, se fabricaron 4 láminas de una única capa de tejido de carbono (*organosheet*) mediante VARI y posteriormente se unieron para obtener un laminado de 4 capas totalmente compactas. Este proceso se realizó en una prensa Collins a una temperatura de 150 °C, aplicando una presión constante de 100 bar durante 10 minutos.

Se obtuvo un laminado con propiedades similares a los procesados mediante moldeo por infusión e incluso con mejores prestaciones en dirección transversal (Tabla 3.4). Al procesarse mediante prensado, se permite una mayor compactación del laminado, traduciéndose en una mejora de las propiedades mecánicas. Ravindran y col. [28] investigaron el efecto del proceso de transformación en las propiedades mecánicas de paneles tipo sándwich fabricados con fibras naturales y resina epoxi. Para llevar a cabo ese estudio, utilizaron dos métodos de procesamiento: el procesado VARI y el moldeo por transferencia de resina (RTM). El último método es similar al proceso de infusión, con la diferencia de que la resina no se introduce al molde mediante el vacío, sino que se inyecta, y normalmente, se genera una presión positiva mayor que la presión atmosférica. Debido a la capacidad de aplicar una presión superior en el proceso RTM, se logró una mayor compactación del material, lo que resultó en un contenido de fibra del 47 %, en comparación con el 44 % obtenido con el proceso VARI. Esta diferencia se reflejó en las pruebas de flexión, donde el material compuesto fabricado mediante RTM mostró una resistencia a la rotura un 4 % superior en comparación con el material fabricado mediante el proceso VARI.

Tabla 3.4. Comparativa de las propiedades a flexión e impacto de CFRP basados en Akelite fabricados por VARI y partiendo de organosheets.

Laminado	% FC en peso	Espesor (mm)	Longitudinal		Transversal		
			Flexión en 3 puntos		Impacto	Flexión en 3 puntos	
			σ_f max (MPa)	E_f (GPa)	a_{cu} (kJ/m²)	σ_f max (MPa)	E_f (GPa)
VARI	65,8	1,4 ± 0,1	1.045 ± 59	59 ± 4	58 ± 1	79 ± 5	5,1 ± 0,5
Organosheets	68,5	1,4 ± 0,1	1.002 ± 83	92 ± 9,1	58 ± 5	92 ± 9	7,1 ± 0,6

3.3.4. Reciclado de los laminados con Akelite

Hoy en día existen distintas técnicas de reciclado de materiales compuestos como son métodos mecánicos [29,30], térmicos [31,32] o químicos [33]. Sin embargo, estos métodos eliminan la resina y las propiedades de las fibras se ven altamente degradadas debido a que estos métodos son muy abrasivos y acaban siendo relegadas a materiales para aplicaciones no estructurales.

El reciclaje de los laminados basados en Akelite implica un proceso simple, respetuoso con el medioambiente, económico y fácilmente escalable a nivel industrial. Consiste en disolver el laminado en un disolvente común, como la acetona [34–37] a temperatura ambiente durante un período de 18 horas (Figura 3.16). Para lograr una separación efectiva entre las capas de fibra y la matriz termoplástica, es esencial asegurarse de que todo el material quede completamente sumergido. Después de este período, las capas de tejido se separaron con facilidad y, cada una, se sumergió nuevamente en un disolvente nuevo durante cinco horas a una temperatura de 50 °C para, así, garantizar la eliminación completa de la resina de la superficie de la fibra.

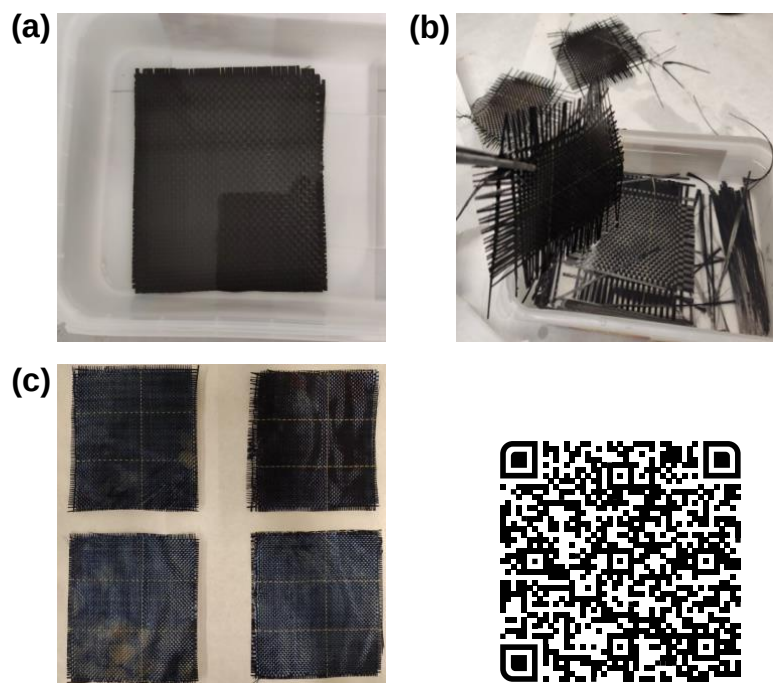


Figura 3.16. Proceso del reciclado de CFRP con Akelite.

La recuperación del disolvente y su separación del polímero disuelto se llevó a cabo en un evaporador rotatorio modelo IKA RV 8 V-C. Este proceso implicó una serie de etapas meticulosamente controladas para garantizar una recuperación eficiente y libre de impurezas. En primer lugar, se introdujo la disolución, que contenía tanto el disolvente como el polímero, en un balón de precipitados adecuadamente acondicionado. A continuación, se aplicó vacío y se procedió a calentar la disolución a una temperatura constante de 50 °C. Este delicado equilibrio de vacío y temperatura fue esencial para lograr una ebullición controlada y constante en el interior del recipiente. El vapor resultante de este proceso, que se encontraba completamente libre de impurezas, fue canalizado hacia un condensador de espiral, el cual estaba refrigerado de manera efectiva mediante un flujo constante de agua. Esto permite la condensación eficiente del vapor y su posterior recogida en otro balón de precipitados, asegurando así la pureza del disolvente recuperado (Figura 3.17 a y b). Una vez que se evaporó la totalidad del disolvente, el polímero residual quedó concentrado en el recipiente de vidrio, listo para ser reintegrado en el proceso de fabricación de resina Akelite (Figura 3.17 c).

Este proceso de recuperación resultó altamente eficiente, logrando la recuperación completa de la fibra, el disolvente y aproximadamente un 98 % del polímero, asegurando así un ciclo de producción sostenible y económicamente viable [38,39].

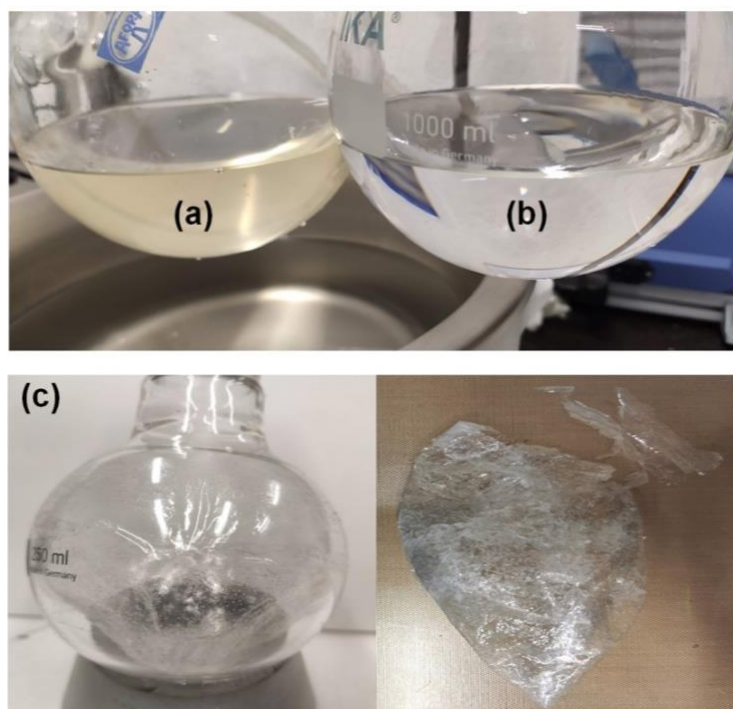


Figura 3.17. Recuperación de la resina y del disolvente en un rotavapor.

Una vez recuperada la fibra y la resina, se reutilizaron para la fabricación, mediante moldeo VARI, de un nuevo laminado basado en material 100 % reciclado (Figura 3.18). En la Figura 3.19 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación a flexión y cizalla interlaminar de los laminados vírgenes y aquellos fabricados con material 100 % recuperado. Ambos laminados están formados por 4 capas de tejido de FC tafetán. En la Tabla 3.5 se presentan los valores medios obtenidos para cada ensayo mecánico.

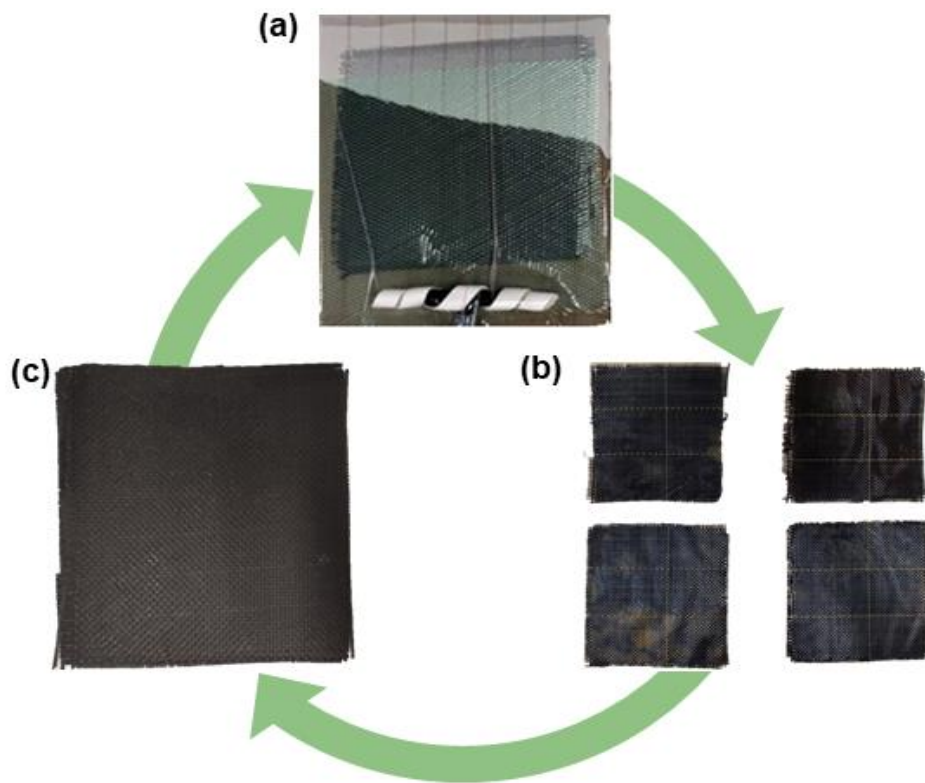


Figura 3.18. Fabricación de un laminado desde material 100 % reciclado.

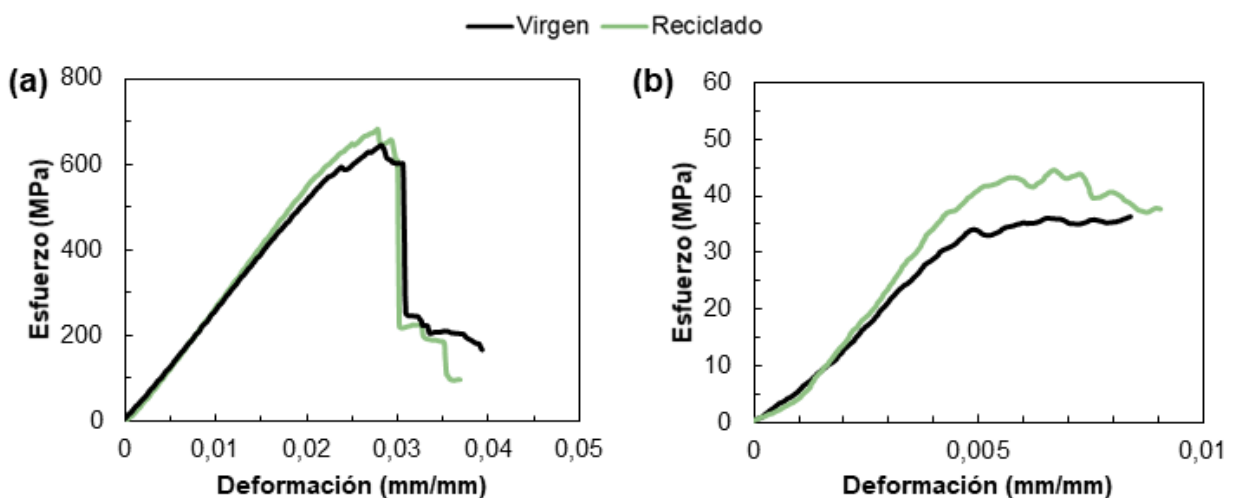


Figura 3.19. Curvas de esfuerzo-deformación a (a) flexión y (b) cizalla interlaminar de los laminados vírgenes y 100 % reciclados.

Tabla 3.5. Comparativa de las propiedades a flexión, resistencia interlaminar e impacto de los CFRP virgen y 100 % reciclado.

Laminado	% FC en peso	Espesor (mm)	Flexión en 3 puntos		ILSS	Impacto
			$\sigma_{f \max}$ (MPa)	E_f (GPa)	τ_{12} (MPa)	a_{cu} (kJ/m ²)
Virgen	63,0	1,0 ± 0,1	634 ± 25	35 ± 3	36 ± 3	48 ± 2
Reciclado	60,0	1,1 ± 0,1	682 ± 34	28 ± 2	46 ± 2	46 ± 3

Como se observa, el laminado con material completamente reciclado exhibe un comportamiento mecánico similar e incluso superior al del material virgen. Este buen comportamiento se puede atribuir a la presencia de aproximadamente un 2 % de polímero en la superficie de la fibra de carbono que no se elimina del tejido durante el proceso de recuperación con acetona. Este polímero actúa como ensimaje mejorando la adhesión entre la fibra y la matriz termoplástica en el laminado reciclado. Haj y col. [40] estudiaron el reciclado de laminados de Elium reforzados con tejidos de FC y la reutilización de los componentes para una nueva fabricación. Tras el procesado de los materiales mediante VARI, realizaron un proceso de reciclado por pirólisis a más de 350 °C. Los ensayos de tracción realizados en el material compuesto fabricado con fibras de carbono recicladas, arrojaron resultados comparables a los del material virgen. Sin embargo, observaron una mejora significativa en la resistencia al cizallamiento interlaminar en el material reciclado. Los análisis termogravimétricos revelaron la degradación de la capa de recubrimiento original de las fibras. Los autores concluyeron que la mejora en la interacción entre la fibra y la matriz reflejada en los ensayos de cizalla se debe a la incompatibilidad del polímero con el revestimiento original, lo que genera una interfase más débil, optimizándola cuando este se retira. Otros estudios se han llevado a cabo sobre el reciclado de materiales basados en Elium mediante el método de disolución, demostrando que es una técnica sencilla y con muy bajo impacto negativo sobre la fibra [41,42]. Además, a diferencia de la pirólisis, permite también la recuperación de la matriz polimérica.

En este apartado se han evidenciado las principales ventajas inherentes a los laminados fabricados con la resina Akelite, tales como su capacidad para el termoconformado a bajas temperaturas y presión, su facilidad de reparación, la posibilidad de soldar piezas sin necesidad de adhesivos, así como la recuperación sencilla tanto de la fibra como de la resina, manteniendo sus propiedades para su posterior reutilización en la producción de nuevos materiales de alto rendimiento. Todo esto se logra al tiempo que se ofrecen prestaciones mecánicas comparables e incluso superiores a las de CFRP reforzados con resinas comerciales. Estas características en conjunto no se pueden alcanzar con los materiales compuestos convencionales que utilizan matrices termoestables, lo que convierte a este material en una opción completamente sostenible, fomentando así la economía circular tanto en el ámbito de los materiales compuestos como en el de los plásticos en general [43].

3.3.5. Fabricación de una pala de aerogenerador sostenible

Una vez demostrada la viabilidad de Akelite como resina para la fabricación de materiales compuestos de altas prestaciones y sostenibles, se fabricó un prototipo de una pala eólica pequeña de algo más de 1 metro de longitud. Este trabajo se desarrolló en las instalaciones del CEDER-CIEMAT, en Soria.

La energía eólica se presenta como una solución ideal para lograr el objetivo de descarbonización establecido por la Unión Europea, ya que es una fuente de energía escalable y competitiva en términos de costes [44–46]. Sin embargo, surge un importante desafío medioambiental relacionado con las palas de los aerogeneradores actuales, las cuales no son reciclables y acaban convirtiéndose en un problema al ser depositadas en vertederos o enterradas [47,48]. Además, es esencial reconocer que la extracción y el transporte de materias primas desempeñarán un papel crucial en los próximos años.

Por tanto, es urgente la búsqueda y aplicación de nuevas resinas que posibiliten la reutilización de las materias primas una vez recicladas, con el fin de utilizarlas en la producción de nuevos productos [41,49]. Para certificar la idoneidad de nuevos materiales destinados a la fabricación de palas de aerogenerador, es necesario validarlos en diversas etapas [50–53]. Por ello, se fabricó una pequeña pala de aerogenerador para estudiar su comportamiento y evaluar la viabilidad de aplicar la resina Akelite en este sector [54–56].

Antes de proceder a la fabricación de las palas del aerogenerador, se llevaron a cabo ensayos a escala de laboratorio para comparar las propiedades mecánicas entre Akelite y la resina epoxi de Sicomin, ampliamente utilizada en la fabricación de palas de aerogenerador a nivel industrial. Se confeccionaron laminados compuestos por 4 capas, siguiendo la misma disposición de fibras que se utiliza en la construcción de las palas de los aerogeneradores: 45° de fibra de carbono, 0° de fibra de vidrio, 0° de fibra de carbono y 0° de fibra de vidrio. Esta configuración de tejidos es la estándar en la fabricación de palas de aerogeneradores que emplean resina epoxi con estas especificaciones. La proporción de fibra presente en el laminado es de aproximadamente un 70 % en peso. En la Tabla 3.6 se comparan las propiedades mecánicas de los laminados fabricados con ambas resinas. No se observaron diferencias significativas en el comportamiento mecánico de ambos materiales, por lo que refuerza la perspectiva de poder reemplazar las resinas comerciales epoxi por Akelite en determinadas aplicaciones estructurales.

Tabla 3.6. *Propiedades a flexión y resistencia interlaminar de los FRP Akelite y Sicomin.*

Laminado	Flexión en 3 puntos		ILSS
	$\sigma_{f \max}$ (MPa)	E_f (GPa)	τ_{12} (MPa)
Akelite	713 ± 11	21 ± 2	42 ± 3
Sicomin	724 ± 7	20 ± 1	40 ± 2

A continuación, se fabricaron 5 palas de aerogenerador de algo más de un 1 metro de longitud, dos se elaboraron con la resina termoplástica Akelite, y tres empleando la resina epoxi de Sicomin mediante un proceso de VARI como se muestra en la Figura 3.20. La configuración de cada concha de la pala es la misma que la que se usó en la fabricación de los laminados a nivel de laboratorio: 45° de fibra de carbono / 0° de fibra de vidrio / 0° de fibra de carbono / 0° de fibra de vidrio (45C/0G/0C/0G). La proporción de fibra representó aproximadamente el 70 % del peso total de la pala.

Una vez fabricadas las conchas de las palas, se rellenaron con una espuma epoxi de baja viscosidad, Sicomin PB170+DM03, y se unieron mediante un adhesivo epoxi bicomponente, Sicomin Isobond 735. La longitud total de cada pala de aerogenerador, alcanzó aproximadamente los 1.212 mm.

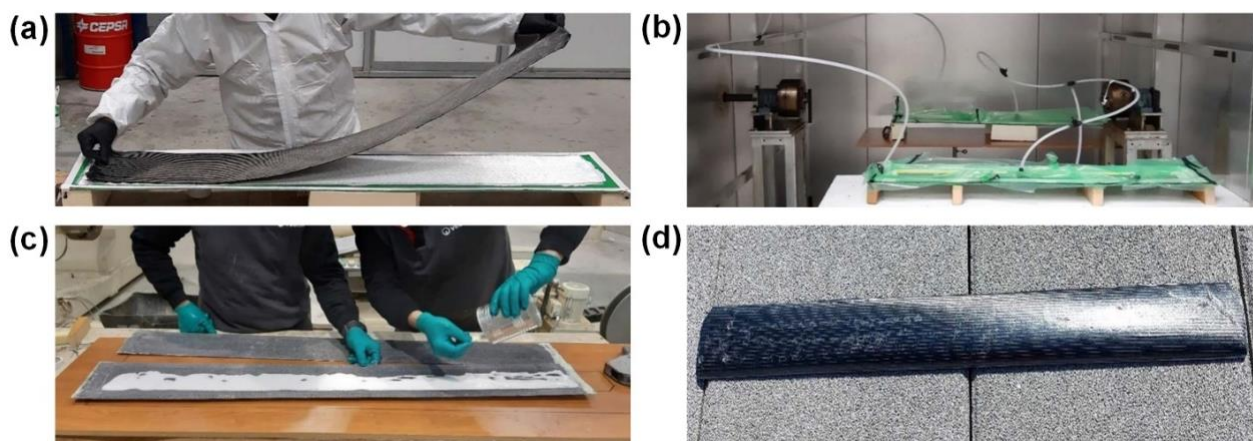


Figura 3.20. *Proceso de fabricación de las palas de aerogenerador.*

La Tabla 3.7 muestra las características básicas tales como la longitud, peso, centro de gravedad, las frecuencias naturales y modos de vibración de las palas. Las palas fabricadas con resina termoplástica tienen un peso inferior a sus homólogas fabricadas con la resina termoestable. Esta diferencia de peso, considerando que ambas palas siguieron la misma disposición de fibras, podría atribuirse a la presencia del revestimiento *gel-coat* blanco en las palas de resina epoxi o a ligeras variaciones en la expansión de la espuma utilizada. Estas variaciones en la espuma podrían explicar las diferencias observadas en las frecuencias naturales de ambas palas en dos direcciones: la dirección perpendicular al plano del rotor (*flap-wise* o batimiento) y la dirección de borde (*edge-wise* o arrastre).

Tabla 3.7. Características de las palas.

Pala	Peso (g)	Centro de gravedad (mm)	1ª frecuencia flap-wise (Hz)	1ª frecuencia edge-wise (Hz)
Sicomín-1	1.032	613	7,8	41,0
Sicomín-2	1.092	607	5,9	40,6
Sicomín-3	1.052	615	7,8	41,2
Akelite-1	946	617	10,2	48,5
Akelite-2	958	601	11,1	47,9

Se evaluó la estructura de las palas del aerogenerador mediante dos tipos de ensayos: pruebas estáticas en la dirección *flap-wise* de la pala (Figura 3.21) y ensayos centrífugos (Figura 3.22). Los cálculos de las cargas estáticas y de la fuerza centrífuga se realizaron de acuerdo con el modelo de carga simplificado, definido en la normativa IEC 61400-2. Los detalles sobre la incertidumbre de las mediciones de estos ensayos se presentan en la Tabla 3.8, con un nivel de precisión del 95 %.

Los resultados de los ensayos en estático con distintas cargas se encuentran en la Tabla 3.9. La máxima flexión en la punta de la pala, registrada mediante un sensor de desplazamiento potenciómetro ubicado en dicho punto, fue de 192 mm para Akelite y de 312 mm para Sicomin. En consecuencia, se observa que el desplazamiento de la pala fabricada con material termoplástico fue un 38 % menor que el de la pala fabricada con resina epoxi en la zona de la punta de la pala, lo que sugiere una mayor rigidez en la pala termoplástica.

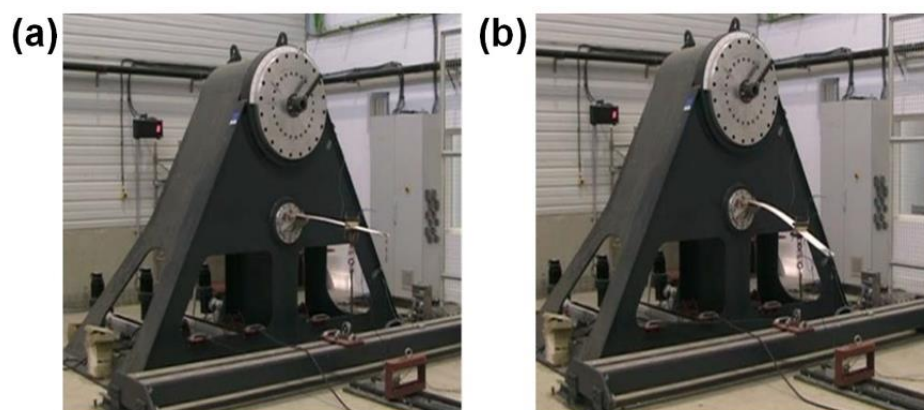


Figura 3.21. Ensayo estático de la pala de aerogenerador (Imágenes cedidas por CIEMAT).

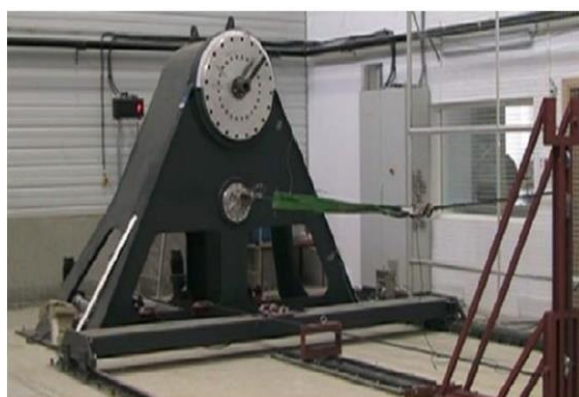


Figura 3.22. Ensayo centrífugo de la pala de aerogenerador (Imagen cedida por CIEMAT).

Tabla 3.8. Incertidumbre de las medidas mecánicas de las palas de aerogenerador.

Instrumento	Modelo	Incertidumbre	Unidades
Gancho pesador	Kern FCB 24K2	2,00	g
Cinta métrica	Medid Elephant 2640	1,50	mm
Acelerómetro	PCB 352C33	0,03	Hz
Célula de carga	Bongshin DBBP-3t	36,87	N
Célula de carga	Bongshin DBBP-0,5t	3,43	N
Sensor desplazamiento	ASM WS17KT-1500	1,56	mm
Galga extensiométrica	HBM 6/350	7,50	me
Termohigrómetro	Comet T0210	1,20 / 0,25	°C / %

Tabla 3.9. Resultados de los ensayos estáticos de las palas.

Akelite-2			Sicomín-3		
Carga (N)	Momento en la raíz (Nm)	Deflexión en la punta (mm)	Carga (N)	Momento en la raíz (Nm)	Deflexión en la punta (mm)
8	14	0	14	14	0
53	51	-23	22	22	-24
103	90	-55	100	100	-167
177	150	-114	145	145	-240
248	206	-192	202	202	-312

Los ensayos centrífugos se llevaron a cabo aplicando una carga de aproximadamente 3.500 N, y se midieron utilizando una célula de carga de una base situada a una distancia de 800 mm desde la raíz de la pala. En el caso de las palas de aerogenerador, la carga aplicada fue de 3.900 N para Sicomín y 3.200 N para Akelite. Ambas palas superaron exitosamente la prueba, alcanzando el objetivo inicial de 3.000 N sin experimentar ningún tipo de ruptura.

Finalmente, para comprobar el rendimiento real, se instalaron dos palas Sicomín junto con una de las palas de Akelite, en un pequeño aerogenerador de 1 kW instalado en la azotea del edificio del CIEMAT para comprobar algunos parámetros de potencia, funcionalidad y seguridad, recogidos en la norma IEC 61400-2 (Figura 3.23). La velocidad del viento se evaluó utilizando un anemómetro de cazoletas colocado a una altura de 4 metros desde la parte superior del edificio, mientras que los parámetros eléctricos se registraron mediante un sensor de tensión continua y una resistencia *shunt*. El aerogenerador funcionó de manera continua durante un período de 5 meses, manifestando un comportamiento normal sin experimentar problemas en su funcionamiento o aspectos relacionados con la seguridad y obteniendo curvas de rendimiento eléctricas con relación al nivel de carga de la batería, con resultados coherentes [57,58].



Figura 3.23. Instalación del aerogenerador y tablero de medición (Imágenes cedidas por CIEMAT).

Al finalizar los ensayos, la pala de aerogenerador Akelite se recicló siguiendo el proceso descrito anteriormente, recuperando todos los componentes (fibras, adhesivos, espumas y resina) en 24 horas a temperatura ambiente (Figura 3.24). El disolvente se separó de la resina disuelta en un rotavapor a 50 °C. Tanto la fibra como la resina se recuperaron en óptimas condiciones pudiéndose reutilizar para la fabricación de una nueva pala eólica.

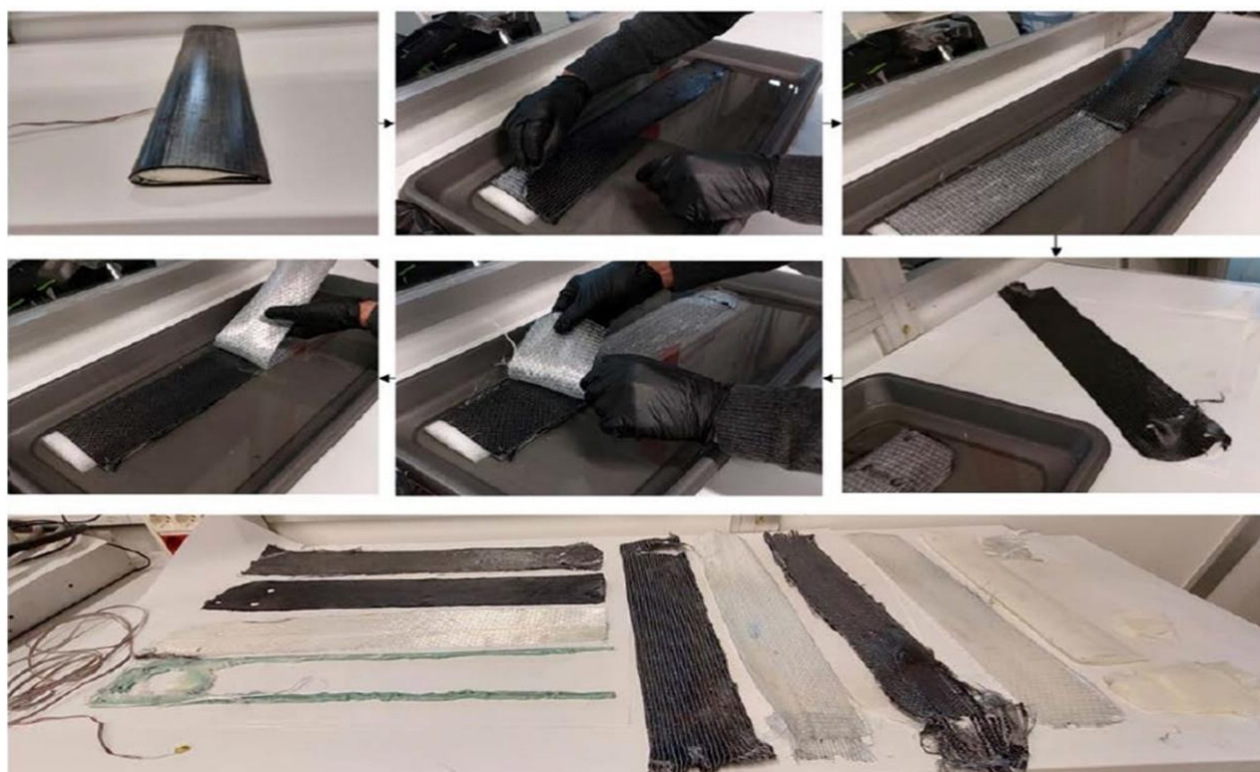


Figura 3.24. Proceso de reciclado de la pala de aerogenerador Akelite.

3.4. Conclusiones

Se ha demostrado la viabilidad de la resina Akelite para fabricar CFRP mediante procesos de infusión. Akelite impregna fácilmente las fibras y los laminados muestran propiedades mecánicas similares e incluso superiores a esos fabricados con resina epoxi. A diferencia de los CFRP comerciales que no se pueden termoconformar, se ha demostrado que los CFRP fabricados con Akelite se pueden termoconformar y soldar piezas aplicando calor por encima de la T_g de la resina. Además, los CFRP fabricados con Akelite se pueden reciclar mediante un método sencillo, económico y fácilmente escalable, recuperando la fibra y la resina en óptimas condiciones para la fabricación de un nuevo laminado con excelentes propiedades mecánicas, lo que supone un importante ahorro económico y medioambiental.

Se ha validado el uso de la resina Akelite para la fabricación de palas de aerogenerador 100 % reciclables, uno de los sectores de mayor volumen de consumo de los FRPs a nivel mundial. La pala presenta propiedades estáticas y centrífugas similares a esa fabricada con una resina epoxi. Se evaluó el rendimiento de una pala de aerogenerador en funcionamiento durante 5 meses, mostrando un comportamiento normal sin ningún problema de funcionalidad o seguridad. Además, las palas fabricadas con Akelite se reciclaron completamente mediante un proceso escalable y energéticamente eficiente.

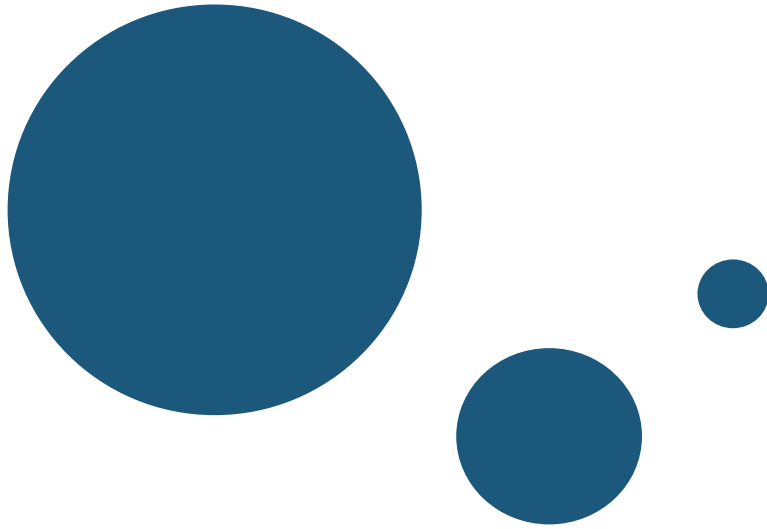
3.5. Referencias

- [1] Santiago Bethencourt A, Verdejo Márquez R, López Manchado MA. *Desarrollo de Materiales Compuestos Sostenibles Basados En Polímeros Reforzados Con Fibra Continua*. Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros **2022**; 123(775): 10–14.
- [2] Carnicero R, Cano L, Santiago Bethencourt A, López Manchado MÁ, Verdejo Márquez R. *Fabricación de Pequeñas Palas de Aerogenerador 100% Reciclables*. Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros **2022**; 123(777): 18–24.
- [3] Brouwer WD, Van Herpt ECFC, Labordus M. *Vacuum Injection Moulding for Large Structural Applications*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2003**; 34(6): 551–558.
- [4] Polcari MJ, White KD, Sherwood JA. *Design for the Automation of Composite Wind Turbine Blade Manufacture*. AIP Conference Proceedings **2016**; 1769: 1–10.
- [5] Xia C, Shi SQ, Cai L. *Vacuum-Assisted Resin Infusion (VARI) and Hot Pressing for CaCO₃ Nanoparticle Treated Kenaf Fiber Reinforced Composites*. Composites Part B: Engineering **2015**; 78: 138–143.
- [6] Malheiro JM, Nunes JP. *Simulation of Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) Process for the Production of Composite Material Parts*. Computational Methods in Applied Sciences **2021**; 55: 319–340.
- [7] Hindersmann A. *Confusion about Infusion: An Overview of Infusion Processes*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2019**; 126: 105583.
- [8] van Oosterom S, Allen T, Battley M, Bickerton S. *An Objective Comparison of Common Vacuum Assisted Resin Infusion Processes*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2019**; 125: 105528.
- [9] Obande W, Ó Brádaigh CM, Ray D. *Continuous Fibre-Reinforced Thermoplastic Acrylic-Matrix Composites Prepared by Liquid Resin Infusion – A Review*. Composites Part B: Engineering **2021**; 215: 108771.
- [10] Del Saz-Orozco B, Ray D, Stanley WF. *Effect of Thermoplastic Veils on Interlaminar Fracture Toughness of a Glass Fiber/Vinyl Ester Composite*. Polymer Composites **2017**; 38(11): 2501–2508.
- [11] Megahed M, Youssef SM, Ali-Eldin SS, Agwa MA. *Upgraded Mechanical Properties of Diluent Nano-Filled Glass/Epoxy Composites Fabricated by Vacuum Assisted Resin Infusion*. Fibers and Polymers **2021**; 22(4): 1063–1081.
- [12] Chaowasakoo T, Sombatsompop N. *Mechanical and Morphological Properties of Fly Ash/Epoxy Composites Using Conventional Thermal and Microwave Curing Methods*. Composites Science and Technology **2007**; 67(11): 2282–2291.
- [13] Davies LW, Day RJ, Bond D, Nesbitt A, Ellis J, Gardon E. *Effect of Cure Cycle Heat Transfer Rates on the Physical and Mechanical Properties of an Epoxy Matrix Composite*. Composites Science and Technology **2007**; 67(9): 1892–1899.
- [14] Kumar B, Sathish S. *Studies on Glass Fiber Reinforced Polymer Composites at Different Curing Temperatures*. Journal of Composition Theory **2021**; 12(8): 126–130.

- [15] Abdel-Wahab AA, Ataya S, Silberschmidt V V. *Temperature-Dependent Mechanical Behaviour of PMMA: Experimental Analysis and Modelling*. Polymer Testing **2017**; 58: 86–95.
- [16] Wu Z, Jin K, Wang L, Fan Y. *Effect of Curing Time on the Mechanical Properties of Poly(Glycerol Sebacate)*. Journal of Applied Polymer Science **2023**; 140: 53700.
- [17] Kinvi Dossou - Matadi Boumbimba - N Bonfoh - S Garzon Hernandez - D Garcia Gonzalez - P Gerard - A Arias GR. *Innovative Acrylic Thermoplastic Composites versus Conventional Composites: Improving the Impact Performances*. Composites Structures **2019**; 217: 1–13.
- [18] Shah SZH, Megat-Yusoff PSM, Karuppanan S, Choudhry RS, Ahmad F, Sajid Z, Gerard P, Sharp K. *Performance Comparison of Resin-Infused Thermoplastic and Thermoset 3D Fabric Composites under Impact Loading*. International Journal of Mechanical Sciences **2021**; 189: 105984.
- [19] Liu J, Liu H, Kaboglu C, Kong X, Ding Y, Chai H, Blackman B, Kinloch A, Dear J. *The Impact Performance of Woven-Fabric Thermoplastic and Thermoset Composites Subjected to High-Velocity Soft- and Hard-Impact Loading*. Applied Composite Materials **2019**; 26(5): 1389–1410.
- [20] Pinto THL, Gul W, Torres LAG, Cimini CA, Ha SK. *Experimental and Numerical Comparison of Impact Behavior between Thermoplastic and Thermoset Composite for Wind Turbine Blades*. Materials **2021**; 14(21): 6377.
- [21] Agrawal M. *Effect of Fiber Sizing on Mechanical Properties of Carbon Reinforced Composites: A Review*. Organic Polymer Material Research **2020**; 1(2): 1–5.
- [22] Dilsiz N, Wightman JP. *Effect of Acid-Base Properties of Unsized and Sized Carbon Fibers on Fiber/Epoxy Matrix Adhesion*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2000**; 164(2): 325–336.
- [23] Yao L, Li M, Wu Q, Dai Z, Gu Y, Li Y, Zhang Z. *Comparison of Sizing Effect of T700 Grade Carbon Fiber on Interfacial Properties of Fiber/BMI and Fiber/Epoxy*. Applied Surface Science **2012**; 263: 326–333.
- [24] Cho D-H, Yun S-H, Kim J-K. *Effects of Fiber Surface-Treatment and Sizing on the Dynamic Mechanical and Interfacial Properties of Carbon/Nylon 6 Composites*. Carbon Science **2004**; 5(1): 1–5.
- [25] Sachs U, Akkerman R. *Viscoelastic Bending Model for Continuous Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites in Melt*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2017**; 100: 333–341.
- [26] Davies P, Cantwell W, Jar P, Bourban P, Zysman V, Kausch H. *Joining and Repair of a Carbon Fibre-Reinforced Thermoplastic*. Composites **1991**; 22(6): 425–431.
- [27] Mamanpush SH, Li H, Englund K, Tavousi Tabatabaei A. *Extruded Fiber-Reinforced Composites Manufactured from Recycled Wind Turbine Blade Material*. Waste and Biomass Valorization **2019**; 11: 1–10.
- [28] Ravindran B, Feuchter M, Schledjewski R. *Investigation of the Mechanical Properties of Sandwich Composite Panels Made with Recyclates and Flax Fiber/Bio-Based Epoxy Processed by Liquid Composite Molding*. Journal of Composites Science **2023**; 7(3): 122–132.
- [29] Jia MY, Li CX, Xue P, Chen K, Chen TH. *Research on the Melt Impregnation of Continuous Carbon Fiber Reinforced Nylon 66 Composites*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **2016**; 137(1): 1–5.

- [30] Anane-Fenin K, Akinlabi E, Akinlabi ET. *Recycling of Fibre Reinforced Composites: A Review of Current Technologies*. Proceedings of the DII-2017 Conference on Infrastructure Development and Investment Strategies for Africa **2017**; 8: 7–19.
- [31] Ma C, Sánchez-Rodríguez D, Kamo T. *Influence of Thermal Treatment on the Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastics under Various Conditions*. Polymer Degradation and Stability **2020**; 178: 109199.
- [32] Pender K, Yang L. *Investigation of Catalyzed Thermal Recycling for Glass Fiber-reinforced Epoxy Using Fluidized Bed Process*. Polymer Composites **2019**; 40(9): 3510–3519.
- [33] Okajima I, Hiramatsu M, Shimamura Y, Awaya T, Sako T. *Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Plastic Using Supercritical Methanol*. Journal of Supercritical Fluids **2014**; 91: 68–76.
- [34] Kazemi ME, Shanmugam L, Dadashi A, Shakouri M, Lu D, Du Z, Hu Y, Wang J, Zhang W, Yang L, Yang J. *Investigating the Roles of Fiber, Resin, and Stacking Sequence on the Low-Velocity Impact Response of Novel Hybrid Thermoplastic Composites*. Composites Part B: Engineering **2021**; 207(8): 108554.
- [35] De Fazio D, Boccarusso L, Formisano A, Viscusi A, Durante M. *A Review on the Recycling Technologies of Fibre-Reinforced Plastic (FRP) Materials Used in Industrial Fields*. Journal of Marine Science and Engineering **2023**; 11(4): 851–881.
- [36] Bledzki AK, Seidlitz H, Goracy K, Urbaniak M, Rösch JJ. *Recycling of Carbon Fiber Reinforced Composite Polymers—Review—Part 1: Volume of Production, Recycling Technologies, Legislative Aspects*. Polymers **2021**; 13(2): 1–13.
- [37] Sukanto H, Raharjo WW, Ariawan D, Triyono J. *Carbon Fibers Recovery from CFRP Recycling Process and Their Usage: A Review*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **2021**; 1034(1): 012087.
- [38] Luyben WL. *Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone/Chloroform Separation*. Computers & Chemical Engineering **2013**; 50: 1–7.
- [39] Kale P, Pujari S, Gujar JG, Sontakke R, Haddadi EI, Sonawane SS. *Batch Distillation for Separating the Acetone and N-Heptane Binary Azeotrope Mixture: Optimization and Simulation*. Journal of the Indian Chemical Society **2023**; 100(1): 100795.
- [40] Bel Haj Frej H, Léger R, Perrin D, Ienny P, Gérard P, Devaux JF. *Recovery and Reuse of Carbon Fibre and Acrylic Resin from Thermoplastic Composites Used in Marine Application*. Resources, Conservation and Recycling **2021**; 173: 105705.
- [41] Cousins DS, Suzuki Y, Murray RE, Samaniuk JR, Stebner AP. *Recycling Glass Fiber Thermoplastic Composites from Wind Turbine Blades*. Journal of Cleaner Production **2019**; 209: 1252–1263.
- [42] Gebhardt M, Chakraborty S, Manolakis I. *Recycling of CFRP Composites Based on a Thermoplastic Matrix (ELIUM 150) Which Can Be Infused and Cured at Room Temperature – Recovery of the Matrix by Dissolution Processes and Testing of Fibre Damage by Means of SEM and Single Fibre Tensile Tests*. Forschungsfeldkolloquium **2020**; 6: 1–10.
- [43] Parlamento Europeo, Consejo de la Unión Europea. *Directiva (UE) 2018/850 Del Parlamento Europeo y El Consejo de 30 de Mayo de 2018 Por La Que Se Modifica*

- La Directiva 1999/31/CE Relativa al Vertido de Residuos*. Diario Oficial de La Unión Europea. Serie L **2018**; 150(14 de junio): 100–108.
- [44] Ackermann T, Söder L. *An Overview of Wind Energy-Status 2002*. Renewable and Sustainable Energy Reviews **2002**; 6(1–2): 67–127.
- [45] deCastro M, Costoya X, Salvador S, Carvalho D, Gómez-Gesteira M, Sanz-Larruga FJ, Gimeno L. *An Overview of Offshore Wind Energy Resources in Europe under Present and Future Climate*. Annals of the New York Academy of Sciences **2019**; 1436(1): 70–97.
- [46] Wu MS, Jin BC, Li X, Nutt S. *A Recyclable Epoxy for Composite Wind Turbine Blades*. Advanced Manufacturing: Polymer and Composites Science **2019**; 5(3): 114–127.
- [47] Baturkin D, Hisseine OA, Masmoudi R, Tagnit-Hamou A, Massicotte L. *Valorization of Recycled FRP Materials from Wind Turbine Blades in Concrete*. Resources, Conservation and Recycling **2021**; 174(7): 105807.
- [48] Skelton K. *Discussion Paper on Managing Composite Blade Waste*. Wind Europe Report **2017**; 1: 1–18.
- [49] Murray RE, Beach R, Barnes D, Snowberg D, Berry D, Rooney S, Jenks M, Gage B, Boro T, Wallen S, Hughes S. *Structural Validation of a Thermoplastic Composite Wind 2 Turbine Blade with Comparison to a Thermoset Composite Blade*. Renewable Energy **2020**; 164: 1100–1107.
- [50] Clausen PD, Evans SP, Wood DH. *Design, Manufacture, and Testing of Small Wind Turbine Blades*. Advances in Wind Turbine Blade Design and Materials **2023**; 13: 441–461.
- [51] Wilson SVR, Clausen PD. *Aspects of the Dynamic Response of a Small Wind Turbine Blade in Highly Turbulent Flow: Part 1 Measured Blade Response*. Wind Engineering **2007**; 31(1): 1–16.
- [52] Chen D, Gao P, Huang S, Li C, Yu X. *Static and Dynamic Loading Behavior of a Hybrid Foundation for Offshore Wind Turbines*. Marine Structures **2020**; 71: 102727.
- [53] Shukla V, Kumar A. *Different Analysis on Wind Turbine Blade: A Review*. International Journal for Scientific Research & Development **2015**; 3(9): 321–326.
- [54] Dilanika Kulatunga S, Jayamani E, Heng Soon K, Hari Prashanth PVS, Jeyanthi S, Ravi Sankar R. *Comparative Study of Static and Fatigue Performances of Wind Turbine Blade Materials*. Materials Today: Proceedings **2022**; 62(12): 6848–6853.
- [55] Finnegan W, Jiang Y, Dumergue N, Davies P, Goggins J. *Investigation and Validation of Numerical Models for Composite Wind Turbine Blades*. Journal of Marine Science and Engineering **2021**; 9(5): 525–543.
- [56] Peeters M, Santo G, Degroote J, Van Paepegem W. *Comparison of Shell and Solid Finite Element Models for the Static Certification Tests of a 43 m Wind Turbine Blade*. Energies **2018**; 11(6): 1346–1364.
- [57] Syahputra R, Soesanti I. *Performance Improvement for Small-Scale Wind Turbine System Based on Maximum Power Point Tracking Control*. Energies **2019**; 12(20): 3938–3956.
- [58] Muljadi E, Drouilhet S, Gevorgian V, Holz R. *Optimizing Small Wind Turbine Performance in Battery Charging Applications*. Windpower 95: Proceedings **1995**; 5: 1–4.



CAPÍTULO 5

Conclusiones y líneas futuras

En esta tesis doctoral, se ha desarrollado una resina termoplástica reactiva líquida para la fabricación de materiales compuestos de altas prestaciones sostenibles. La motivación de la tesis surgió al identificar ciertas limitaciones de resinas comerciales de naturaleza similar, en especial un tiempo de gel corto y una alta exotermia. La resina está especialmente diseñada para procesos de infusión de resina asistida por vacío (VARI). Posteriormente, se trabajó en la adaptación de esta resina para su uso en procesos de moldeo por compresión de láminas (SMC).

A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes de este trabajo.

Desarrollo de una resina termoplástica reactiva

Se ha expuesto el desarrollo de una nueva resina termoplástica reactiva líquida, Akelite, para la fabricación de FRP sostenibles de altas prestaciones. A través de una combinación de compuestos acrílicos y aditivos, se ha obtenido una resina con propiedades mejoradas en términos de estabilidad, procesabilidad, resistencia mecánica y durabilidad, respecto a resinas comerciales. La fabricación de esta nueva resina supone un método sencillo y fácilmente escalable. El desarrollo de esta resina ha sido patentado y se ha extendido a Estados Unidos y la Unión Europea.

A través del uso de esta resina, se ha demostrado la factibilidad para fabricar FRP sostenibles de altas prestaciones y 100 % reciclables, mediante técnicas de producción tradicionalmente diseñadas para materiales compuestos con termoestables. Este nuevo material, permite la recuperación de la fibra y el polímero sin comprometer sus propiedades originales, mediante un reciclado sencillo. También se ha demostrado su capacidad para termoconformar y soldar a bajas temperaturas. Además, se ha podido fabricar y reciclar un prototipo funcional de pala de aerogenerador basado en la resina Akelite.

Adaptación de la resina para SMC

Ha sido posible adaptar la formulación de la resina Akelite para poder fabricar piezas de SMC. La maduración controlada de la pasta ha podido llevarse a cabo con la incorporación de grupos ácidos en la resina que reaccionan con el catión metálico del espesante. Una de las características que posee esta resina para procesos de SMC es su baja temperatura de moldeo y corto tiempo de ciclo, lo que supone una gran ventaja frente a SMC termoestables en cuanto a reducción de costes y consumos energéticos.

Estas características sitúan a la resina desarrollada como una buena candidata para sustituir algunas de las actuales resinas comerciales y avanzar hacia un marco de economía circular.

Líneas futuras

Los resultados prometedores alcanzados en esta tesis doctoral han permitido poder patentar la resina Akelite con el objetivo de industrializar su producción. Algunas recomendaciones para continuar con esta línea de investigación, sería aumentar la temperatura de transición vítrea para ampliar el rango de aplicaciones, la inclusión de propiedades multifuncionales, como resistencia al fuego, apantallamiento electromagnético o conductividad eléctrica, que son características cada vez más demandadas en materiales que tengan aplicación en coches eléctricos. Además, otra línea futura sería el desarrollo de FRP jerárquicos basados en Akelite, en el que analizar el efecto de las nanopartículas en las características de estos materiales.

Otra línea de investigación englobaría el desarrollo de Akelite para otros productos y procesos de fabricación de materiales compuestos, como *prepregs*. Por último, sería interesante desarrollar una nueva formulación en base de Akelite para la fabricación de SMC reforzado con fibra de carbono. Estos materiales, además de proporcionar mejores prestaciones mecánicas, poseen formulaciones distintas a los SMC basados en fibra de vidrio, por lo que es interesante su estudio para aplicaciones que demanden propiedades superiores.

APÉNDICES



Patente relacionada con esta tesis Doctoral

- **Santiago Bethencourt A.**; Verdejo Márquez R.; López Manchado M.A. Polímeros Reforzados Con Fibras Basados En Matrices Termoplásticas. ES2906674 (fecha de solicitud: 15-October 2020)
Fase PCT: WO/2022/079336 (fecha de solicitud: 14-October 2021)
Fase Europa: EP4230695 (fecha de solicitud: 14-October 2021)
Fase Estados Unidos: US20230383026 (fecha de solicitud: 14-October 2021)

Artículos relacionados con esta tesis Doctoral

- Martín Crespo D.; **Santiago Bethencourt A.**; Sánchez García D.; Ares-Elejoste P.; Gondra K.; Verdejo Márquez R.; López Manchado M.A. *Desarrollo de un nuevo SMC sostenible con una resina termoplástica*. Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros **2023**; 125(789): 19–23.
- **Santiago Bethencourt A.**; Verdejo Márquez R.; López Manchado M.A. *Development of sustainable continuous carbon fiber reinforces polymers*. ECCM20 Proceedings **2023**; 3: 1175–1180.
- Carnicero R.; Cano L.; **Santiago Bethencourt A.**; López Manchado M.A.; Verdejo Márquez R. *Fabricación de Pequeñas Palas de Aerogenerador 100% Reciclables*. Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros **2022**; 123(777): 18–24.
- **Santiago Bethencourt A.**; Verdejo Márquez R.; López Manchado M.A. *Desarrollo de Materiales Compuestos Sostenibles Basados En Polímeros Reforzados Con Fibra Continua*. Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros **2022**; 123(775): 10–14.
- **Santiago Bethencourt A.**; Peñas Caballero M.; Hernández Santana M.; Verdejo Márquez R.; López Manchado M.A. *Materiales Compuestos “Eco-Friendly.”* Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros **2021**; 121(766): 5–10.

Comunicaciones en congresos

- Development of sustainable continuous carbon fiber reinforced polymers. **Santiago Bethencourt A.***; Verdejo Márquez R.; López Manchado M.A. ECCM20. Laussane, Suiza. **2022. (Comunicación oral).**
- New Advances Towards Sustainable Fibre Reinforced Polymer Composites. **Santiago Bethencourt, A.**; Peñas-Caballero, M.; Hernández Santana, M.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A.*. VI Reunión del Grupo Especializado de Polímeros GEP de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y de la Real Sociedad Española de Física (RSEF). San Sebastián, España. **2022. (Conferencia invitada).**
- A thermoplastic liquid resin for sustainable fiber reinforced polymer composites. **Santiago Bethencourt A.***; Verdejo Márquez R.*; López Manchado M.A. MATCOMP21. Sevilla, España. **2022. (Comunicación oral).**
- Development of new continuous fiber reinforced thermoplastic polymers. **Santiago Bethencourt A.***; Verdejo Márquez R.*; López Manchado M.A. SEJIPOL. Madrid, España. **2021. (Comunicación oral) (Primer premio).**

Actividades de divulgación

- Casos de éxito de la fabricación aditiva de metal en empresas industriales. **Santiago Bethencourt A.**; La fabricación aditiva en España: Aplicaciones, casos de éxito y posibilidades de financiación de la I+D con el programa de internacionalización EUREKA. Plataforma FAB3D. Madrid, España. **2023. (Conferencia invitada).**
- Participación en el programa *4º ESO + Empresa*. Tutor de alumnos del Colegio Montserrat. Comunidad de Madrid. **2022.**

Cotutor de TFM y prácticas de grado

- Desarrollo de materiales compuestos sostenibles y optimización de sus propiedades. Pablo Roales-Nieto Fernández. Máster en alta especialización en plásticos y cauchos UIMP-ICTP. **2021**.
- Prácticas de grado curriculares. Ignacio Egido García. Grado en Ingeniería Aeroespacial. Universidad Carlos III. **2019**.

Proyectos de investigación financiados en convocatoria competitiva

- Automóviles conectados a través de electrónica funcional integrados en componentes fabricados con materiales reciclados y 100% reciclables. PROYECTO N°- **PTAS20211010-ACEFICORE**. Programa Tecnológico de Automoción Sostenible (PTAS) – CDTI. Financiado por la Unión Europea-NextGenerationEU. **2021. (Duración de 3 años)**.
- Aportando economía circular y sostenibilidad a los compuestos poliméricos reforzados con fibra. Proyectos de Prueba de Conceptos 2021 **PID2020119658RBI00** financiado por la Agencia Estatal de Investigación con fondos de la Unión Europea- NextGenerationEU. **(Duración de 2 años)**.



Justificante de presentación electrónica de solicitud de patente

Este documento es un justificante de que se ha recibido una solicitud española de patente por vía electrónica utilizando la conexión segura de la O.E.P.M. De acuerdo con lo dispuesto en el art. 16.1 del Reglamento de ejecución de la Ley 24/2015 de Patentes, se han asignado a su solicitud un número de expediente y una fecha de recepción de forma automática. La fecha de presentación de la solicitud a la que se refiere el art. 24 de la Ley le será comunicada posteriormente.

Número de solicitud:	P202031042	
Fecha de recepción:	15 octubre 2020, 12:59 (CEST)	
Oficina receptora:	OEPM Madrid	
Su referencia:	ES1641.1572	
Solicitante:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)	
Número de solicitantes:	1	
País:		
Título:	POLÍMEROS REFORZADOS CON FIBRAS BASADOS EN MATRICES TERMOPLÁSTICAS	
Documentos enviados:	Descripción.pdf (12 p.) Reivindicaciones-1.pdf (3 p.) Dibujos-1.pdf (2 p.) Resumen-1.pdf (1 p.) OLF-ARCHIVE.zip FEERCPT-1.pdf (1 p.) FEERCPT-2.pdf (1 p.)	package-data.xml es-request.xml application-body.xml es-fee-sheet.xml feesheet.pdf request.pdf
Enviados por:	C=ES,O=PONS PATENTES Y MARCAS INTERNACIONAL SL2.5.4.97=#0C0F56415445532D423834393231373039,CN=50534279 J ANGEL PONS (R: B84921709),SN=PONS ARIÑO,givenName=ANGEL,serialNumber=IDCES-50534279J,description=Reg:28065 /Hoja:M-421468 /Tomo:23494 /Folio:199 / Fecha:22/02/2012 /Inscripción:9	
Fecha y hora de recepción:	15 octubre 2020, 12:59 (CEST)	
Codificación del envío:	5D:DC:C0:95:3D:B9:56:D1:A0:77:A0:48:4B:7B:19:2C:62:C8:C1:06	

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(10) Número de publicación internacional

WO 2022/079336 A1(43) Fecha de publicación internacional
21 de abril de 2022 (21.04.2022)**WIPO | PCT**

(51) Clasificación internacional de patentes:

C08L 33/10 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/00 (2018.01) C08K 3/40 (2006.01)DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2021/070751

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(22) Fecha de presentación internacional:

14 de octubre de 2021 (14.10.2021)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P202031042 15 de octubre de 2020 (15.10.2020) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117,
28006 MADRID (ES).(72) Inventores: **VERDEJO MÁRQUEZ, Raquel**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS, Calle Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid (ES). **LÓPEZ MANCHADO, Miguel Ángel**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS, Calle Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid (ES). **SANTIAGO BETHENCOURT, Alberto**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS, Calle Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid (ES).(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: FIBRE-REINFORCED POLYMERS BASED ON THERMOPLASTIC MATRICES

(54) Título: POLÍMEROS REFORZADOS CON FIBRAS BASADOS EN MATRICES TERMOPLÁSTICAS

(57) Abstract: The present invention relates to the production of fibre-reinforced polymer (FRP) composite materials based on thermoplastic matrices (fibre-reinforced thermoplastic or FRTP), in liquid state, which allow the pre-impregnated materials to be stored at 10-15°C without the material polymerising, for more than six months.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a la fabricación de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras (FRP) basados en matrices termoplásticas (FRTP), en estado líquido, que permiten almacenar los preimpregnados entre los 10-15 °C sin que polimerice el material durante más de seis meses.

WO 2022/079336 A1

Desarrollo de un nuevo SMC sostenible con una resina termoplástica

Autores: D. Martín Crespo¹, A. Santiago Bethencourt², D. Sánchez García³, P. Ares-Elejoste³, K. Gondra³, R. Verdejo¹; M. López-Manchado¹.

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid, España.

²Gonvarri Industries, Prolongación de Embajadores s/n 28053-Madrid, España.

³Centro Tecnológico Gaiker, Parque Tecnológico, Ed. 202. 48170-Zamudio, España.

lmanchado@ictp.csic.es



Resumen

El SMC (*sheet molding compound*) es un material compuesto comúnmente usado para fabricar piezas por un proceso de moldeo por compresión en caliente. Este compuesto cuenta con dos características claves para el sector de la automoción: permite producir piezas con una elevada cadencia y presenta una gran flexibilidad para el diseño de piezas de diversas formas y tamaños. Su gran inconveniente, como el de los materiales compuestos, en general, es que no se pueden reciclar y al final de su vida útil terminan almacenados en vertederos. En este trabajo, presentamos un nuevo SMC sostenible fácilmente reciclable mediante el uso de una resina termoplástica líquida patentada en el CSIC.

Palabras clave: SMC, Material Compuesto, Resina Termoplástica, Automoción, Reciclabilidad.

Abstract

SMC (*sheet moulding compound*) is a composite material commonly used to manufacture parts by a hot compression moulding process. This composite has two key characteristics for the automotive sector: it allows parts to be produced at a high rate of production and it has great flexibility for the design of parts of various shapes and sizes. However, like other composite materials, its primary drawback lies in the limited recyclability, resulting in their disposal in landfills at the end of their lifespan. In this work, we present a new and sustainable SMC using a liquid thermoplastic resin patented at CSIC.

Keywords: SMC, Composite Material, Thermoplastic Resin, Automotive, Recyclability.

El SMC: qué es y su proceso de fabricación

El *Sheet Molding Compound* (SMC) es un material compuesto empleado en la fabricación de piezas con una alta rigidez y resistencia, bajo peso y un excelente acabado. Se comercializa en forma de lámina para su moldeo por compresión en caliente alta en procesos que requieran una alta cadencia [1].

El SMC está compuesto básicamente por dos sistemas: una pasta de impregnación, formada por una resina termoestable con cargas minerales y otros aditivos, y fibras cortas, de vidrio o carbono. La fabricación de la pasta se realiza mezclando una resina de poliéster, vinil éster o epoxi con diferentes aditivos y cargas con agitación constante (**Figura 1**). Una formulación típica se indica en la **Tabla 1**. Una característica clave de esta pasta es su viscosidad, debe ser tal que le permita im-

pregnar las fibras y debe ser capaz de aumentar durante su etapa de almacenamiento, también llamada de maduración, para facilitar el manejo del producto final y asegurar la homogeneidad de la fibra durante el moldeo. Para este proceso de maduración se emplean agentes de maduración, principalmente el óxido de magnesio. Una vez obtenida una mezcla homogénea, la pasta se lleva a la línea de impregnación que está compuesta por unas cajas dosificadoras y dos cintas transportadoras con films antiadherentes. La pasta se deposita formando una capa sobre la que se deja caer de forma aleatoria la fibra y se cubre con una segunda capa de pasta formando una estructura tipo "sandwich" (**Figura 2**). Esta estructura se pasa a través de una serie de rodillos de compactación, con el objetivo de asegurar una correcta impregnación de las fibras, y finalmente se

DEVELOPMENT OF SUSTAINABLE CONTINUOUS CARBON FIBER REINFORCED POLYMERS

Alberto Santiago, Miguel Ángel López-Manchado, Raquel Verdejo

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/ Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, Spain – santiagobethencourt.alberto@gmail.com

Abstract: Fiber reinforced polymers (FRP) are steadily gaining more popularity in applications that require high performance materials such as aerospace, automotive, sports or civil engineering. As a consequence of the high-volume demand, it is necessary to propose new alternatives for the FRP waste management. In this study, we present a thermoplastic liquid resin as a solution for this problem, which enables the manufacture of composite materials with commonly used techniques in this sector. Besides, FRP based on this resin can be thermoformed at low temperature while polymer and fiber can also be easily recovered without compromising their properties

Keywords: Composite materials; sustainability; thermoplastics; recycling; carbon fiber.

1. Introduction

Since the use of fiber reinforced polymer materials began to expand in the 20th century, their use in different sectors has grown exponentially, replacing conventional materials such as wood or metal in countless applications; as an example, in Europe alone, 1141 kt of FRP were produced in 2019 [1]. This effect is mainly due to its excellent strength-to-weight ratio in combination with other characteristics such as high fatigue and corrosion resistance and good dimensional stability [2]. These materials consist of a reinforcing agent, commonly short or continuous fibers (carbon, glass, aramid or natural fibers, among others) embedded in a thermoplastic or thermosetting polymeric matrix. Such wide range of configurations enables the materials on demand for each application, even presenting superior properties to those of steel, as shown in Figure 1 [3]. They are therefore found in aviation, ships, wind generators, sports equipment and even in orthopedics prostheses.

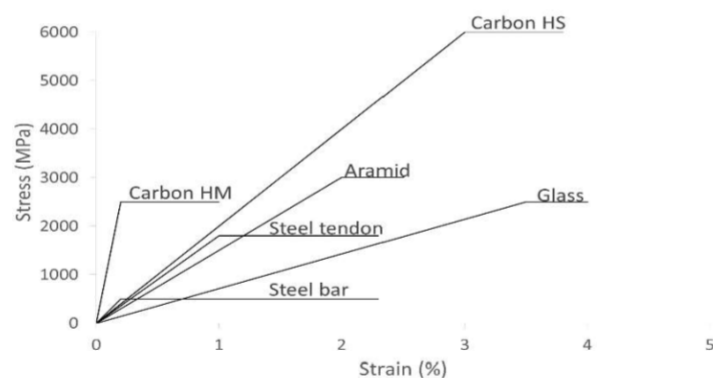


Figure 1. Typical FRP materials VS mild steel [3].

Fabricación de pequeñas palas de aerogenerador 100% reciclables

Autores: Rafael Carnicero¹, Luis Cano¹, Alberto Santiago-Bethencourt², Miguel A Lopez-Manchado¹, Raquel Verdejo^{1*}

¹ Centro de Desarrollo de Energías Renovables (CEDER-CIEMAT), Soria, España

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Madrid, España

* r.verdejo@csic.es

Resumen

La energía eólica representa una solución óptima para alcanzar el objetivo de descarbonización presentado por la Unión Europea: es escalable y competitiva en costes. Sin embargo, las palas de los aerogeneradores actuales no son reciclables y suponen un importante problema medioambiental, acabando en vertederos o enterradas. Además, la extracción y transporte de materias primas es y va a ser un aspecto crucial en los próximos años. Urge pues encontrar y usar nuevas resinas que permitan reutilizar las materias primas, una vez recicladas, para la obtención y fabricación de nuevos productos. Este trabajo describe la fabricación y caracterización de una pala de aerogenerador apta para el mercado de autogeneración, de 1 metro de longitud, basada en una nueva resina termoplástica líquida de baja viscosidad. Las pruebas realizadas en el banco de ensayos y la de rendimiento, realizada en un aerogenerador de 1 kW, mostraron un comportamiento similar a las actuales sin ningún problema de funcio-

nalidad o seguridad. Finalmente, el reciclado de los componentes de la pala termoplástica, fibras de carbono y vidrio, resina, adhesivos, espumas, se realizó por inmersión en un disolvente adecuado, recuperándose todos en óptimas condiciones para su posterior reutilización en la fabricación de una nueva pala. Este estudio basado en los principios de la economía circular, permite desarrollar una pala eólica sostenible, sin modificar su actual proceso de fabricación.

Palabras claves: material compuesto, resina termoplástica, fibra, palas eólicas, reciclado.



Abstract

Wind energy is an optimal solution to achieve the decarbonisation target put forward by the European Union: it is scalable, cost-competitive and labour-rich. However, the wind turbine blades cannot be recycled at the end of their lifetime and are mostly landfilled or incinerated. Thus, the recyclability of wind blades is a pressing problem. We propose a disruptive technology, the use of a new thermoplastic liquid resin, Akelite, for the manufacturing of 100% circular and sustainable wind turbine blades. This paper presents the manufacturing, testing and recycling process of a 1 m thermoplastic composite wind turbine blade compared to a similar thermoset blade.

Both bench and performance tests of the 1 kW wind turbine showed similar behaviour to current epoxy system without any problems of functionality or safety. Finally, the recycling of the components of the thermoplastic blade, carbon and glass fibres, resin, adhesives, foams, was carried out by immersion in a suitable solvent, all of which were recovered in optimum conditions for subsequent reuse in the manufacture of a new blade. This study, based on the principles of the circular economy, makes it possible to develop a sustainable wind blade without modifying its current manufacturing process.

Keywords: composites, thermoplastic resin, fibre, wind turbine blades, recycle.



Índice

Noticias

REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS Vol. 123 Número 777 Abril 2022

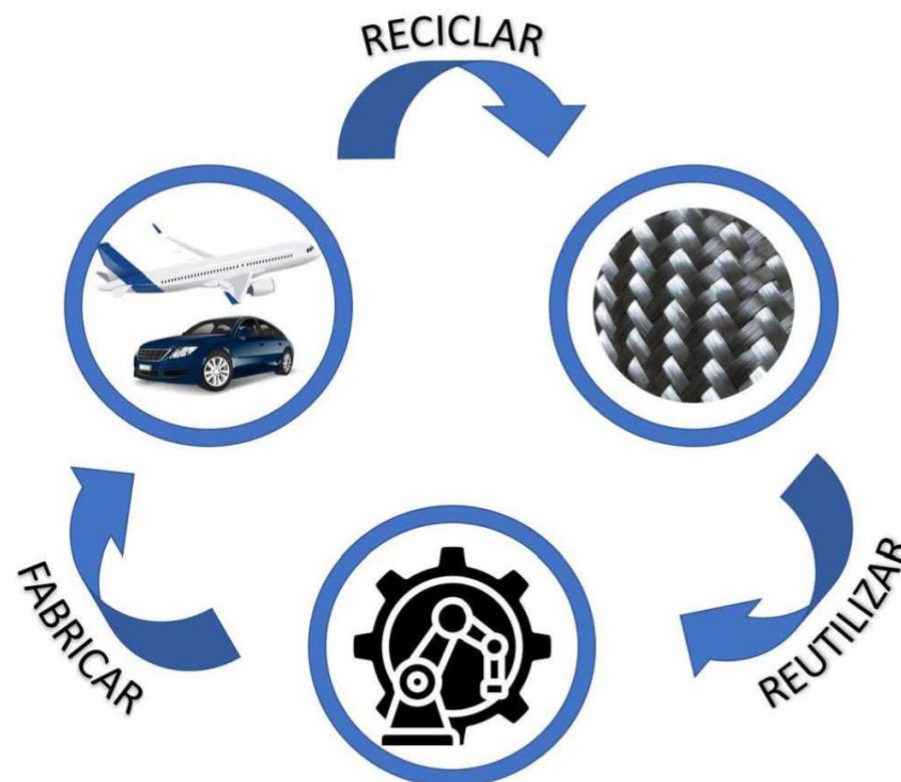
18

Desarrollo de materiales compuestos sostenibles basados en polímeros reforzados con fibra continua

Autores: A. Santiago Bethencourt, R. Verdejo*, M. A. López-Manchado.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC),
Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, España.

r.verdejo@csic.es



Resumen

Los polímeros reforzados con fibra (FRP), están ganando cada vez mayor popularidad en aplicaciones que requieran materiales de altas prestaciones como en el sector aeronáutico, automovilístico, deportes o construcción. Como consecuencia de esta gran demanda, es necesario plantear soluciones al tratamiento de estos materiales cuando finaliza su vida útil con el fin de minimizar los residuos generados. En este estudio, se ha desarro-

llado una resina que da una solución a dicho problema, permitiendo obtener materiales compuestos sostenibles mediante técnicas comúnmente utilizadas en la fabricación de FRP, con capacidad de termoconformado a bajas temperaturas y la posibilidad de recuperar el polímero y la fibra sin comprometer sus propiedades.

Palabras clave: Materiales compuestos, sostenibilidad, termoplásticos, reciclaje, fibra de carbono.

Abstract

Fiber reinforced polymers (FRP) are steadily gaining popularity in applications that requires high performance materials such as aerospace, automotive, sports or civil engineering. As a consequence of the high-volume demand, it is necessary to propose new alternatives for the FRP waste management. In this study, we present a thermoplastic liquid resin as a solution for this problem, which allows us to manufacture composite materials

with commonly used techniques in this sector. Besides, FRP based on this resin can be thermofomed at low temperature while polymer and fiber can also be easily recovered without compromising their properties.

Keywords: Composite materials, sustainability, thermoplastics, recycling, carbon fiber.

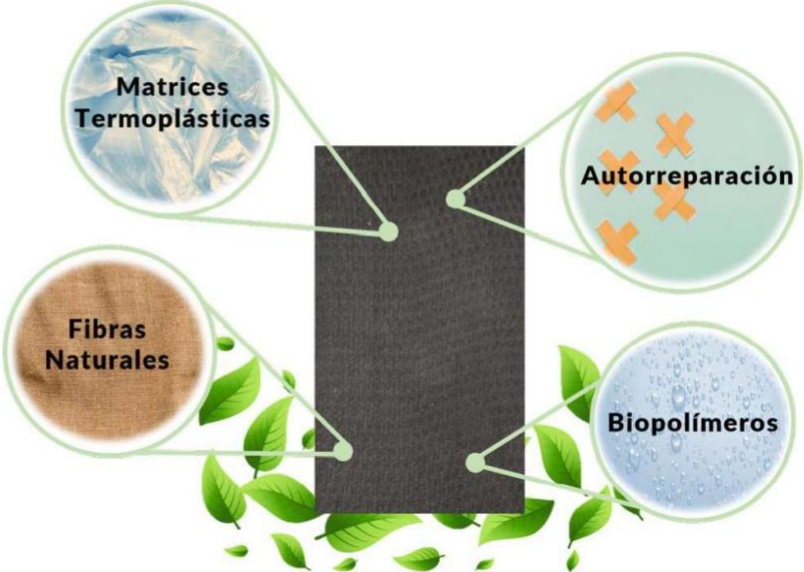


Índice

Noticias

Materiales compuestos “eco-friendly”

Autores: A. Santiago Bethencourt¹, M. Peñas-Caballero¹, M. Hernández Santana, R. Verdejo; M. López-Manchado²
 Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC)
 c/ Juan de la Cierva 3, Madrid (28006), España
¹ Ambos autores han contribuido igualmente en este trabajo
² lmanchado@ictp.csic.es



Resumen

En los últimos 30 años, los materiales compuestos reforzados con fibras (FRP) han ido ganando mayor popularidad en sectores que requieren altas prestaciones como el de la aviación, la automoción, deportes o construcción. Como consecuencia de este aumento masivo en su producción, es imperativo plantear formas alternativas de manejo y tratamiento de los residuos que generan estos materiales, con miras a extender su ciclo de vida útil. En este artículo se presenta un breve resumen de las técnicas actuales de reciclaje de estos materiales, así como los avances y alternativas que se están desarrollando para obtener FRP biosostenibles.

Palabras Clave: Materiales Compuestos, Sostenibilidad, Autorreparación, Reciclaje, Termoplásticos.

Abstract

In the last 30 years, fiber reinforced polymers (FRP) have gained increased popularity in applications that require high performance materials such as aerospace, automotive, sports or civil engineering. To overcome this increased consumption, new waste management methods should be considered in order to extend their lifetime. In this article, we briefly describe the state-of-the-art of various recycling techniques applied to these materials, as well as the new developments in the field of sustainable FRP.

Palabras Clave: Composite Materials, Sustainability, Self-Healing, Recycling, Thermoplastics.

Introducción

Desde su aparición a principios del siglo XX, los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras (FRP, de sus siglas en inglés) han destacado por su excelente relación resistencia-peso, llegando a remplazar a materiales convencionales como la madera y el metal. Los FRP presentan múltiples aplicaciones en diferentes sectores debido a sus excelentes características, como son una alta resistencia a la fatiga y corrosión, buena estabilidad dimensional y ligereza [1]. Los FRP están formados por fibras cortas o continuas (fibras de carbono, vidrio o aramida, entre otras) que se encuentran embebidas en una matriz polimérica. Dependiendo de su composición, pueden presentar propiedades superiores a las del acero, tal como se muestra en la **Tabla 1** [2].



