



GRADO EN INGENIERIA DE MATERIALES

Curso académico 2020/2021

Trabajo Fin de Grado

**SUSTITUCIÓN DE RESINAS TERMOESTABLES POR
VITRÍMEROS. CASO PRÁCTICO: IMPRESIÓN 3D DE
VITRÍMEROS PARA APLICACIONES ELECTRÓNICAS**

Autor: David Martín Crespo

Directora: Silvia González Prolongo

Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Julio 2021

©2021 David Martín Crespo

Algunos derechos reservados

Este documento se distribuye bajo la licencia:

"Atribución" de Creative Commons, disponible en:

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.es>

RESUMEN

El reciclaje de polímeros termoestables es un problema al que se lleva enfrentando, durante los últimos años, la sociedad y, en concreto, la industria. Esta dificultad se ha ido agravando debido a que ha supuesto un gran freno a la investigación y al desarrollo de nuevos materiales, sobre todo materiales compuestos, dónde las resinas termoestables juegan un papel muy importante. Es por ello, que existe la necesidad en encontrar una solución a este problema.

En primer lugar, se muestra una introducción para dar a conocer la gravedad del problema a nivel global, así como plantear las dificultades que existen para encontrar una solución a este contratiempo.

En segundo lugar, tras realizar una búsqueda bibliográfica, se ha seleccionado la técnica de redes covalentes adaptables (CAN) como solución viable al problema que se plantea. En este punto, también se explica el motivo de su elección, así como conocer más acerca de este material. Posteriormente, se muestran también las diversas reacciones existentes que han sido desarrolladas o utilizan estas redes para su desarrollo.

Dentro de las reacciones desarrolladas con CAN, los materiales vitrímeros producidos a través de la vitrimerización han sido seleccionados como la solución óptima al problema planteado. Aunque su investigación es reciente, han supuesto una revolución en este campo no solo debido a que son reciclables sino también por las nuevas funciones que presentan y que no tienen los polímeros termoestables tradicionales.

Posteriormente, se explica el concepto de vitrímero y se exponen algunos de los procesos más importantes que existen para la producción de estos polímeros como son: transalquinación, transesterificación, etc. Además, se presentan las nuevas funcionalidades que se han hallado en estos nuevos materiales a parte de la reciclabilidad.

Por último, se propone la fabricación del encapsulado de microchips mediante la fabricación por 3D, una aplicación viable debido a las referencias bibliográficas que se muestran en el desarrollo del trabajo. En esta aplicación se une la posibilidad de fabricación de resinas vitrímeras por impresión 3D, junto a las nuevas propiedades de los vitrímeros que se están en desarrollo, como es el reciclaje y, por otra parte, puede suponer una solución a la escasez de estos dispositivos electrónicos tan demandados en la industria y que en este último año y medio ha supuesto importantes pérdidas económicas.

Palabras clave: Vitrímeros, Redes covalentes adaptables (CAN), Diels-Alder (DA).

ABSTRACT

The recycling of thermosetting polymers is a problem that society and, in particular, industry have been facing for the last few years. This difficulty has been increasing, and it has become a big obstacle in the investigations and development of new materials, especially composites, where thermostable resins play a very important role. Because of this, there is an acute need to find a viable solution.

Firstly, this document introduces the issue, in order to really show its severity at a global level, as well as present the main difficulties faced when trying to develop a response to this setback.

Secondly, after an extensive bibliographic investigation, the Adaptable Covalent Networks method (CAN) was the chosen technique for trying to resolve this problem. In this section, the reasons for this choice, as well as the main characteristics of this material. Afterwards, there is an explanation of several different methods that were developed and use these networks as their basis.

Among the different techniques developed using CAN, vitrimer materials produced through vitrimerization were selected as the optimum solution to the analyzed issue. Even though the investigation of these materials is still in its early stages, it has been revolutionary in the field, not only due to these materials being recyclable, but also because of the new functionalities they are going to contribute, and which traditional thermostable polymers don't possess.

Subsequently, this document includes an introduction about the vitrimer concept, and the main processes currently available for its production such as: transalkylation, transesterification, and etcetera. Moreover, the new functionalities these materials have, besides recyclability, are presented.

Finally, this project proposes the fabrication of microchip capsules using 3D printing, as shown with the bibliography presented in this document, this would be a viable option. This application combines the opportunity of 3D printing using these materials, with the new properties of the vitrimers that are currently being developed, such as recyclability. Furthermore, this could be the solution to the scarcity of these electronic devices, so sought after in the industry, and that have caused important economic losses in this last year and a half.

Keywords: Vitrímeros, Redes covalentes adaptables (CAN), Diels-Alder (DA)

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es encontrar una solución viable al problema que plantea el reciclaje de los polímeros termoestables. Para ello, se propone un grupo nuevo de polímeros termoestables denominados vitrímeros que están basados en las redes covalentes adaptables (CAN). Para llevar a cabo este objetivo, se ha identificado el problema y las complicaciones que tiene el mismo para hallar una solución. Posteriormente, tras una búsqueda bibliográfica, se ha detectado las redes covalentes adaptables (CAN) como una solución viable a este problema. Este mecanismo ha servido como base para desarrollar diversas reacciones y métodos químicos entre los que destacan las reacciones Diels-Alder (DA) y vitrímeros siendo estos últimos los que más ventajas presentan dentro de los métodos que usan CAN.

Por último, se ha propuesto una posible aplicación en la que los vitrímeros epoxídicos sustituyen a una resina epoxi convencional en el encapsulado de microchips. Además, se propone que la fabricación se realice mediante impresión 3D, una técnica compleja para los polímeros termoestables tradicionales pero efectiva para vitrímeros.

Para poder determinar la viabilidad de la sustitución de los polímeros termoestables por vitrímeros, así como la aplicación que se propone, se han obtenido datos de diferentes fuentes y se han plasmado en tablas y figuras. Además, se ha llevado a cabo un análisis crítico apoyado en referencias presentes en la bibliografía.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. Justificación	1
2. Polímeros	3
2.1 Termoplásticos	4
2.2 Termoestables.....	7
2.3 Elastómeros.	11
3. Materiales Compuestos de matriz termoestable	12
4. Reciclaje de materiales compuestos de matriz termoestable	14
4.1 Reciclaje Mecánico	15
4.2 Procesos Térmicos.....	16
4.3 Procesos Químicos.	19
4.4 Reciclaje de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.....	21
4.5 Reciclaje de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono.....	22
ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE Y VIGILANCIA TECNOLÓGICA	23
1. Nueva generación de polímeros termoestables maleables	23
1.1 Redes covalentes adaptables (CAN).....	23
1.2 Reacciones químicas basadas en CAN	28
2. Mecanismos químicos para la obtención de vitrímeros	41
2.1 Transesterificación.	42
2.2 Transaminación de ácidos vinílogos.....	42
2.3 Transalquilación.	43
2.4 Transcarbamoilación.	43
2.5 Intercambio de iminas.....	43
2.6 Intercambio de disulfuro.	44
3. Nuevas funcionalidades	45
3.1 Reciclabilidad.	45

3.2 Autorreparación.....	46
3.3 Soldabilidad.....	47
3.4 Memoria de forma.....	48
3.5 Relajación del estrés.....	50
4. Vigilancia Tecnológica.....	51
5. Posibles aplicaciones de los vitrímeros epoxi.....	53
6. Aplicación propuesta.....	55
CONCLUSIONES.....	64
BIBLIOGRAFÍA.....	65
ANEXOS.....	71
Anexo 1. Esquemas de procesos de química click.....	71
Anexo 2. Esquema de los mecanismos de vitrímeros.....	72
Anexo 3. Índice de figuras.....	74
Anexo 4. Índice de Tablas.....	76

INTRODUCCIÓN

1. Justificación.

La primera aparición de un polímero sintético data de 1839 cuando Charles Goodyear modificó el hule calentándolo con azufre para que fuera más resistente a temperaturas más extremas. La aparición de los polímeros sintéticos supuso una gran revolución tanto en el sector industrial como en otros sectores y esa revolución sigue estando presente hoy en día, ya que se siguen investigando y desarrollando nuevos polímeros que generan nuevas aplicaciones o suponen una mejora en otras [1-2].

Los polímeros se dividen en tres grandes clases: termoplásticos, termoestables y elastómeros. La primera clase son los más conocidos por el ser humano ya que, son los más utilizados, debido a que están presentes en muchas aplicaciones gracias a su gran versatilidad, como se verá más adelante. Por otro lado, los polímeros termoestables no son tan conocidos por el público general, pero son muy utilizados en el sector industrial debido a su uso como adhesivo o recubrimiento, pero sobre todo destaca su empleo en materiales compuestos. Por último, los elastómeros se emplean en aplicaciones que requieran elasticidad o una elevada deformación.

La producción de polímeros aumenta cada año, así como la investigación y el desarrollo de estos materiales. Sin embargo, esto podría cambiar en los próximos años debido a un gran problema como es el reciclaje. La enorme producción de dichos plásticos sumado a la mala gestión de sus residuos y que muchos de estos productos no pueden ser reciclados han hecho que el problema se vaya acentuando cada vez más y se convierta en un enorme contratiempo.

Por un lado, se encuentran los termoplásticos que, aunque posean la ventaja de poder ser reciclados la mayoría de ellos, su alta producción sumado a una mala gestión de residuos imposibilita su reutilización y, además, numerosas marcas no quieren trabajar con productos desechados, esto hace que cada año se genere una enorme cantidad de residuos. Por el otro lado, están las dos clases de polímeros restantes que, aunque su producción sea menor que la de los termoplásticos, no se pueden reciclar.

Otro problema que tienen también es el corto periodo de vida útil de la mayoría de los productos en comparación al tiempo que tardan en descomponerse. Un ejemplo puede ser la duración de una botella de agua, cuya vida útil se puede contabilizar en días, mientras su descomposición total puede llegar hasta los 500 años [3].

Para poner en contexto la situación descrita, se presenta la siguiente figura:

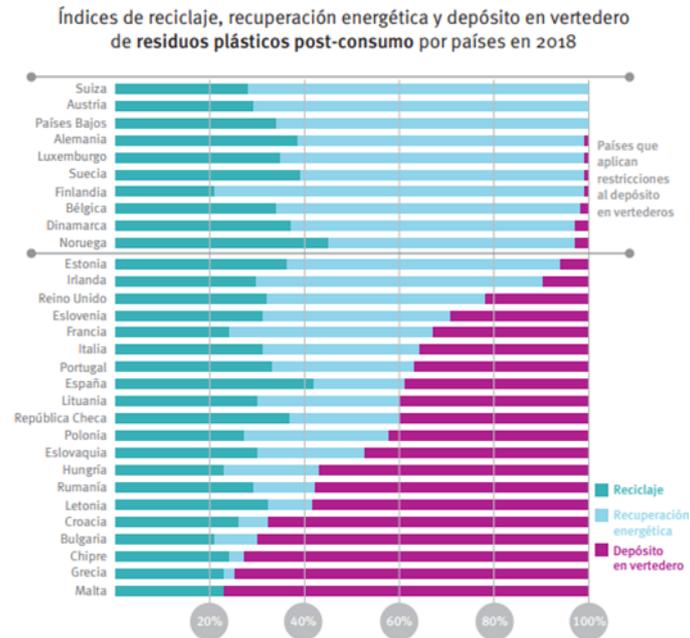


Figura 1. Distribución en porcentaje de la recogida de los residuos plásticos en los diferentes países de Europa [4].

En esta figura aparece el porcentaje de plásticos recogidos en los diferentes países europeos a lo largo del año 2018. Como se puede observar, de media el reciclaje de estos materiales no llega al 25%, mientras que la recuperación energética y el depósito en vertederos son las opciones más elegidas, pero no son deseables, en especial el depósito en vertederos porque como se ha mencionado la degradación de estos productos conlleva muchos años de degradación. Por otro lado, existe también una mala gestión en la recogida de los productos poliméricos ya que, durante el año 2018, en Europa se produjeron cerca de 61,8 millones de toneladas de plásticos y se recogieron 29,1 millones de toneladas, pero se debe añadir que el continente asiático es donde se produce una mayor cantidad de estos productos y una parte acaban en Europa, por lo que la cifra de desechos de estos productos es más preocupante [4].

Por estos motivos, es necesario encontrar soluciones que puedan solventar la problemática del reciclaje. Desde las organizaciones políticas imponiendo sanciones a la mala gestión de los residuos, así como incentivar buenos modelos de gestión. El sector ingenieril por su parte debe poner el foco en solucionar este problema, ya sea desarrollando nuevos sistemas de reciclado, así como desarrollando propuestas innovadoras como la que se incluye en la parte final del presente trabajo.

2. Polímeros.

En este punto se desarrollará de una forma general el concepto de polímero y algunas de sus principales características. Posteriormente, se presentarán los diversos tipos de polímeros tradicionales existentes que servirán como introducción para el desarrollo del presente trabajo.

La palabra polímero proviene del griego “poly” (muchos) y “mero” (partes), se describe como una gran molécula formada por unidades repetidas o unidas mediante enlaces covalentes. Esto permite que se puedan unir diferentes moléculas y que surjan una gran variedad de clases de polímeros [5]. Aunque los polímeros puedan tener en muchos casos estructuras muy complejas, uno de los polímeros más utilizados tiene una estructura muy simple en comparación con otros.



Figura 2. Estructura química del polietileno [6].

Los polímeros se dividen en tres grupos según su origen/fabricación: polímeros naturales (lana, seda, madera, algodón), polímeros semisintéticos (plásticos celulósicos) y polímeros sintéticos. Aunque los polímeros naturales tienen gran valor comercial, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida cotidiana son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas. Los monómeros que forman los polímeros sintéticos se suelen fabricar a partir de materias primas petroquímicas que dificultan su reciclado.

En general, los polímeros no destacan por sus prestaciones mecánicas, pero son muy empleados gracias a dos propiedades que poseen: densidad y precio. En aplicaciones donde predomine la importancia de un bajo peso o un coste bajo por encima de las prestaciones mecánicas, los polímeros serán los materiales más idóneos en la mayoría de los casos. Estas dos propiedades son las más características de este grupo de materiales. Otras propiedades para destacar son:

- Resistencia a la corrosión
- Aislamiento eléctrico
- Elevada capacidad de deformación
- Buenas propiedades adhesivas
- Baja resistencia mecánica
- Baja resistencia térmica
- Buenas propiedades estéticas (color, acabado superficial, formas, etc.).

Otros parámetros que definen a los polímeros son las temperaturas de fusión (T_f) y temperatura de transición vítrea (T_g). La temperatura de fusión se define como la temperatura en la que se produce la transición de fase del estado sólido a estado líquido a presión atmosférica normal. Por su parte, la temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual aparecen cambios sustanciales en la

textura física de un polímero y pasa a ser un material vítreo y relativamente denso a ser un material flexible, blando y de naturaleza elástica [7].

La siguiente tabla servirá como esquema para conocer las principales características que poseen los tres principales tipos de polímeros.

Tabla 1. Esquema de las principales características de los tres tipos de polímeros [Elaboración propia].

Tipos	Estructura general	Comportamiento Térmico	Comportamiento físico	Comparación entre Temperatura (T°)
Termoplásticos (TP)	Cadenas lineales y flexibles	Se ablandan al calentarse y endurecen al enfriarse de forma reversible (reciclaje)	Blandos y dúctiles	$T_g \approx T^{\circ}_{ambiente}$
Termoestables (TE)	Red rígida reticulada tridimensional	Endurecen al calentarse de forma irreversible	Duros, resistentes y frágiles	$T_g \gg T^{\circ}_{ambiente}$
Elastómeros	Cadenas lineales con enlaces reticulares o entrecruzamiento	Comportamiento intermedio entre TP y TE	Comportamiento elástico (grandes deformaciones hasta 1000%)	$T_g \ll T^{\circ}_{ambiente}$

2.1 Termoplásticos.

Los termoplásticos son materiales plásticos que, sometidos a altas temperaturas, son capaces de deformarse o ser flexibles, ya que sus cadenas se deslizan y se separan, además, pueden llegar a fundirse. Este comportamiento conlleva que algunos termoplásticos puedan ser reciclados, lo que supone una gran ventaja respecto a otros polímeros. Por otro lado, si aparece un estado de transición vítreo se pueden endurecer cuando se enfrían lo suficiente [8].

Estos diversos comportamientos provocados por la temperatura son debidos a que en estos materiales termoplásticos pueden coexistir estructuras cristalinas y amorfas obteniendo comportamientos propios de dichas estructuras. Por este motivo, la temperatura de fusión en muchos casos no está bien definida, ya que depende del porcentaje de cada estructura presente en el polímero.

-Estructura amorfa: las cadenas poliméricas adquieren una estructura sin ningún tipo de orden o preferencia. Afecta a las propiedades elásticas del material y también imposibilita su reciclado. Da lugar a la existencia de una temperatura de transición vítreo en el material [9].

-Estructura cristalina: las cadenas de polímero tienen una estructura ordenada y compacta. Este tipo de estructura es la responsable del comportamiento del termoplástico bajo esfuerzos mecánicos y la resistencia a altas temperaturas. Marca la temperatura de fusión del polímero [9].

Las propiedades más comunes que presentan los polímeros termoplásticos son:

- Reciclaje y reutilización.
- Buena resistencia química a temperatura ambiente.
- Aislamiento térmico y eléctrico.
- Buena resistencia a la fluencia.
- Maleabilidad.

En la actualidad, existen muchas clases de polímeros y tienen una gama amplia de usos, formas, propiedades, etc. Por ello, existen diferentes tipos de polímeros termoplásticos, aunque los más relevantes y usados son los que aparecen en el siguiente esquema:



Figura 3. Esquema de las propiedades y usos de los principales termoplásticos [Elaboración propia].

2.2 Termoestables.

Los materiales maleables, de los que se hablarán más adelante, se les clasifica por el momento dentro del grupo de materiales poliméricos termoestables. Estos materiales combinan características de materiales termoestables y termoplásticos (por ser reciclables). Su actual tecnología se encuentra mayormente en fase de desarrollo, pero viendo como es el avance de los polímeros, seguro que en un periodo a corto plazo se convertirán en una nueva clase de polímeros. Por ello, es importante hacer una introducción en el campo de los polímeros, así como profundizar en los materiales termoestables para conocer en qué se basan y qué ventajas presentan respecto a los materiales tradicionales.

Los polímeros termoestables son aquellos polímeros que mediante la acción de la presión y de la temperatura se reblandecen, y se moldean cuando están en su fase fluida una sola vez. Este proceso se debe realizar antes de que la polimerización haya finalizado en su totalidad, ya que son infusibles e insolubles. Este comportamiento es debido a las cadenas de estos materiales que forman una tridimensional, entrelazándose mediante fuertes enlaces covalentes. Debido a la movilidad que presentan las cadenas y los grados de libertad para rotación de los enlaces, hace que el movimiento sea prácticamente nulo, lo que conlleva que la estructura final parezca una única molécula gigante [8].

La principal diferencia entre termoplásticos y termoestables se encuentran después de someterles a una alta temperatura para moldear. El termoplástico se puede volver a someter a un proceso de alta temperatura para volver a moldearlo, mientras que el plástico termoestable no puede repetir este proceso porque se descompondría.

Los plásticos termoestables poseen algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos. Estas propiedades son, entre otras: mejor resistencia al impacto, a los solventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas se encuentra, la dificultad de procesamiento, la necesidad del curado y el carácter quebradizo del material (frágil).

Estas son algunas de las principales propiedades que presentan los plásticos termoestables para aplicaciones en ingeniería:

- Alta estabilidad térmica.
- Alta rigidez.
- Alta estabilidad dimensional.
- Peso ligero.
- Resistencia a la termofluencia y deformación bajo carga.
- Altas propiedades de aislamiento eléctrico y térmico

Dentro de polímeros termoestables, destacan las resinas termoestables que son las que mayor uso reciben dentro de este grupo y se utilizan como adhesivo o recubrimiento. Estas resinas termoestables son las que, bajo la acción de estímulos como puedan ser la influencia de calor, luz o agentes

fotoquímicos y agentes químicos; cambian irreversiblemente de estado pasando de un material fusible y soluble a justo lo contrario, debido a la formación de un retículo tridimensional de carácter covalente. En la etapa de entrecruzamiento o curado, las cadenas de polímero reaccionan entre sí y, al mismo tiempo, con un agente entrecruzado, dando lugar a macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas. La formación del retículo dota al material curado de unas propiedades térmicas, mecánicas y de resistencia química muy elevadas.

El curado de termoestables es un proceso crucial, al igual que complejo, para el uso de estos materiales, por lo que se debe conocer la naturaleza del material en cuestión. El proceso de curado de un polímero termoestables consta de 4 etapas, como se puede ver en la siguiente imagen. El proceso comienza con la formación y crecimiento lineal de las cadenas que se ramifican y, posteriormente, se entrecruzan. Según avanza la reacción también aumenta el peso molecular a una gran velocidad y numerosas cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito [10].

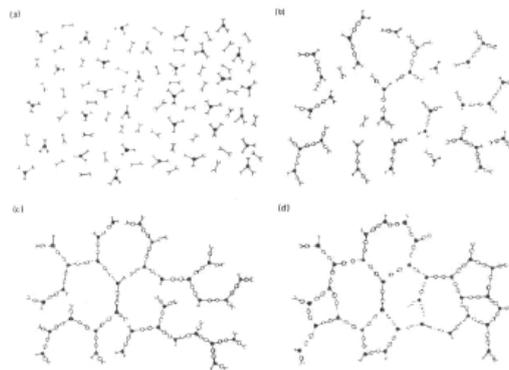


Figura 4. Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable. (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta. (d) Termoestable, curado total [10].

La transformación del polímero, en la que pasa de un estado líquido-viscoso a un estado de gel elástico (que marca el inicio de la aparición del retículo), se denomina punto de gel.

La gelificación es un proceso de una gran importancia puesto que, a partir del punto de gel, el material ya deja de fluir y no puede ser procesado. Dos puntos para tener en cuenta en son: la gelificación, que ocurre en una etapa determinada del proceso reactivo y depende de la funcionalidad reactividad, y el otro punto, que es la estequiometría de las especies activas, ya que la gelificación no inhibe el proceso de curado.

Otro fenómeno que puede tener lugar durante el proceso de curado es la vitrificación de las cadenas que están creciendo o del retículo. Esta transformación, aparece cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas crecientes o del retículo coincide con la de temperatura de curado. A partir de

este punto, el curado es muy lento. La vitrificación es un fenómeno reversible, por lo que el curado puede completarse mediante calentamiento, desvitrificándose el termoestable parcialmente curado.

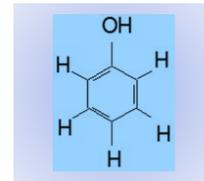
A continuación, se describirán ampliamente los diferentes tipos de resinas más importantes que existen y que se han mencionado anteriormente.

Resinas Fenólicas

Existen 2 tipos de resinas fenólicas: los resols y el novolac.

- Los resols se obtienen cuando en el proceso de polimerización se utiliza un catalizador básico. Se caracteriza porque en el producto resultante aparecen uniones cruzadas entre las cadenas que permiten tener redes tridimensionales termoestables.
- El novolac se obtiene mediante el uso de catalizadores ácidos en el proceso de polimerización. En este caso, las cadenas no tienen uniones cruzadas por lo que el producto es permanentemente soluble y fundible.

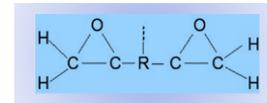
Las propiedades más interesantes de los termoestables fenólicos son su dureza, su rigidez y su resistencia a los ácidos. También tienen excelentes propiedades aislantes y se pueden usar continuamente hasta temperaturas de 150°C. Estas resinas son las más baratas y las más fáciles de moldear de las que veremos en este punto.



Resinas Epoxi

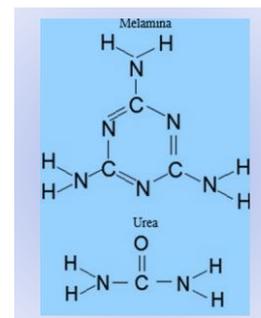
Casi todas las resinas epóxicas comerciales se producen a partir del bisfenol (obtenido a partir del fenol y la acetona), y la epoclorhidrina (producida a partir del alcohol alílico).

Sus propiedades más importantes son: su alta resistencia a temperaturas que pueden llegar hasta los 500°C, elevada adherencia a superficies metálicas y excelente resistencia a productos químicos.



Resinas Melaminas

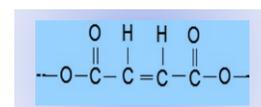
Su aspecto es en forma de polvo blanco o incoloros además es inodora e insípida. Resisten las altas temperaturas, son estables a la luz y al calor, tienen gran facilidad de coloración y transparencia, excelentes propiedades dieléctricas. Sus cualidades mecánicas mejoran notablemente añadiendo otros aditivos. También poseen buena resistencia química frente a los ácidos y bases débiles y resisten los disolventes orgánicos ordinarios.



Resinas de Poliéster

Los poliésteres forman cadenas de moléculas de ácido y alcohol mediante una reacción de condensación, dando como subproducto agua.

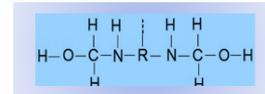
Suelen ser viscosas y tienen un color pálido entre blanco y gris. Al ser termoestable, son muy maleables, pero solo una vez ya que, al calentarse se endurecen y permanecen en un estado intratable. Esta característica hace que se utilicen en materiales compuestos con refuerzo de fibra de vidrio.



Resinas de Poliuretano

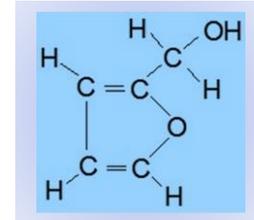
Dependen del grado de enlaces cruzados, ya que se pueden comportar como los tres tipos de clase de polímero que se ha visto en el primer punto, termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Son fuertes y resistentes, poseen altas propiedades aislantes sobre la electricidad y humedad. Además, tienen una buena estabilidad dimensional.



Resinas furanos (Urea)

Es insípida, incolora, dura, tenaz y puede ser transparente o de un color blanco translúcido. Posee gran capacidad para ser teñida o coloreada, presenta estabilidad a la luz y al calor, buenas propiedades difusoras a la luz y es infusible. También tiene excelentes cualidades de moldeo, medianas propiedades mecánicas que se pueden mejorar adicionando otros agregados. Resiste a la mayoría de los disolventes ordinarios.



Siliconas

Las resinas de silicona son convertibles por calor y se usan solas o en combinación con otros aglutinantes en aplicaciones de recubrimientos. La propiedad más destacable es la resistencia a la degradación cuando se expone a altas temperaturas. Además, tienen buenas propiedades eléctricas y durabilidad en exteriores.

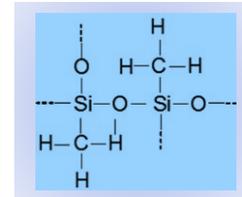


Figura 5. Resumen esquemático de las principales características de las resinas termoestables y representación de su estructura química [Elaboración propia].

En la siguiente tabla aparecen las resinas termoestables anteriormente descritas junto a sus valores para diferentes tipos de propiedades mecánicas.

Tabla 2. Propiedades y aplicaciones de resinas termoestables [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 11 y 12].

Resina	Límite elástico (MPa)	Máximo alargamiento (%)	Máximo módulo de Young (GPa)	Aplicaciones
Fenólica	27,6-49,7	1,5-2	2,76-4,83	Adhesivos, revestimientos, laminados.
Melaminas	30,3-35,8	2,99-3,21	6,73-7,07	Adhesivos, almacenamiento de alimentos, moldeados eléctricos. También en la industria textil
Poliéster	33-40	2-2,6	2,07-4,5	Moldeados eléctricos, laminados decorativos, matrices para refuerzo con fibra de vidrio.
epoxi	36-71,7	3-6	2,35-2,47	Adhesivos, moldeados eléctricos, matriz para laminados aeronáuticos.
Poliuretanos	55,2-60,6	3-6	4,09-4,3	Fibras, revestimientos, espumas, aislantes.
Furanos (urea)	33-35	0,5-1	6,9-10,3	Aglomerantes para moldeo en arena y barnices.
Siliconas	25-28	0-0,5	7-8,3	Adhesivos, juntas y cierres estancos.

2.3 Elastómeros.

Los elastómeros son materiales que están formados por monómeros y que están unidos mediante enlaces químicos, esto les confiere una estructura lineal ligeramente reticulada [8]. Son compuestos que incluyen en su composición no metales y que muestran un comportamiento elástico. Estos elementos no metálicos son normalmente: carbono, hidrógeno, oxígeno o silicio.

La principal propiedad de los elastómeros es su alta elongación o capacidad de deformación y flexibilidad de la que disponen frente a cargas antes de fracturarse o romperse. Otras propiedades generales que se dan a los elastómeros son:

- No se pueden derretir, antes pasan a estado gaseoso
- Se hinchan ante la presencia de ciertos solventes
- Generalmente insolubles
- Son flexibles y elásticos
- Menos resistencia al fenómeno de fluencia que los termoplásticos

Una de las distinciones que se hacen dentro de este tipo de material es entre: materiales elastómeros termoestables o materiales elastómeros termoplásticos en función de su comportamiento a alta temperatura. Los termoestables, al calentarlos, no se funden o se deforman, mientras que en los termoplásticos sucede lo contrario, como se ha mencionado con anterioridad en las definiciones de los termoestables y termoplásticos.

Las principales familias de elastómeros son:

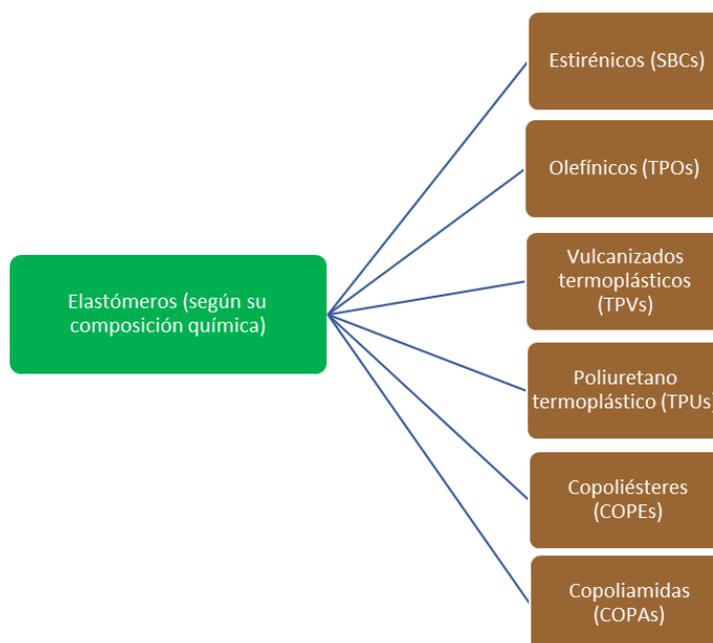


Figura 6. Esquema de las clases de elastómeros en función de composición química [Elaboración propia].

3. Materiales Compuestos de matriz termoestable.

Los materiales compuestos merecen un punto propio, ya que es una de las principales aplicaciones para las que se emplean actualmente los polímeros termoestables, en concreto, las resinas.

La primera aparición de un material compuesto sucedió durante la segunda guerra mundial [13]. Este acontecimiento supuso el mayor despliegue de armamento que ha tenido lugar y, sirvió como avance en el desarrollo de la aviación. Este campo fue el primero en introducir materiales compuestos, ya que se observó la gran reducción de peso que provocaban, sobre todo, los materiales reforzados con fibra de carbono; lo cual conllevaba un menor gasto de combustible .

Los materiales compuestos se definen como aquellos materiales formados por la combinación de dos o más materiales a escala macroscópica con interfaces de separación entre ellos y separables por medios físicos. Esto provoca que se consigan propiedades que no se podrían alcanzar con los constituyentes actuando de manera separada [14]. Los materiales termoestables se emplean como matriz en los materiales compuestos. Esto se debe a que aportan al nuevo material: estabilidad dimensional, dar soporte a las fibras, protección y la existencia de transferencias de cargas. Mientras que el refuerzo, ya sea en forma de fibras o partículas, es el encargado, en este caso, de mejorar las propiedades mecánicas del material. Se podría decir que la matriz aporta las propiedades físicas y químicas del nuevo material, mientras que el refuerzo se encarga de la parte mecánica.

Los materiales compuestos de matriz termoestables más conocidos y de los más demandados son: materiales de matriz de resina de poliéster con refuerzo de fibra de vidrio y resina epoxi con refuerzo de fibra de carbono. Estos materiales compuestos se caracterizan por su buena resistencia y rigidez específica. Esto se debe a la baja densidad que presentan las matrices termoestables. Por otra parte, controlando el contenido de cada componente pueden verse modificadas sus propiedades, permitiendo que estos materiales puedan ser “personalizados”.

En la actualidad, los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio son los más utilizados respecto a los materiales reforzados con fibra de carbono [15]. Esto se debe a que los componentes y su producción tienen valores de coste muchos más bajos, como se observa en la figura 7. La siguiente figura, se ha creado a través del software CES-EduPack. Se ha utilizado la base de datos de este software para elaborar la siguiente imagen donde aparecen todos los registros de materiales compuestos de resina poliéster reforzada con fibra de vidrio en color rojo y, en color verde aparecen los materiales compuestos de resina epoxi con fibra de carbono. Esta figura sirve para observar de forma generalizada que los materiales reforzados con fibra de carbono tienen, normalmente, mayores propiedades mecánicas, pero también un mayor coste por unidad de volumen .

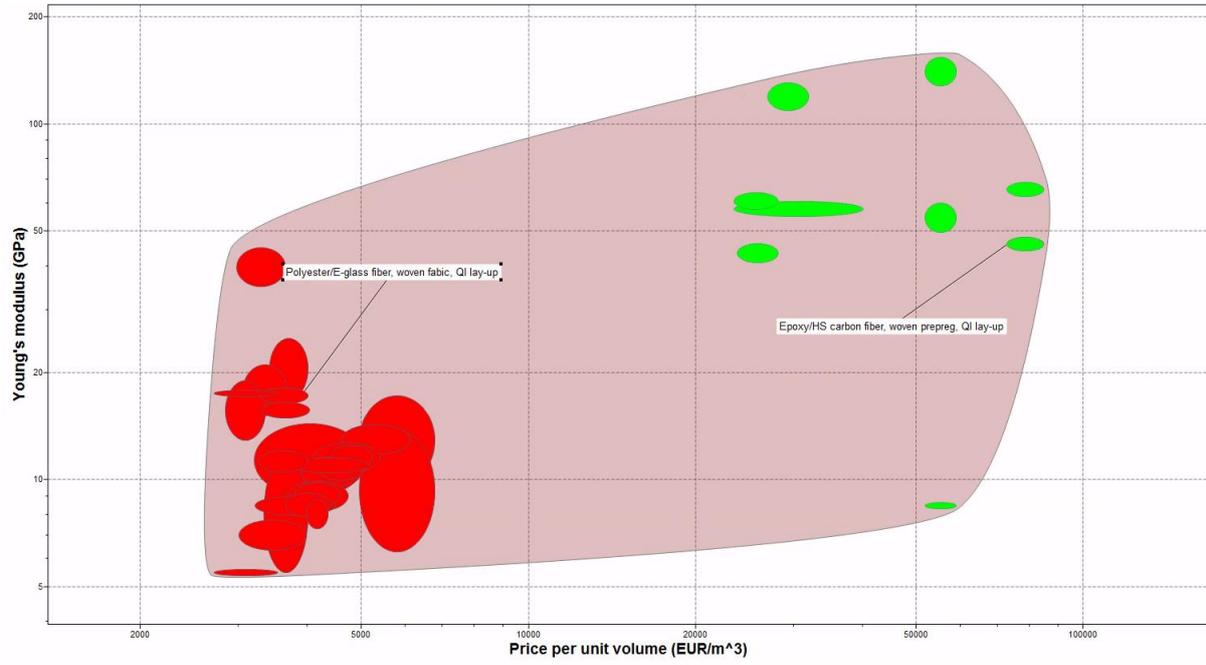


Figura 7. Representación gráfica: Precio (€/kg) vs Módulo de Young (GPa) [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 10]. En rojo aparece el material compuesto de poliéster reforzado con fibra de vidrio y en verde la resina epoxi reforzada con fibra de carbono.

El material reforzado con fibra de vidrio es más barato, pero tienen peores propiedades que el que está reforzado con fibra de carbono, y está destinado a aplicaciones estructurales que necesitan menos esfuerzos. Por el contrario, el reforzado con fibra de carbono tiene aplicaciones estructurales en sectores como el de la automoción o aeronáutica.

El desarrollo y la investigación sobre los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono, en general, se llevaban a cabo en el ámbito de la industria militar o aeroespacial. Sin embargo, ya se pueden encontrar en otros sectores como automoción, aeronáutica, aplicaciones deportivas o generadores eólicos; en los que no suponen tanto inconveniente para el tema del gasto.

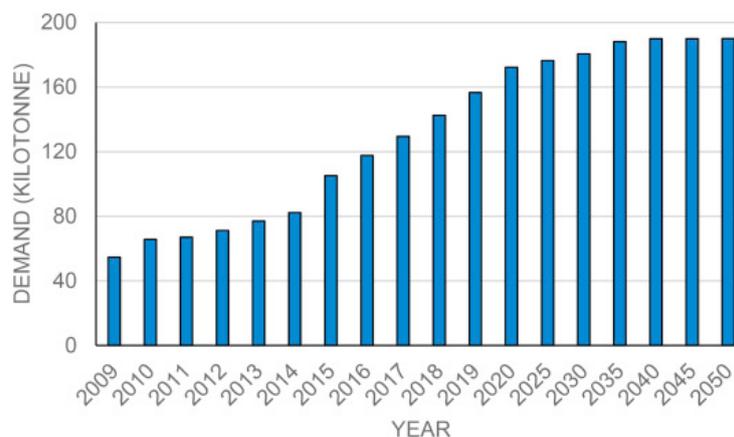


Figura 8. Demanda mundial de CFRP en kilo toneladas por año [15].

En esta figura, se muestra la producción de CFRP (material compuesto de resina epoxi reforzado con fibras de carbono). Se puede observar cómo va aumentando su demanda año a año y que se debe, como se ha explicado, a su entrada en otros sectores distintos de la industria militar o aeroespacial. Un ejemplo de este aumento de la demanda de material compuesto CFRP aparece en la figura 16, en la que se comprueba la evolución del porcentaje de material compuesto empleado en sus modelos (incluye material compuesto reforzado con fibra de vidrio).

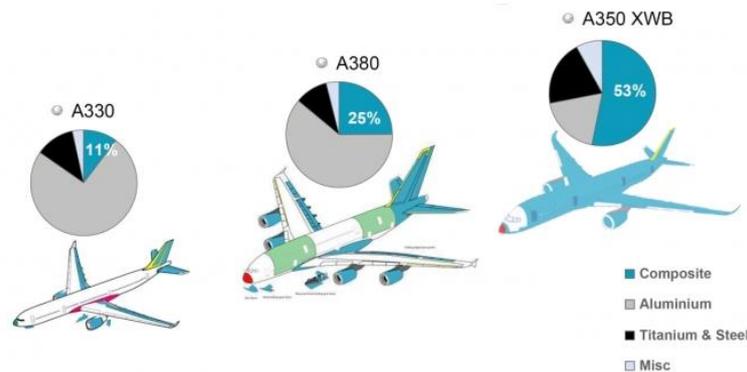


Figura 9. Evolución del porcentaje de materiales compuestos empleados en diferentes modelos de aviones de Airbus [16].

Sin embargo, el desarrollo y producción de materiales compuestos se pueden ver frenados debido al problema del reciclaje ya que, la mayor parte de estos materiales no se pueden reciclar, lo cual genera una problemática con la política de residuos y pueden verse sustituidos por otros materiales. Por este motivo, se deben buscar soluciones a este problema para que se pueda seguir avanzando en el campo de materiales compuestos de matriz termoestable, que tan buenos resultados han obtenido.

4. Reciclaje de materiales compuestos de matriz termoestable.

En este punto se verán las diferentes técnicas que existen en la actualidad para el reciclaje de materiales compuestos, ya que, es de las únicas aplicaciones en las que se emplean materiales termoestables, que puedan ser reciclados. Sin embargo, estas técnicas no son eficaces para la recuperación o reciclaje de las resinas termoestables. Esto se debe a que dichos métodos van enfocados a la recuperación de la fibra, que es la parte más valiosa del material compuesto. Por estos motivos, se necesitan mejoras o desarrollo de nuevos métodos de reciclaje más eficaces para estos materiales.

El reciclaje de materiales termoestables es imposible en la mayoría de los casos ya que, como se ha mencionado anteriormente, no se pueden reciclar. Por otro lado, los materiales compuestos disponen de métodos para ser reciclados. Estos métodos tienen como objetivo principal la recuperación de la fibra manteniéndola lo más intacta posible, ya que es la parte que mayor rentabilidad tiene. Dentro de las fibras que se utilizan en materiales compuestos de matriz termoestables destacan, principalmente,

las fibras de vidrio y de carbono, siendo éstas últimas las más valiosas y apreciadas. La fibra de carbono puede rondar los 45€/kg de media, mientras que la fibra de vidrio ronda los 2€/kg. Por otro lado, las resinas epoxi cuestan 4,4€/kg, mientras que las de poliéster tienen un coste de 2€/kg [11].

La cuestión de cómo desechar las piezas de compuestos termoendurecibles al final de su vida útil es cada vez más importante. Las rutas tradicionales de fin de vida, como los vertederos y la incineración, se están restringiendo cada vez más desde la Directiva marco de la Unión Europea, y las empresas de materiales compuestos y sus clientes buscan soluciones más sostenibles.

Un ejemplo en particular lo podemos encontrar en el reciclado de los vehículos en Europa. La Directiva de vehículos al final de su vida útil (VLE) (2000/53/CE) 2015 sugería que, a partir del año 2015, el 85% del peso total de todos los vehículos al final de su vida útil debían reutilizarse o reciclarse, el 10% podían utilizarse para recuperación energética y solo un 5% como máximo podrían desecharse en vertederos. Esto supuso un frenazo en la incorporación de materiales compuestos en la industria del automóvil [17].

Los residuos de materiales compuestos, antes de ser tratados por alguno de los siguientes métodos, han sido sometidos a un proceso previo de limpieza, clasificación y reducción de tamaño.

4.1 Reciclaje Mecánico.

Este método consiste en triturar materiales más finamente después de la última etapa previa (reducción de tamaño). En general, se pueden recuperar y separar diferentes tamaños de materiales reciclados tamizándolos en polvos de resina y fibras de diversas longitudes que todavía están incrustadas en la resina. Uno de los problemas que surgen cuando se intenta hacer uso de materiales reciclados, independientemente de las técnicas empleadas, es que las fibras no tienen las mismas propiedades que las fibras vírgenes y en muchas aplicaciones donde se emplean materiales compuestos no se pueden reincorporar, por lo que, es necesario desarrollar nuevas aplicaciones para estas fibras recuperadas [18].

Este tipo de método de reciclaje se utiliza mayormente para materiales reforzados con fibras de vidrio, aunque también se puede realizar para los reforzados con fibra de carbono en los que no se espera obtener una gran rentabilidad. Esto es debido a que es un proceso destinado para materiales dañados o muy contaminados en los que las fibras no pueden ser reutilizadas, haciendo que disminuya la rentabilidad del proceso. El uso de materiales compuestos molidos puede tener dos propósitos: relleno o refuerzo.

Un ejemplo de nuevas aplicaciones fue el ideado por los investigadores alemanes del instituto Fraunhofer [19]. Esta nueva aplicación consiste en el reciclado de las palas de aerogeneradores. Las palas son fabricadas con resina epoxi reforzada con fibra de vidrio o madera de balsa. El método consiste en utilizar una lanza de chorro de agua, que es más rápido que el sistema tradicional de sierra de cinta, para que posteriormente pase por un molino de impacto para separar las piezas en componentes individuales. Sus posteriores usos pueden ir desde material de aislamiento hasta una nueva espuma de madera de balsa.

4.2 Procesos Térmicos.

4.2.1 Combustión con energía y aprovechamiento de materiales.

Los polímeros termoendurecibles, como todos los materiales orgánicos, tienen un poder calorífico y pueden quemarse para obtener energía. Los compuestos que contienen urea son los que tienen un valor calorífico más bajo, 15.700 kJ/kg. Por otro lado, otras resinas como: resinas de poliéster, éster vinílico, fenólicas, urea formaldehído y epoxi, tienen todas ellas un poder calorífico de aproximadamente 30.000 kJ/kg.

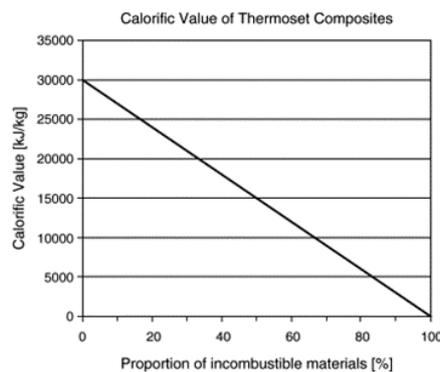


Figura 10. Valor calorífico de los compuestos termoestables [18].

Este proceso se puede utilizar para obtener combustible para hornos de cemento [18]. Esta es una solución relativamente simple y barata, con una tasa de recuperación del 100% (no se producen cenizas como en la ruta de incineración), pero los desechos compuestos deben reducirse a un tamaño de partícula y deben formularse para que sean adecuados para su uso en el horno de cemento. El 67% es la recuperación del material (la parte mineral del compuesto se integra en el Clinker) y el 33% restante es recuperación energética (la resina se utiliza como combustible sustituto, lo que permite ahorrar en el uso de otros combustibles).

4.2.2 Lecho Fluidizado.

El proceso comienza con la introducción de un material de 25 mm de tamaño en un lecho de arena de sílice. Con la ayuda de una corriente de aire caliente, la arena se fluidifica. Las velocidades de fluidización comunes son de 0,4 a 1,0 m/s con temperaturas en el rango de 450 a 550°C. En el lecho fluidizado, el polímero se volatiliza y, es en el momento en el que el refuerzo se libera y la resina queda suspendida en el vapor. La fibra resultante (vidrio y carbono) es esponjosa y tienen una longitud de entre 6 a 10 mm. Un ejemplo es un compuesto de poliéster con fibra de vidrio que se procesa a 450°C. A esta temperatura el polímero se volatiliza y se liberan las fibras en corrientes de gas. Por otro lado, las resinas epoxi requieren temperaturas más altas de hasta 550 °C para una rápida volatilización del polímero [18].

Las fibras se separan tras la corriente de gas, que más tarde pueden pasar a una cámara de combustión secundaria de alta temperatura donde el polímero está completamente oxidado. Posteriormente, se puede recuperar energía de los productos poliméricos por combustión.

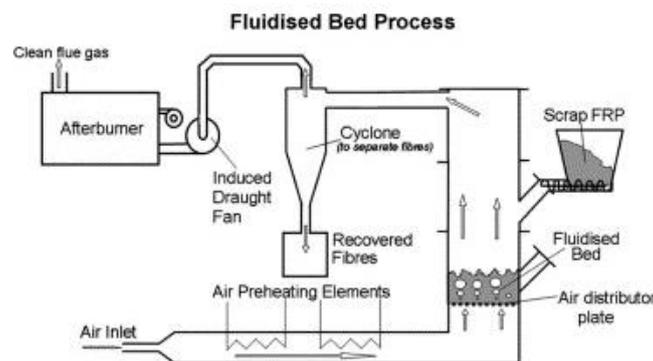


Figura 11. Proceso de reciclaje de lecho fluidizado [18].

La ventaja que posee este proceso es la tolerancia con materiales mezclados y contaminados. Pueden procesarse mezclas de materiales compuestos de cualquier tipo de polímero y el proceso es tolerante con superficies pintadas o con la presencia de núcleos de espuma en materiales compuestos de construcción tipo sándwich.

Las propiedades mecánicas de la fibra de vidrio reciclada, como su resistencia a tracción, se ven reducidas un 50%, pero conservan la misma rigidez a 450°C. A temperaturas más altas, hay una reducción significativamente mayor en la resistencia mecánica, lo que resulta en una reducción del 90% en la resistencia a 650°C. Estas reducciones de resistencia coinciden con la degradación que sufre la fibra de vidrio a elevada temperatura, por lo que es una desventaja, ya que el lecho fluidizado no puede llegar a temperaturas elevadas [18].

4.2.3 Pirólisis.

La pirólisis es el proceso de reciclaje térmico que consiste en la descomposición térmica de polímeros o despolimerización a altas temperaturas en un rango entre 300-800°C en ausencia de oxígeno, lo que permite la recuperación de fibras largas. Se puede aplicar a temperaturas más altas de 1000°C, pero los productos de fibra resultantes se degradarían más seriamente, como sucede con el proceso de lecho fluidizado. Por este motivo, se emplean más para materiales reforzados con fibra de carbono. El control del tiempo que permanece el material en el reactor y la temperatura que puede llegar a alcanzar es importante para la despolimerización y la limpieza completas de las fibras recuperadas [18].

En los procesos anteriores, las resinas poliméricas se oxidan con CO₂ y vapor de agua liberando energía, en cambio en este proceso, se descomponen las resinas en forma de carbón líquido, gaseoso y sólido de menor peso molecular .

Un problema que tiene la utilización de este método es el producto de pirólisis debido a las múltiples formas en las que se obtiene. El producto sólido es normalmente una mezcla de fibra de vidrio o fibra de carbono, materiales de relleno y carbono sólido. El producto líquido condensado es normalmente una mezcla de compuestos orgánicos complejos que alcanzan un poder calorífico relativamente alto. Los productos gaseosos suelen ser una mezcla de CO, CO₂ e hidrocarburos con valor calorífico relativamente más bajo (15-20 MJ/ kg), y se pueden usar como fuente de calor para sostener el proceso de pirólisis [20].

La distribución de los 3 tipos de productos de pirólisis varía ampliamente según el tipo de chatarra compuesta y la temperatura de pirólisis, como vemos en la siguiente figura:

Tabla 3. Fracciones de los diferentes productos de pirólisis obtenidos a diversas temperaturas [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 20].

Temperatura (° C)	300	400	500	600	700
Fracción sólida (%)	82,6 ± 1,7	75,2 ± 0,4	74,9 ± 0,4	73,9 ± 0,7	72,6 ± 0,4
Fracción líquida (%)	9,7 ± 1,6	14,5 ± 0,8	14,2 ± 0,6	14,9 ± 0,7	13,7 ± 0,2
Fracción gas (%)	6,1 ± 1	10,5 ± 0,9	10,5 ± 0,9	11,5 ± 1,5	12,8 ± 0,3

Esta tabla indica las diferentes fracciones de productos obtenidas del estudio de un compuesto de láminas de poliéster de fibra de vidrio (SMC) [20]. Como se observa, a medida que se aumenta la temperatura hay una menor fracción sólida y aumenta en los otros dos productos. Es decir, a medida que aumenta la temperatura se obtiene un menor porcentaje de residuo sólido, aunque sigue siendo el residuo más predominante.

En la siguiente tabla (4) se puede comprobar el diferente rendimiento que experimentan las resinas cuando la temperatura es media-alta.

Tabla 4. Productos de pirólisis de diversos materiales compuestos [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 18].

Compuesto	Temperatura (°C)	Rendimiento sólido (%)	Rendimiento de aceite/ cera (%)	Rendimiento de gas (%)
Resina de poliéster con carbonato cálcico, cargas trihidratadas de alúmina y fibra de vidrio	500	45,8	45,7	8,5
Resina fenólica (24%) con carga de carbonato cálcico y fibra de vidrio	500	90,2	8,8	1
Resina epoxi con fibra de carbono	500	67,4	31,3	1,2
Resina de poliéster con (70-80%) con fibra de vidrio	550	30	59,4	10,6
Polipropileno (60%) con fibra de vidrio	550	44,8	46,8	8,4
Tereftalato de polietileno (PET) (60%) con fibra de vidrio	550	74,4	13	12,6
Resina de viniléster (30%) con fibra de vidrio	550	83,4	15	1,6

4.3 Procesos Químicos.

Los procesos químicos son los que mejores resultados obtienen a la hora de recuperar la fibra. El reciclaje químico utiliza un proceso de despolimerización química o eliminación de la matriz mediante el uso de reactivos para la disolución química, que da como resultado la liberación de las fibras. El proceso de reciclaje químico puede generar tanto fibras limpias o rellenos, como la matriz despolimerizada en forma de monómeros o productos petroquímicos. El proceso se denomina comúnmente solvólisis y, según el disolvente que se use, puede clasificarse, además, en: hidrólisis (con agua), glucólisis (glicoles) y digestión ácida (ácido) [18].

Cuando se usa alcohol o agua, normalmente, se utilizan a altas temperaturas y elevadas presiones, lo que se puede traducir en condiciones subcríticas o supercríticas para obtener una disolución más rápida y una mayor eficiencia.

La pérdida de resistencia a tracción que tienen las fibras recicladas por solvólisis está entorno a <10%, aunque depende del tipo de fibra y el disolvente empleado.

El procesamiento químico generalmente se clasifica en: supercrítico, subcrítico y casi crítico.

- **Condiciones críticas: altas temperaturas (>200°C) y altas presiones (> 221 bar)**

Los fluidos supercríticos (SCF) muestran propiedades intermedias entre las fases líquida y gaseosa. Tienen viscosidades bajas, coeficientes de transporte de masa elevados, difusividades elevadas y un poder disolvente que depende de la presión. Esto ofrece la capacidad de controlar las propiedades del solvente y las velocidades de reacción y selectividades mediante manipulaciones de presión.

El agua supercrítica (SCW) (temperatura > 374°C y presión > 221 bar) se ha aplicado principalmente al material con refuerzo de fibra de carbono con el fin de recuperar fibras de carbono de buena calidad. Sin embargo, las intensas condiciones de hidrólisis requieren reactores específicos y costosos. Otros solventes alternativos con temperatura y presión críticas más bajas, como pueden ser: etanol, metanol, propanol o acetona; en realidad requieren temperaturas tan altas como el agua pura para lograr una eliminación suficiente de resina de las fibras de carbono. No obstante, la presión necesaria es mucho menor en comparación con la del agua. Además, parece que los niveles eficientes de temperatura y presión dependen en gran medida del tipo de resina [18].

El uso de agua o alcohol es relativamente limpio, y ambos se pueden separar de la solución disuelta mediante evaporación (para agua) y destilación (para alcohol). El proceso se puede utilizar para diferentes tipos de materiales de refuerzo (carbono y fibras de vidrio). La fibra regenerada conserva la mayoría de sus propiedades mecánicas.

- **Condiciones subcríticas: bajas temperaturas (<200°C) y presiones (< 221 bar)**

Este tipo de solvólisis se llevan a cabo tanto en medios ácidos y no alcalinos, como en condiciones críticas. Los catalizadores y aditivos son necesarios para degradar la resina ya que, la temperatura es muy baja, y también puede ser necesario su agitación [18].

Algunas soluciones ácidas son muy fuertes y pueden ser muy peligrosas en términos de seguridad (salud y medio ambiente). La única ventaja de este método es que ofrece un mejor control de las reacciones que se producen y, como la temperatura es baja, no parece que se produzcan reacciones secundarias. Esto permite una mayor recuperación de monómeros epoxi, pero no necesariamente moléculas de agente de curado.

4.4 Reciclaje de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.

La producción de los materiales reforzados con fibra de vidrio es menos costosa que los reforzados con fibra de carbono. Esto supone una desventaja en cuanto al reciclaje ya que, si el coste del reciclaje es mayor que la producción del material virgen, el proceso no es viable. Por lo que los procesos más habituales para el reciclaje de los materiales reforzados con fibra de vidrio son los procesos mecánicos y térmicos, que son menos costosos en comparación con los procesos químicos.

En la siguiente figura (12), se observa la comparativa de los datos obtenidos de la resistencia a tracción para fibras vírgenes y recicladas y según los diferentes métodos empleados. Las mejores propiedades mecánicas son para el método químico, como era de prever. Por otra parte, se observa unos mayores datos para el proceso mecánico que para el proceso térmico. Esto se debe a que en los ensayos realizados para este artículo [21], el proceso térmico se cometió a una temperatura mayor de 500°C, temperatura a la cuál las propiedades mecánicas de la fibra de vidrio caen drásticamente.

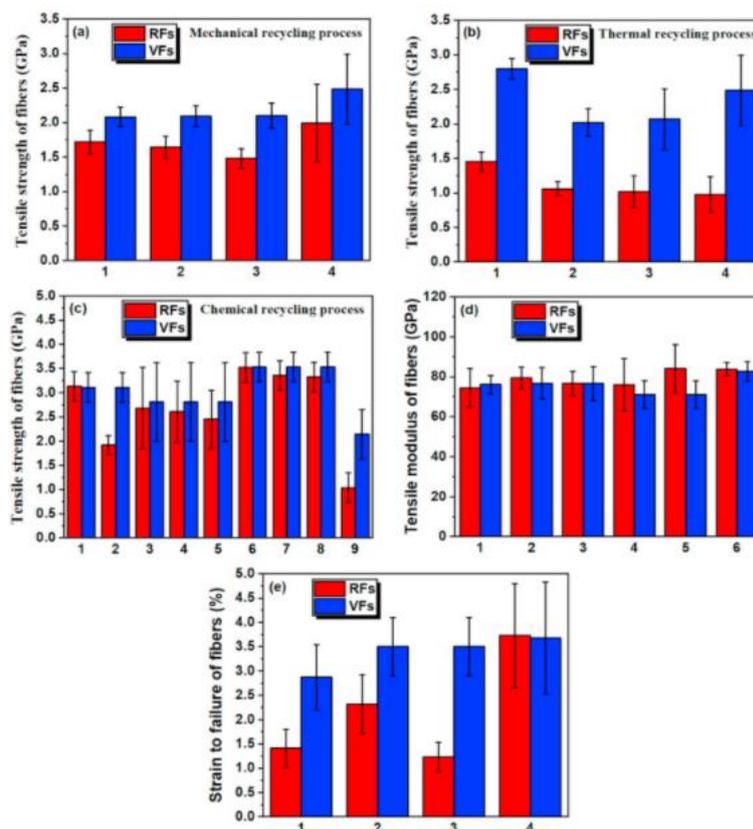


Figura 12. Comparación de propiedades mecánicas entre fibra de vidrio virgen, que aparecen en color azul, y reciclada como resultado de los diferentes métodos de reciclaje empleados y que aparece en color rojo. a) Resistencia a tracción usando método mecánico. b) Resistencia a tracción usando método térmico. c) Resistencia a tracción usando método químico. d) Comparación del módulo de resistencia a tracción entre fibras de vidrio vírgenes y recicladas. e) Comparación de la resistencia de deformación por fallo [21].

4.5 Reciclaje de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono.

La fibra de carbono es una de las fibras más valiosas que se utilizan como refuerzo. Por ello, todos los sistemas que se han estudiado están destinados a su recuperación, aunque puedan utilizarse también para la recuperación de la fibra de vidrio.

Por otra parte, el coste energético para producir el material virgen es muy elevado en comparación con la fibra de vidrio y los procesos de reciclaje, por lo que para este parámetro también resulta rentable su reciclaje.

Tabla 5. Coste energético aproximado para los diferentes procesos de reciclaje [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 21].

Fibra de carbono	
Proceso	Coste energético (MJ/Kg)
Mecánico	0,27 - 2,03
Térmico	3-30
Químico	63-91
Material virgen	183 - 286

A continuación, se muestra una figura que compara los datos extraídos de los ensayos realizados a fibras recicladas y vírgenes de carbono.

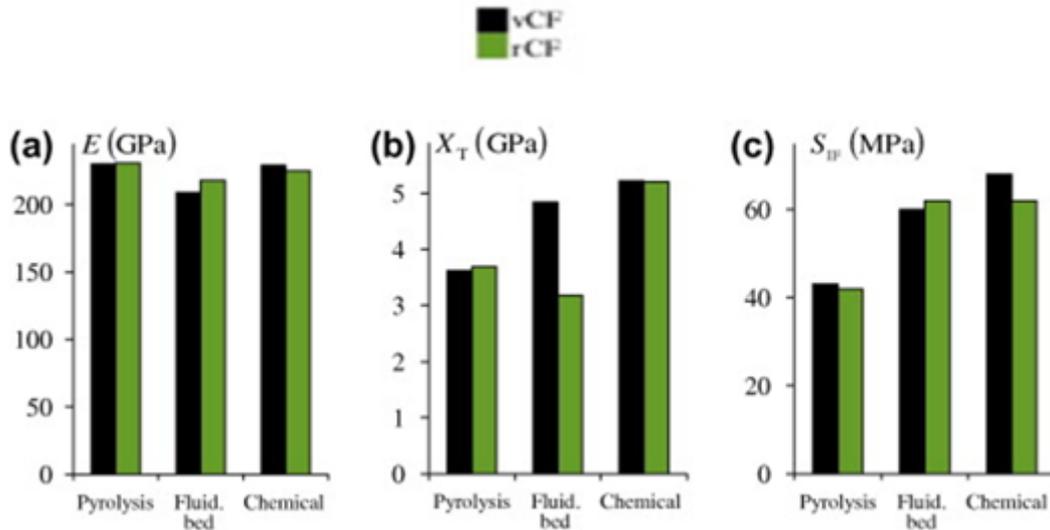


Figura 13 Propiedades mecánicas de fibras de carbono recicladas y vírgenes. En color negro las fibras vírgenes y en color verde las fibras recicladas (a) Módulo de Young. (b) Fuerza. (c) Resistencia al corte interfacial con resina epoxi [22].

ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE Y VIGILANCIA TECNOLÓGICA

1. Nueva generación de polímeros termoestables maleables.

La presencia de reticulaciones covalentes en los materiales termoestable provoca que sean, en gran parte, elásticos en su respuesta a deformaciones. Además, esta estructura reticulada hace que la forma y la naturaleza del polímero sea permanente y, mayormente, no fundible e incapaz de lograr un flujo significativo. Si bien este comportamiento es muy buscado, ya que reporta buena resistencia mecánica y alto módulo, tiene serias desventajas, como puede ser la falta de reciclabilidad, las posibles tensiones que se desarrollan durante la polimerización inicial y una incapacidad general del material polimérico así formado para cambiar su forma o estructura. Por lo que, la misma estructura reticulada, que es el origen de las propiedades deseables de la red termomecánica, conduce posteriormente a la más severa de las limitaciones del material.

El estudio de materiales poliméricos termoendurecibles reciclables y curables tiene una gran demanda, ya que estos materiales permitirían superar no solo las dificultades relacionadas con el diagnóstico de daños, sino también incluir intervenciones adecuadas para restaurar y reciclar la funcionalidad del material.

Los termoestables maleables representan un grupo novedoso de polímeros reticulados que están surgiendo rápidamente y que consisten en enlaces covalentes dinámicos, cuya alterabilidad permite la formación de redes poliméricas reversibles. Esta reversibilidad se activa mediante estímulos externos. Tienen excelentes propiedades mecánicas y estabilidades térmicas y químicas como los termoestables tradicionales, pero son reprocesables y reciclables como los termoplásticos.

La combinación de una estructura polimérica reticulada covalentemente, junto con la capacidad de una reversión activable en dicha estructura, ha sido denominada Red Adaptable Covalente (CAN) y se clasifican dentro de las reacciones de reticulación química.

1.1 Redes covalentes adaptables (CAN).

Las redes covalentes adaptables, CAN (Covalent Adaptable Networks), o también denominadas redes dinámicas covalentes, DCN (Dynamic Covalent Networks), son redes de polímeros en las que los segmentos de cadenas de reticulación dentro del polímero pueden sufrir reacciones de reordenamiento reversibles. Estos reordenamientos moleculares son los que proporcionan un mecanismo para lograr el flujo macroscópico y la relajación de la tensión. Además, la activación de las estructuras reversibles puede darse por un estímulo externo o ambiental, lo que permite que estos materiales sean materiales inteligentes y sensibles.

Estas CAN tienen todos los beneficios mecánicos de un termoestable tradicional, mientras que sus estructuras de enlace químico únicas les permiten responder selectivamente a los estímulos aplicados para alterar su estructura, propiedades e incluso su forma. Esto provoca que los materiales termoestables puedan adoptar un comportamiento similar a los termoplásticos.

Por otro lado, los enlaces dinámicos tienen la capacidad de romperse / reformarse y reorganizarse de forma autónoma o con un estímulo adecuado, lo que otorga a los polímeros propiedades sin precedentes, como memoria de forma, curado, reciclabilidad, soldabilidad, maleabilidad, relajación del estrés y reprocesabilidad [23].

Los estímulos que dan lugar a la reversibilidad de estas redes son principalmente: térmicos y fotoquímicos. Aunque también hay investigaciones para encontrar otros tipos de estímulos como puedan ser los estímulos mecánicos [24].

a) Estímulos térmicos

Los enlaces sensibles a la temperatura se rompen con el calentamiento. Además, el sistema gana movilidad mientras se calienta, lo que permite un el flujo del material. Los enlaces rotos pueden reformarse mientras se enfría el sistema y se logra el curado. Un ejemplo son las reacciones de Diels-Alder (DA) y retro Diels Alder (rDA) o la cicloadición.

b) Estímulos fotoquímicos

En este caso, las reticulaciones se forman en el polímero. Después de la formación de la grieta, se produce la escisión del enlace mecanoquímico. Las reticulaciones se forman de nuevo bajo la luz ultravioleta que constituye el proceso de curado.

La principal limitación es la distancia real de las unidades de reticulación involucradas. Se puede lograr un mejor flujo incorporando grupos terminales reactivos colgantes, que llevan la actividad fotoquímica para la formación de enlaces reversibles.

c) Estímulos ambientales

Las reacciones de reticulación a temperatura ambiente pueden proporcionar métodos sencillos y económicos para obtener el curado en termoestables altamente reticulados.

Por otro lado, las redes covalentes adaptables se dividen en dos grupos según sea su mecanismo de intercambio: disociativas o asociativas.

1.1.1 CAN disociativas.

Las CAN disociativas hacen uso de un mecanismo de intercambio de enlaces cruzados disociativos. El enlace químico se rompe en un lugar y se reforma en otro lugar distinto. Sin embargo, tal reacción de intercambio conduce a una caída repentina de la viscosidad cuando los enlaces químicos se rompen. Como resultado, la red no puede mantener su integridad dimensional y resistencia a los solventes, ni si quiera comenzar a fluir; lo que provoca un disminución importante de viscosidad [23].

Las CAN disociativas tienen una pérdida de integridad mecánica y su reversibilidad provoca un ablandamiento, cosa que no ocurre en la redes asociativas. Por este motivo, es necesario mezclar endurecedores tradicionales con otros novedosos con enlaces reversibles, para poder conseguir un comportamiento intermedio.

La red de polímeros con reacción de Diels-Alder (DA) es uno de los ejemplos más representativos de CAN disociativas.

1.1.2 CAN asociativas.

Las CAN asociativas no se despolimerizan y, permanecen integradas cuando se rompen los enlaces covalentes reversibles, por lo que la densidad de entrecruzamiento de la red se mantiene constante. Los enlaces covalentes solo se rompen cuando se forman otros nuevos, lo que hace que estas redes sean permanentes y dinámicas [23].

Un ejemplo de CAN asociativa fue el creado por Ludwik Leibler y sus colaboradores en 2011 [25]. En ese estudio, una red epoxi se transformó en un vitrímico que recurre a un mecanismo de transesterificación, donde los intercambios dinámicos que se observaron se asemejan a un comportamiento similar al de la sílice vítrea, calificando el material resultante como vitrímico.

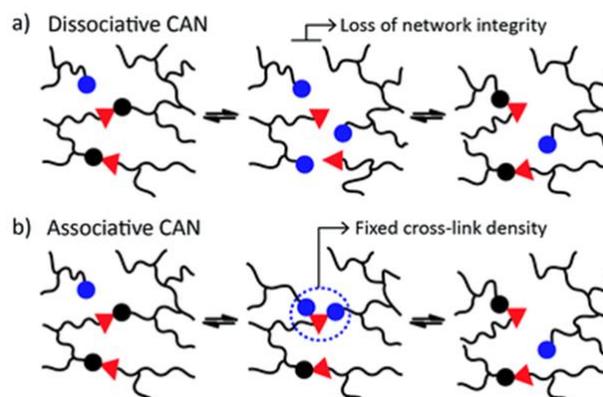


Figura 14. Esquema de representación A) Intercambio disociativo y B) Intercambio asociativo en redes dinámicas adaptativas covalentes [26].

1.1.3 Termoestables basados en CAN

A continuación, se mostrarán algunos resúmenes y principales conclusiones de algunos trabajos en los que se desarrollan nuevos materiales a través de redes dinámicas covalentes. Éstos sirven para comprobar algunas de las diferentes vías que existe en las investigación que se están llevando a cabo en este campo y, demostrar así las diversas hipótesis que se pueden llevar a cabo.

1) **Vitrimerización: conversión de polímeros termoendurecible en vitrimeros [27].**

En este estudio, se habla de las desventajas que tienen los polímeros termoestables tradicionales: reciclaje y su no reprocesabilidad. Por ello, el método de vitrimerización surge como solución para combatir estos problemas sin perder sus buenas prestaciones. Este método permite reciclar y reutilizar los polímeros termoendurecibles no reciclables con una mínima pérdida de propiedades mecánicas en algunos casos y, permite el reciclaje de ciclo cerrado termoendurecible con el menor impacto ambiental posible.

Los grupos hidroxilo y la amina terciaria catalizan el proceso. Los hidroxilos regenerados en la red reticulada aceleran la transesterificación dinámica. El vitrímero resultante exhibe una alta temperatura de transición vítrea (135°C), una excelente resistencia a la tracción (94 MPa) y una velocidad de reparación rápida (10 min a 190°C). Además, este estudio también incluye un experimento de reciclado de dicho material en el que se obtienen propiedades similares al material virgen.

2) **Redes adaptables covalentes de poliuretano para adhesivos fuertes y reutilizables y compuestos reforzados con fibra de carbono totalmente reciclables [28].**

Este artículo muestra el desarrollo de un adhesivo de poliuretano dinámico superior (PTU) basado en redes adaptables covalentes (CAN) con una alta capacidad de reprocesamiento, que compite y mejora a los materiales tradicionales que no poseen características de reprocesamiento y curado para el desarrollo sostenible. Se usaron para este material enlaces dinámicos de tiocarbamato (TCB) para preparar CAN de PTU, y que mostraron una reciclabilidad y maleabilidad muy superiores. Además, se mantuvieron el 90% de las propiedades mecánicas incluso reprocesando varias veces. Estas propiedades demuestran que los CAN de PTU tienen un gran potencial como materiales sostenibles en comparación con los tradicionales.

En este artículo, también se realizaron ensayos para obtener valores de resistencia a tracción y módulo de elasticidad.

Para la resistencia a tracción se obtuvo un rango de valores muy amplio de entre 42-63 MPa. Por ello, se debe mejorar esta propiedad ya que, como se verá en la siguiente figura, el valor de PU recogido en

la base de datos del programa [11] es mayor, aunque el rango de valores obtenido se encuentra dentro de la media de valores de la mayoría de las resinas termoestables.

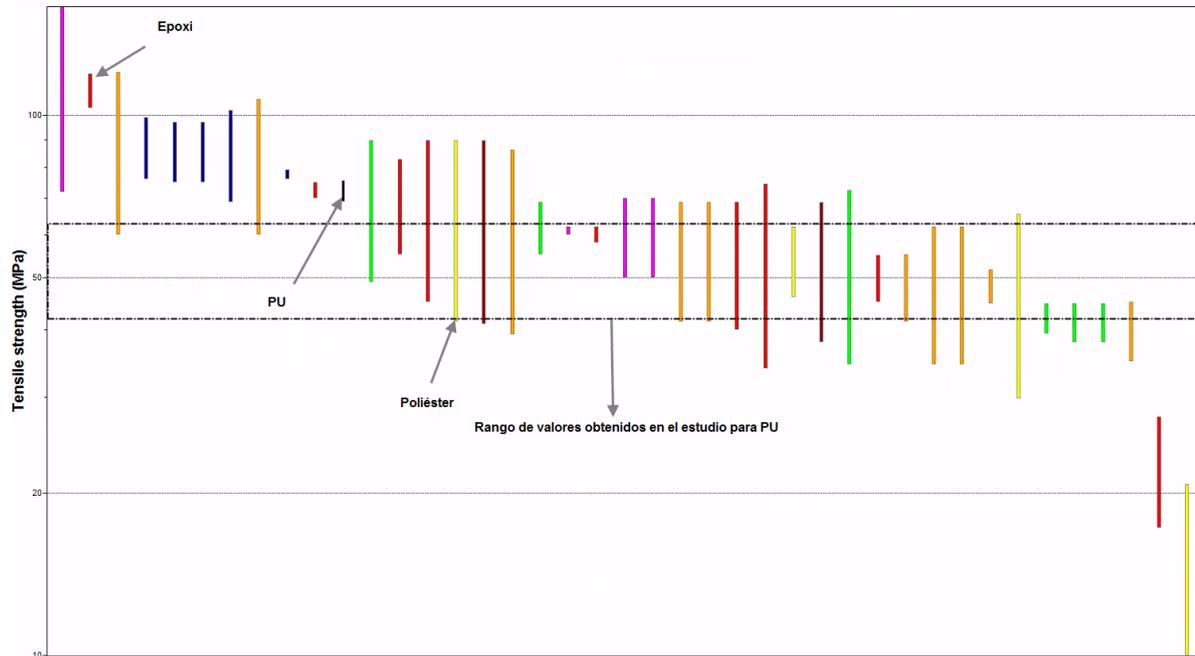


Figura 15. Representación gráfica para los valores de resistencia a tracción para las resinas termoestable. El recuadro señala el rango de valores comprendido entre 42-63 MPa obtenidos en el estudio [11].

Para el módulo de elasticidad se obtuvo un valor de 2 MPa. Este valor no es cercano al valor de las resinas termoestables, por lo que se debe mejorar este aspecto.



Figura 16. Representación gráfica del módulo de Young para las diferentes resinas termoestables recogidas en la base de datos. [11].

3) Soldadura magnética para ensamblar bloques de red adaptables covalentes a granel [29].

Las redes adaptables covalentes (CAN) representan un nuevo polímero capaz de ser reprocesado y reciclado basándose en estructuras de enlaces covalentes reversibles. Sin embargo, resulta complicado fabricar bloques CAN a granel que tengan geometrías complejas importantes en el campo de la robótica blanda, los dispositivos electrónicos flexibles y en la ingeniería biomédica. Por ello, en este artículo se presenta una técnica de soldadura capaz de construir estructuras CAN 3D complejas y heterogéneas por medio de la soldadura dopada con nanopartículas magnéticas. Además, con este método también se pueden conectar grupos con diferentes propiedades físicas y composiciones químicas. Por otra parte, también se puede utilizar para reparar materiales CAN dañados y reciclar de manera eficiente materiales CAN de desecho.

1.2 Reacciones químicas basadas en CAN

En este apartado se presentarán algunos métodos o reacciones que emplean redes adaptables covalentes para desarrollar nuevos materiales. Primero se describirán las dos más destacadas: vitrimerización y Diels-Alder, y posteriormente, se mostrarán otras no tan empleadas como estas dos.

1.2.1 Vitrimerización

La vitrimerización es un método que agrupa diversas reacciones químicas para el desarrollo de nuevos materiales termoestables. En este punto, estudiaremos las características principales que tienen los materiales resultantes de este método, vitrímeros, y más adelante se desarrollarán las técnicas que se emplean para su sintetización

Los vitrímeros se encuadran dentro del grupo de las CAN asociativas para el desarrollo de nuevos materiales termoestables, en las que los enlaces de reticulación tienen una naturaleza asociativa. Estas reacciones normalmente se desencadenan por el calor, que provoca una disminución gradual de la viscosidad del sistema al aumentar la temperatura y proporciona maleabilidad a la red. La diferencia con el otro grupo, donde se encuadra la reacción Diels-Alder, es que estas redes dan como resultado un cambio mínimo en la estructura macromolecular durante sus intercambios de enlaces (debido a la reticulación fija); mientras que las redes disociativas muestran una disminución repentina y significativa de la viscosidad con la rotura de los enlaces de reticulación [23].

Los vitrímeros recibieron este nombre hace apenas 10 años cuando Ludwik Leibler, Damien Montarnal, Mathieu Capelot y François Tournilhac presentaron esta novedad revolucionaria en el campo de polímeros [30]. A pesar de su reciente aparición, los vitrímeros suponen una solución muy prometedora a la cuestión del reciclaje y presentan otras ventajas en sus reacciones, debido a la

aparición de funciones y/o propiedades que no poseen los polímeros termoestables tradicionales. Por otro lado, también se investiga su empleabilidad en diversas técnicas de fabricación, como puede ser impresión 3D, lo que supone otra ventaja a su favor.

Estos factores, sumados al mínimo cambio que presenta su estructura macromolecular, hacen de la vitrimerización la mejor técnica que emplea redes covalentes adaptables.

Los vitrímeros recibieron este nombre debido a su comportamiento viscoelástico dependiente de la temperatura. A elevadas temperaturas fluyen como líquidos viscoelásticos, mientras que a bajas temperaturas las reacciones de intercambio se comportan como termoestables clásicos. Los vitrímeros tienen una temperatura característica, la temperatura de transición de congelación de la topología (T_v), por encima de la cual fluyen con una tendencia análoga a los vidrios de sílice (tendencia Arrhenius).

Esta característica permite que los vitrímeros se comporten como un termoestable por debajo de T_v y como un fluido viscoelástico reconfigurable, maleable y reprocesable por encima de T_v . Mientras que T_g se refiere al inicio térmico del movimiento de cadena coordinado de largo alcance entre unidades repetidas; la congelación de la topología representa el umbral por encima del cual el reordenamiento molecular dinámico, mediante reacciones de intercambio de enlaces cruzados, se vuelve significativo.

Se distinguen dos casos:

- $T_g < T_v$

En este caso, el material pasa de un estado vítreo rígido y quebradizo a un estado gomoso. Se permite el movimiento de cadenas. Posteriormente, a medida que la temperatura aumenta, la viscosidad llega a un valor de 10^{12} Pa·s, valor seleccionado por Lieber como el inicio del reordenamiento de la topología [30]. Finalmente, cuando el periodo de tiempo de deformación del material es suficientemente mayor respecto al periodo de tiempo de reorganización de la unión, la viscosidad sufre una caída exponencial de su valor. La estructura permanece estable hasta alcanzar la temperatura T_v , ya que la velocidad de reacción reversible es lenta. Una vez alcanzada dicha temperatura, la velocidad de la reacción se incrementa, lo que lleva a que se produzca el cambio a líquido viscoelástico que presenta un comportamiento de Arrhenius.

- $T_g > T_v$

En este segundo caso, hay ausencia de movilidad de cadenas por debajo de la temperatura de transición vítrea, por lo que no se logra llevar a cabo el cambio de topología en la red, ya que no se produce la reacción dinámica reversible que se producía en el primer caso. Esto da como resultado,

que la transición vítrea sea el factor que limita la fluidez viscolástica. En este caso, T_v es tan solo un parámetro que puede ser hallado por extrapolación de la relajación de estrés. Por otro lado, si se calienta el material por encima de T_g , el movimiento de las cadenas se activa.

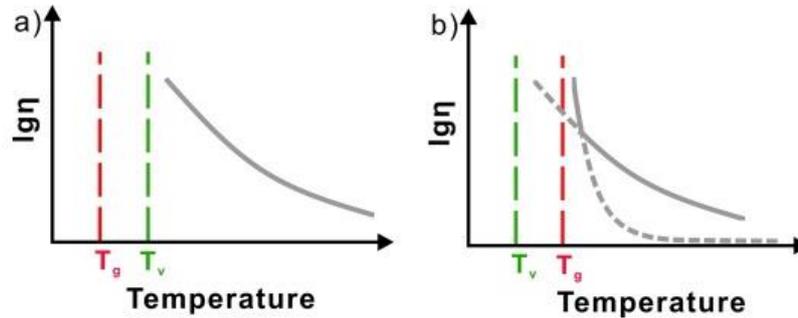


Figura 17. Representación gráfica de los dos posibles casos descritos (a) $T_v > T_g$ y (b) $T_v < T_g$ [31].

A diferencia del caso de la transición vítrea, no existe un acuerdo general sobre un procedimiento experimental para evaluar T_v . La temperatura de transición de congelación de la topología (T_v) debe considerarse como un valor teórico, ya que se extrae de los gráficos de relajación de tensiones de acuerdo con la ecuación de Maxwell y la ley de Arrhenius.

Por otro lado, las estimaciones del modelo de Maxwell sirven para conocer el tiempo de relajación característico, τ . Es definido como el tiempo requerido para que el módulo de relajación alcance 1/e de su valor inicial. Para un valor bajo de τ las macromoléculas pueden reorganizarse, mientras que τ relativamente alto no se puede proporcionar suficiente comportamiento dinámico.

Tabla 6. Tiempos medios de relajación de los polímeros reticulados por enlaces covalentes dinámicos reversibles a las temperaturas de transición de congelación de la topología, T_v , y temperatura elevada [Elaboración propia basada en los datos de 31].

Polímero	Mecanismo de reacción reversible	τ en T_v (s)	T_v (°C)	τ a temperatura (°C) elevada	E_a (kJ mol ⁻¹)
Epoxi/ácido	Transesterificación	$1,0 \times 10^6$	75	$<10^4$, 150 °C	90 ± 5
Polilactida	Transesterificación	$1,4 \times 10^6$	57	<50 , 140 °C	150 ± 3
Polihidroxiuretano	Transcarbamoilación	$0,4 \times 10^6$	63	$9,6 \times 10^3$, 160 °C	111 ± 10
Uretano Vinílogo	Transaminación	$0,3 \times 10^6$	111	85, 170 °C	65 ± 5
Politriazolío	Transalquilación	$0,3 \times 10^6$	-13	69, 170 °C	140 ± 7

Debido a este comportamiento de viscosidad controlada, los vitrimeros permiten un amplio rango de temperaturas para su procesamiento sin que exista una pérdida en la integridad de su red. Mientras tanto, los materiales termoplásticos y los CAN disociativos sí exhiben una caída significativa en la viscosidad, así como en la densidad de reticulación, a medida que aumentan la temperatura. La introducción de polímeros termoestables en las técnicas de conformación convencionales tendría un gran impacto en la industria. Los principales obstáculos se encuentran en ajustar la velocidad del

intercambio de enlaces de acuerdo con el propósito previsto, implementar formulaciones fáciles y de bajo costo, así como superar el compromiso natural entre las propiedades mecánicas y la eficiencia de curado.

La diferencia más notable entre termoplásticos y termoestables tradicionales respecto a este grupo de materiales, es que los vitrímeros reorganizan su topología de red al mismo tiempo que retienen su densidad de reticulación e insolubilidad en solventes a todas las temperaturas hasta la degradación. En este sentido, se pueden considerar que los vitrímeros pertenecen a una clase especial de polímeros.

En el artículo de Wim Denissen junto a sus compañeros del departamento de química orgánica y macromolecular de la Universidad de Gante (Bélgica) [26], sugirieron las siguientes características para poder distinguir los vitrímeros de otros tipos de materiales:

1. Red orgánica de cadenas unidas covalentemente.
2. Reordenamiento de topología inducido térmicamente a través de reacciones de intercambio asociativo (red covalente dinámica).
3. Por encima de T_v , la viscosidad sigue la ley de Arrhenius y disminuye como consecuencia de la cinética dominante de los intercambios químicos.
4. La insolubilidad y la densidad de reticulación se mantienen constantes a todas las temperaturas hasta la degradación.

Pero esta clasificación está abierta a debate, ya que existen redes disociativas que pueden exhibir todas las propiedades anteriores.

A continuación, se tomarán como ejemplos algunos estudios importantes que se han llevado a cabo en el campo de los vitrímeros y, se mostrará un breve resumen de estos estudios para poner un contexto a las posibilidades que surgen al trabajar con estos materiales.

[Ejemplo de materiales desarrollados por vitrimerización.](#)

1) Nanocompuesto de sílice-vitrímero epoxi [32].

Los nanocompuestos reforzados de sílice-epoxi vitrímero se fabrican sin disolventes y son fácilmente procesables y económicos con un contenido de relleno que puede alcanzar el 40% en peso. Al aumentar el contenido de sílice se obtienen un módulo más alto, tanto en zonas vítreas como gomosas. Estos nanocompuestos son insolubles como redes reticuladas permanentes, pero pueden relajarse completamente mediante reacciones de intercambio termoactivado que reorganizan la topología de la red, lo que provoca que las tensiones desaparezcan. Además, la funcionalización superficial de partículas mejora la dispersión de cargas y acelera el proceso de relajación.

En este estudio se obtuvieron valores para el módulo de Young y resistencia a tracción después del ensayo del nanocompuesto.

Para la resistencia a tracción se obtuvo un valor de 24 MPa, lejos de los valores obtenidos para resinas epoxi sin refuerzo que aparecen en rojo en la figura (18).

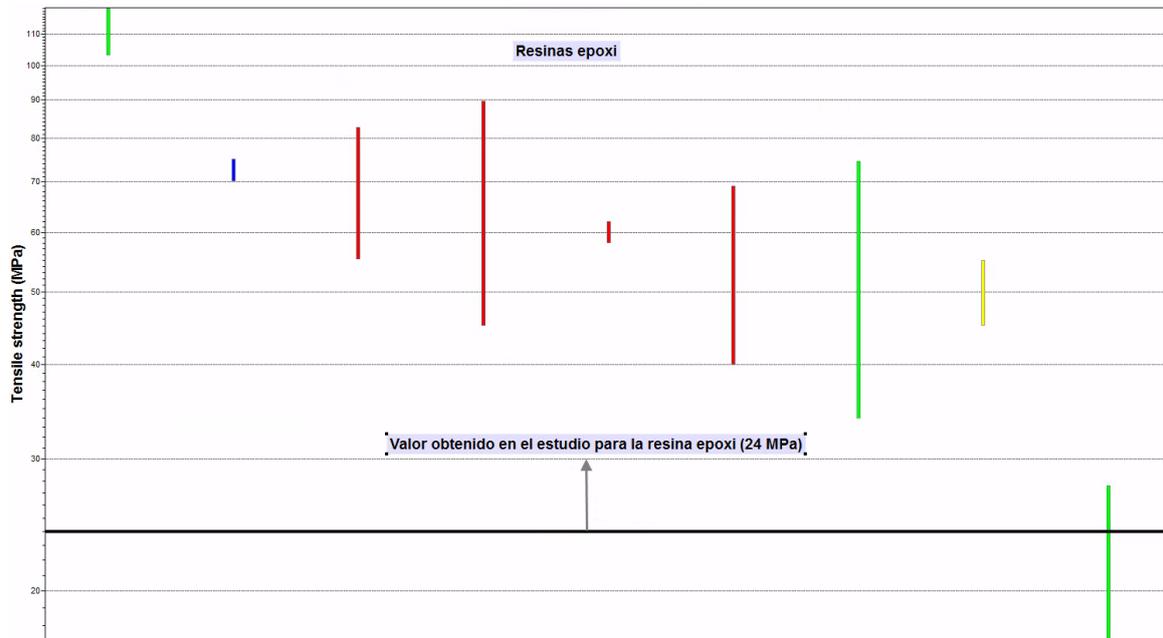


Figura 18. Representación gráfica de las resinas epoxi registradas en la base de dato. [11].

Sin embargo, el valor obtenido para el módulo de Young fue 2 GPa, cercano a los valores promedio de las resinas epoxi.

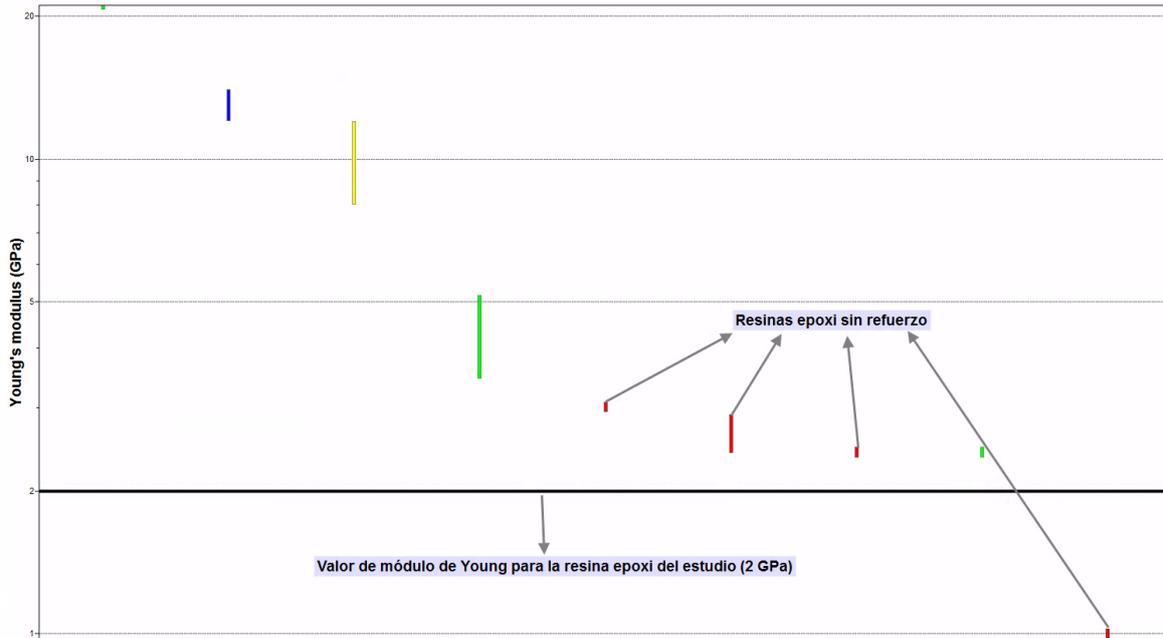


Figura 19. Representación gráfica de los valores de módulo de Young de las diferentes resinas epoxi recogidas en la base de datos [11].

2) Reciclaje de epoxi por vitrimerización: influencia de una estructura química termoestable inicial [33].

En este estudio se habla, en primer lugar, del desafío que supone reciclar las enormes cantidades de residuos termoendurecibles epoxi, concretamente, de los termoestables curados con epoxi/anhídrido que se utilizan en estructuras aeroespaciales y de energía eólica. Para solucionar el problema de reciclaje, existe el método de la vitrimerización, que es un método práctico, de bajo costo, ecológico y escalable. Para este estudio se desarrolló el reciclaje de ciclo cerrado del epoxi reticulado mediante la conversión de la red permanente en una red dinámica de tipo vitrímero. Se estudia el efecto de las propiedades de la red epoxi virgen sobre la eficiencia de la red reformada y la energía de activación de la red dinámica al variar la relación epoxi/anhídrido. Los resultados que se obtienen indican que la densidad de reticulación y la temperatura de transición vítrea tienen un efecto más pronunciado sobre la eficiencia de la vitrimerización.

3) Compuestos de papel de vitrímer-celulosa: una nueva clase de materiales fuertes, inteligentes, ecológicos y sostenibles [34].

Los vitrímeros, como se ha visto, son capaces de combinar propiedades, tanto de polímeros termoplásticos como también polímeros termoestables, siendo este último grupo donde se clasifican de momento. Por ello, muchas investigaciones van encaminadas hacia conseguir una nueva síntesis de vitrímeros que sean novedosos. Sin embargo, las reacciones o mecanismos más tradicionales no están

explotados, por lo que se pueden conseguir nuevos vitrímeros o reducir el costo de los ya existentes. En la investigación que se referencia en este punto, se desarrolla una nueva clase de compuesto vitrímero, utilizando por primera vez papel de celulosa natural como refuerzo y policarbonato como matriz. La fácil reciclabilidad de estos componentes, sumado a unas excepcionales propiedades mecánicas, hacen que sea un material muy interesante.

1.2.2 Diels-Alder.

Esta reacción se encuadra dentro de la química “click” y, como se ha mencionado anteriormente, entra dentro de las CAN disociativas. Esta reacción de cicloadición fue documentada por primera vez en 1928 por los químicos alemanes Otto Diels y Kurt Alder, que fueron galardonados en 1950 con el premio Nobel de Química gracias a este trabajo [35]. Este tipo de reacción se engloba dentro de las reacciones tipo click y, se basa en la reacción pericíclica de cicloadición entre un dieno rico de electrones y un compuesto insaturado comúnmente denominado dienófilo, para dar lugar a un derivado sustituido del ciclohexeno sin necesidad de utilizar catalizadores.

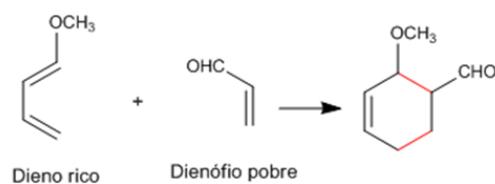


Figura 20. Esquema gráfico reacción Diels-Alder [35].

Los dienos son alquenos que contienen 2 dobles enlaces carbono-carbono. El dieno debe tener una conformación s-cis respecto al enlace sencillo para que se lleve a cabo la reacción Diels-Alder. Esta necesidad se debe a que, en esta configuración, los carbonos 1 y 4 están lo suficientemente cerca como para reaccionar a través de un estado de transición cíclico. En la otra alternativa a esta configuración (trans), los extremos del dieno están demasiado separados.

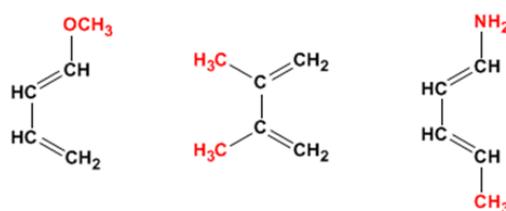


Figura 21. Esquema representativo de los sustituyentes (en rojo) dando carga al dieno [35].

Por otro lado, el compuesto alqueno o dienófilo es pobre de electrones, y reaccionará más rápido si tiene un grupo sustituyente que atraiga electrones.

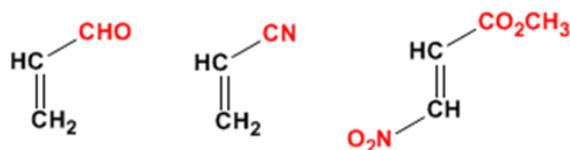


Figura 22. Esquema representativo de los sustituyentes (en rojo) robando carga al dienófilo [35].

Diels-Alder es una de las reacciones más populares en la síntesis orgánica y muy usada en los últimos años para desarrollar nuevos polímeros. Esta reacción sucede a temperaturas moderadas y tiene un proceso inverso (retro Diels-Alder) a temperaturas elevadas. Esto lleva a que dicho tipo de reacción sea una de las más utilizadas para desarrollar polímeros termoestables reversibles. Esta reversibilidad permite preparar nuevos termoestables reciclables o autorreparables sin que pierdan prestaciones mecánicas.

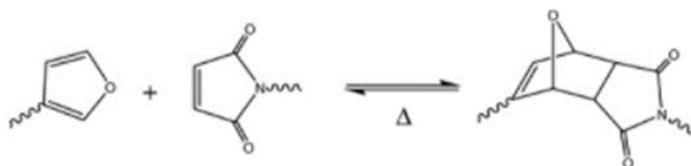


Figura 23. Representación gráfica de la reversibilidad de los aductos de furano-maleimida mediante el proceso de Diels-Alder [36].

Un aducto en química se denomina al producto formado por la unión directa de dos moléculas, sin que se produzcan cambios estructurales en las moléculas de inicio.

Los polímeros de red adaptable covalente (CAN) se centran, en gran medida, en las reacciones de ciclización, como la reacción de Diels-Alder (DA). En estos sistemas, el aducto de DA es estable en condiciones ambientales, pero a temperaturas más altas domina la reacción de DA inversa y la red se despolimeriza e incluso experimenta una transición sol-gel. La densidad de reticulación de la red se puede restaurar al enfriarse. Este enfoque está bien estudiado y, hay que añadirle que, se ha demostrado que permite la reparación y el curado de los polímeros de red incluso para los materiales compuestos reforzados con fibra.

Sin embargo, este mecanismo de dos pasos conduce a la despolimerización temporal de la red, provocando una caída de la densidad de reticulación, una posible transición gel-sol y sensibilidad a la presencia de disolventes a temperatura elevada, lo que limita sus aplicaciones.

El primer ejemplo de un termoestable maleable fue publicado en 2002 por Xiangxu Chen y sus colaboradores de la Universidad del sur de California [37]. Utilizaron la reacción de DA entre el dieno tetratópico 1 y el dienófilo tritópico 2 para preparar un polímero transparente reticulado P3, que puede ser reparado al calentarlo. El artículo publicado recoge el siguiente resumen: “El material es un

sólido resistente a temperatura ambiente e inferior con propiedades mecánicas similares a la resina epoxi comercial. A temperaturas superiores a 120°C, aproximadamente el 30% de los enlaces “intermonómeros” se desconectan, pero luego se vuelven a conectar al enfriarse. Este proceso es completamente reversible y se puede utilizar para restaurar una parte fracturada del polímero varias veces, y no requiere ingredientes adicionales”. Una de las reacciones de DA más ampliamente aplicadas en la química de polímeros es la reacción entre furano y maleimida. La reacción de cicloadición directa entre ellos, generalmente, se lleva a cabo a temperatura moderada (por debajo de 80°C), mientras que la reacción retro-DA del aducto ocurre a temperaturas por encima de 100°C. Esta temperatura de termorreversibilidad permite la síntesis de polímeros con propiedades dinámicas únicas, como reticulación reversible.

Al igual que sucedía con las reacciones de vitrimerización, se mostrarán algunos ejemplos de estudios realizados con reacciones Diels-Alder para conocer algunos avances llevados a cabo en este campo.

[Ejemplos de materiales desarrollados por reacción Diels-Alder.](#)

1) Reacción reversible de Diels-Alder para controlar los patrones de pliegues: de la química dinámica a los patrones dinámicos [38].

El artículo presenta una estrategia fácil e interesante para producir un patrón de pliegues de forma reversible gracias al control que se consigue sobre la reacción Diels-Alder que se da entre furano y maleimida. La superficie posee una morfología altamente reversible, con adhesión, humectabilidad transparente y, además, es inteligente. Todo ello se consigue por medio de la generación y borrado termorreversibles del patrón de surcos o pliegues y que se puede utilizar en aplicaciones donde intervengan materiales inteligentes funcionales y, asimismo, se pueden ajustar sus propiedades según la demanda.

En la siguiente imagen se puede observar la creación de un patrón de pliegues sobre la superficie tras aplicar 70°C de temperatura durante 4 horas. Posteriormente, se aprecia como vuelve a su forma original tras pasar 20 min a 120°C.

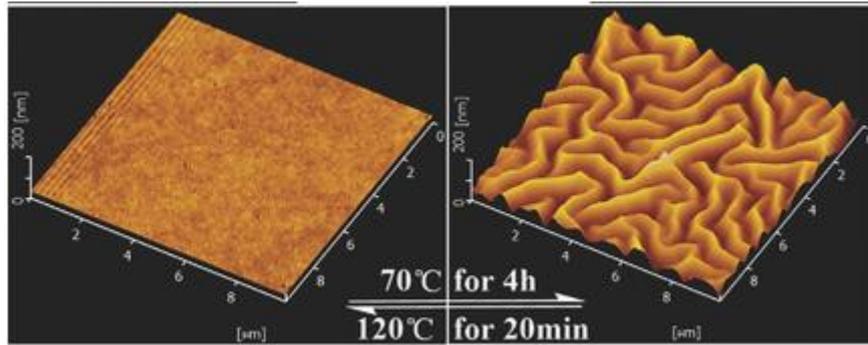


Figura 24. Formación de un patrón de pliegues en la superficie del material y su posterior retorno al estado original [38].

2) Red adaptable covalente concurrente de poliuretano covalente de aducto de Diels-aliso y acetal de origen biológico [39].

El artículo describe la sinterización de un nuevo precursor de acetal a partir de furfural, que es renovable, para producir redes adaptables covalentes (CAN) de PU y, que logran combinar una excelente reprocesabilidad, una degradabilidad controlada y una buena resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Las propiedades se podrían ajustar más mediante la reacción de Diels-Alder con bismaleimida. El objetivo es desarrollar un poliuretano que mejore al tradicional, siendo obtenido de recursos de petrificación y con enlaces covalentes permanentes le imposibilitan poder ser reciclado, reprocesado y remodelado.

3) Nuevos materiales poliméricos altamente reticulados térmicamente recomendables [40].

Se parte de la preparación de dos nuevos polímeros altamente reticulados ${}_2\text{ME}_4\text{F}$ y ${}_2\text{MEP}_4\text{F}$ sin utilizar disolvente. Se comprobó que ambos materiales son térmicamente reversibles debido a que se encontraron conexiones y desconexiones propias de la reacción Diels-Alder en ambos polímeros, por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido. Además, también se estudiaron las propiedades mecánicas y térmicas por medio de la aplicación de un calorímetro de barrido diferencial y un análisis mecánico dinámico. Por otro lado, se realizó un estudio de la eficacia curativa de ${}_2\text{MEP}_4\text{F}$ y, se demostró que las grietas se pueden curar de manera efectiva con un procedimiento de curado térmico.

La vitrimerización y la reacción Diels-Alder son las reacciones más famosas para la consecución de materiales termoestables basadas en CAN. A continuación, se describirán otras reacciones que también se utilizan pero que no son tan conocidas.

1.2.3 Química click.

En el Anexo 1 se encuentran el esquema de las reacciones click que se verán en este apartado.

La química “click” es un término que fue propuesto por KB Sharpless en 2001 para describir reacciones de alto rendimiento y, que detalla una operación química para generar sustancias de forma rápida y fiable al unir pequeñas unidades entre sí [36].

La química click es un método de polimerización eficiente para obtener termoestables con propiedades mejoradas para aplicaciones avanzadas. Esto es debido a la rapidez con la que se ejecutan estas reacciones, de manera que se pueden realizar en una atmósfera de aire, permiten activarse térmica o fotoquímicamente, tienen altos rendimientos sin reacciones y se pueden combinar dos o más reacciones diferentes sin interferencia.

La reacción se puede producir tanto en un extremo de la cadena, como a lo largo de ella. Además, las reacciones de click se pueden utilizar para sintetizar nuevos monómeros o macromonómeros.

Una ventaja es la homogeneidad del material, de tal modo que su red se forma en pasos consecutivos a partir de la formulación inicial, luego se generan estructuras ramificadas en toda la matriz polimérica con grupos reactivos como extremos de cadena hasta que se alcanza la gelificación. La polimerización continúa hasta que se logra la reticulación completa siempre que no se produzca vitrificación.

La característica de su crecimiento escalonado logra que sea fácil predecir la conversión en la gelificación y los parámetros de la red. Es necesario tener en cuenta que estas reacciones ocurren en el aire, lo que es propicio para aplicaciones tecnológicas como los recubrimientos.

Otra ventaja para tener en cuenta es que no necesitan requisitos especiales y la polimerización se puede dar por calentamiento o irradiación. Además, no producen moléculas pequeñas como si ocurre con otros métodos.

A continuación, se citarán ejemplos de reacciones tipo click, dónde la más utilizada es la reacción de cicloadición Diels-Alder, que se ha desarrollado anteriormente [36].

a) Ataque nucleofílico a resinas epoxi

El proceso transcurre debido a que las aminas primarias y secundarias pueden reaccionar con epóxidos por ataque nucleofílico al carbono menos impedido del anillo epoxi. En este caso, se utiliza una diamina primaria como endurecedor para realizar el proceso de reticulación. Las aminas primarias son más reactivas que las secundarias, por lo que el curado ocurre por la formación de oligómeros lineales que reaccionan para formar la red en las últimas etapas del proceso de reacción.

b) Adición tipo Michael

Es un tipo de reacción para síntesis orgánica, pero en las últimas dos décadas se ha encontrado muy utilizada en este campo, debido a que produce termoestables uniformes y homogéneos en condiciones suaves y respetuosas con el medio ambiente.

Las adiciones de Michael son reacciones de adición 1,4 de compuestos de carbonilo α , β insaturados y nitrilos α , β insaturados con nucleófilos de carbono estabilizados por resonancia. En esta reacción termodinámicamente favorecida, durante el fuerte ataque nucleofílico sobre el carbono β de un carbonilo α , β -insaturado, se forma un intermedio cargado negativamente, que posteriormente produce el aducto de Michael protonando el catalizador.

c) Adición de monómeros de tiol sobre compuestos insaturados

Este mecanismo consiste en la alternación que se da entre la propagación del radical tiol y la reacción de transferencia de cadena, que implica la abstracción del radical hidrógeno del tiol por el radical carbono, normalmente sucede en presencia de un fotoiniciador.

Una de las ventajas es que este proceso no se inhibe por la presencia de oxígeno, por lo que se puede realizar en una atmósfera de aire y posee un control espacial y temporal habilitado por la iniciación UV. Pero también, pueden producirse algunas reacciones secundarias no deseadas que limitan la conversión.

1.2.4 Polimerización radical.

La polimerización mediante radicales libres se ha empleado principalmente en la síntesis de polímeros para su polimerización en cadenas de olefinas en presencia de radicales iniciadores. El proceso polimerización por radicales libres se puede realizar en condiciones menos exigentes con una amplia gama de monómeros. El método consiste en la formación por adición sucesiva de monómeros gracias a la elevada reactividad de los radicales libres. Los radicales libres pueden ser originados mediante un número de diversos mecanismos, en los que se ven implicadas, generalmente, moléculas iniciadoras. Después de su generación, la propagación de radicales libres provoca que se añadan unidades de monómero, con lo que el crecimiento de la cadena de polímero es constante [36].

1.2.5 Polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT).

En este método se utiliza un iniciador convencional que produce radicales libres creando cadenas en crecimiento de modo convencional. Estas cadenas se adicionan al enlace tiocarbonilo ($S=C$) del agente RAFT, lo que conlleva a la formación de un radical intermedio y, de este modo, se obliga a la

fragmentación para formar una cadena polimérica durmiente que queda desactivada temporalmente y, así poder deshacerse de un radical derivado del agente RAFT. Este radical es capaz de adicionarse hacia moléculas de monómero y comenzar el crecimiento de otra cadena (propagación).

Una de las ventajas de este proceso sobre otros métodos de polimerización radicalica es la posibilidad de la compatibilidad de un amplio número de monómeros funcionales y los productos que se obtienen, como puedan ser los homopolímeros, copolímeros aleatorios, en bloques o en gradiente.

En la figura 32 aparece un esquema con las principales reacciones de reticulación. Las CAN se clasifican en el subgrupo de las redes covalentes [36].

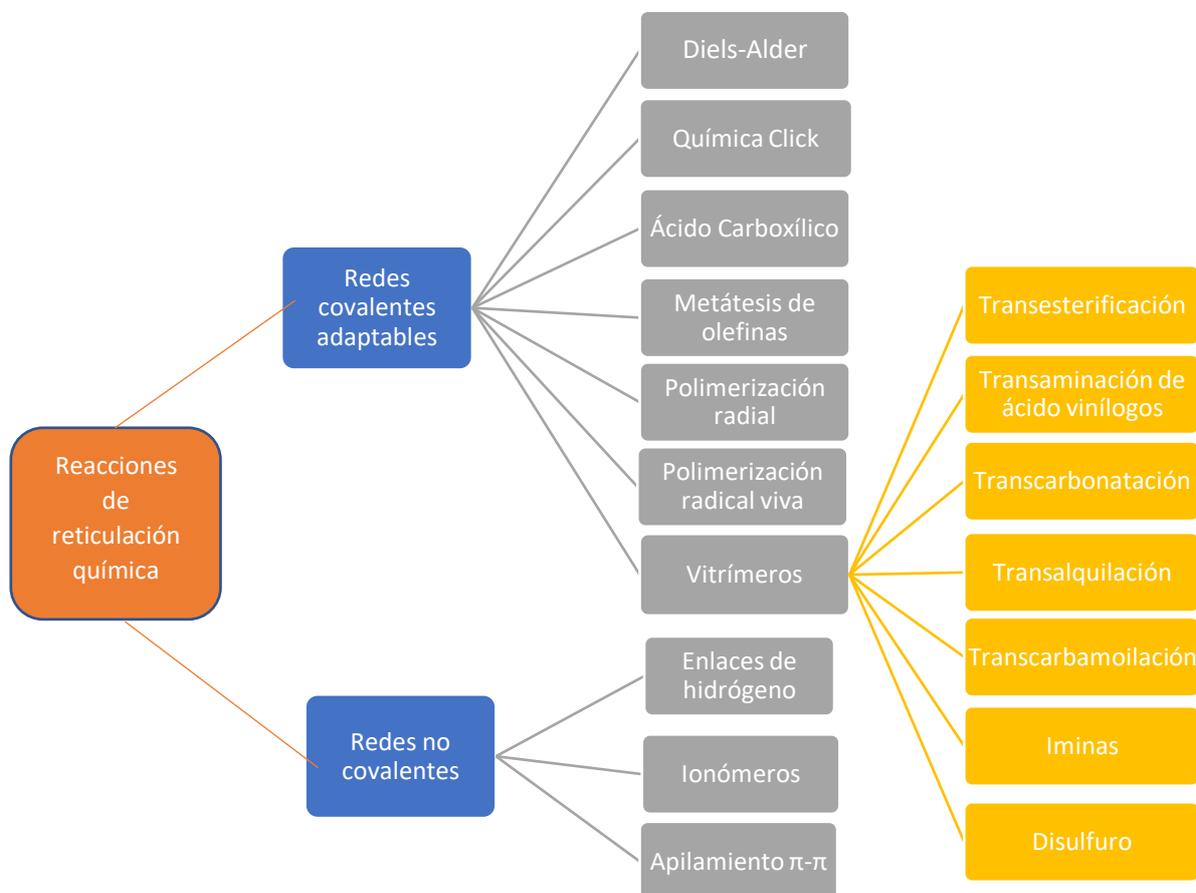


Figura 25. Esquema de reacciones de reticulación química [Elaboración propia].

2. Mecanismos químicos para la obtención de vitrímeros.

Los vitrímeros dan nombre a un conjunto de materiales que han sido sintetizado a través de diversas reacciones químicas diferentes, incluyendo un comportamiento de intercambio de enlaces covalentes. En muchos casos, la presencia de un catalizador puede modular dicha interacción.

La elección del catalizador adecuado está ligada obviamente al sistema. El uso de catalizadores para la formación de vitrímeros se basa en mejorar la tasa de intercambio del enlace, acelerando así la relajación de la tensión y ajustando la amplitud de la temperatura de la transición de congelación de la topología. Sin embargo, también tiene su lado negativo y es que la presencia de un catalizador hace aumentar el coste del proceso y al ser una sustancia química puede reaccionar con algún compuesto dando lugar a problemas incluso en el reciclado. Por tanto, el mejor vitrímero será aquel que se obtenga sin presencia de catalizadores con una tasa de intercambios de enlaces elevada.

Aunque se han obtenido resultados muy prometedores en los estudios e investigaciones que se han llevado a cabo hasta ahora, es un campo que aún está en fase de desarrollo y tiene algunos problemas que deben solucionarse. Algunos de estos problemas son la insolubilidad que presentan algunos catalizadores, mala estabilidad frente a la oxidación o hidrólisis, degradación térmica durante el procesado, o su propio coste.

Existe un importe abanico de mecanismo con los que se pueden obtener vitrímeros. A continuación, se mostrará un esquema con los principales sistemas basado en la naturaleza de la reacción de intercambio asociativo dinámico y que posteriormente se describirán.

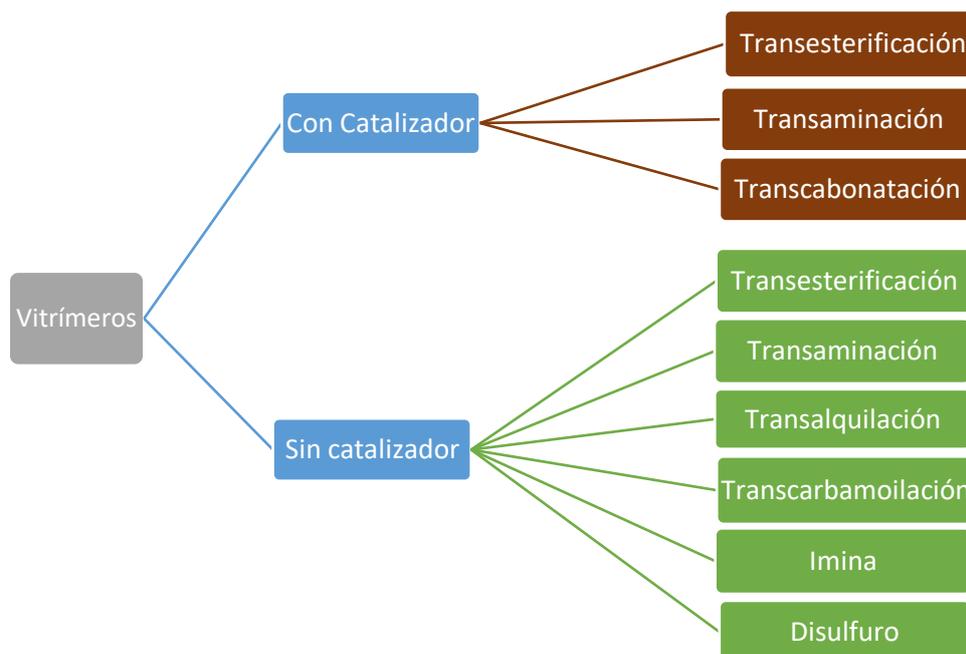


Figura 26. Esquema de los mecanismos de vitrimerización [Elaboración propia].

2.1 Transesterificación.

La transesterificación (TE) es una reacción química en la que el grupo orgánico de un éster se intercambia con el grupo de un alcohol en presencia de diferentes catalizadores ácidos/base.

El investigador Mathieu Capelot, profesor de física y química en la escuela superior de industria de la villa de Paris, junto con su equipo desarrollaron el material más conocido por esta técnica [30]. Se basa en una simple reacción de transesterificación de carboxilato, donde los autores utilizaron el intercambio asociativo sin despolimerización.

En este estudio, se prepararon resinas epoxi mediante una química clásica basada en DGEBA y ácidos tricarbónicos. El proceso de transesterificación del material es controlado eficazmente por un catalizador de acetato de zinc $[Zn (Ac)_2]$. Después de este procedimiento, se obtuvo una red insoluble capaz de fluir y relajar el estrés a altas temperaturas. El estudio halló que las cargas de catalizador más altas exhibían una relajación más rápida.

La capacidad de reprocesamiento de esta red se demostró por medio de la trituración del material en pequeños trozos y un posterior un moldeo por inyección. Para sorpresa de los investigadores, las propiedades mecánicas originales se restauraron por completo.

La introducción de una resina termoestable simple capaz de fluir fácilmente en unos pocos segundos y someterse a varios ciclos de procesamiento sería de hecho un hito revolucionario en la ingeniería de polímeros.

2.2 Transaminación de ácidos vinílicos.

La transaminación es una reacción de intercambio en la que tiene lugar la transferencia de grupos amino hacia un cetoácido. Este proceso puede realizarse en presencia o en ausencia de un catalizador.

La transaminación de ácidos vinílicos es una vía alternativa y competitiva a la transesterificación. De hecho, estos sistemas tienen la ventaja de tener una reprocesabilidad más veloz, lo que va acorde con los estándares de fabricación industrial.

Debido a que los uretanos, ureas y amidas son grupos electrofílicos más débiles que los ésteres, las redes regulares de poliuretano, poliurea y poliamida no son propensas a sufrir fácilmente un intercambio de enlaces. En su lugar, la introducción de un enlace vinílico insertado entre el nitrógeno donante de electrones y la fracción atractora de electrones confiere reactividad de tipo Michael y una fuerte resistencia a la hidrólisis. La transaminación requiere que se desarrollen grupos amina libres. Sin embargo, la síntesis directa de poliuretanos/poliurea a partir de acetoacetatos/acetoamida y aminas terciarias todavía representa un camino atractivo para explorar [41].

2.3 Transalquilación.

El investigador de la Universidad de Lyon, Eric Drockenmuller, junto a sus colaboradores, desarrollaron un vitrímero (poli-líquido iónico de 1,2,3-triazolio) (PTIL) con la ayuda de un monómero de α -azida- ω -alquino y un reticulante funcional de 1,6-dibromohexano, donde el reticulante se comporta como un agente de cuaternización [42].

El intercambio se inicia y termina mediante el ataque nucleofílico del contra anión y el triazol a los haluros de alquilo, que da como respuesta una rápida unión y separación mediante intercambio disociativo. Por lo que es considerada como el eslabón perdido entre vitrímeros y las CAN disociativas.

2.4 Transcarbamoilación.

La transcarbamoilación de grupos carbamato en poliuretanos puede tomar diferentes caminos, dependiendo de las unidades químicas que estén involucradas. La ruta asociativa podría surgir por medio de la interacción catalizada entre dos unidades de carbamato distintas o también por la adición nucleofílica de grupos $-OH$. Por otra parte, la opción disociativa es indeseada, ya que puede dar lugar a reacciones secundarias perjudiciales a altas temperaturas. La transcarbamoilación es una reacción lenta debido al grupo carbamato es menos nucleofílico que los ésteres. Por esta razón, para conseguir una rapidez suficiente, se requiere el alcanzar temperaturas superiores a $200^{\circ}C$, lo que desencadenaría las reacciones adversas. Por tanto, la aplicabilidad de la transcarbamoilación para algunos grupos como los poliuretanos sigue siendo un desafío.

En una investigación realizada por el departamento de ciencia e ingeniería de materiales, así como el departamento de ingeniería química y biológica de la Universidad Northwestern de Illinois descubrieron que las redes de polihidroxiuretano (PHU) sintetizadas en presencia de un catalizador son intrínsecamente reprocesables con recuperación total de propiedades a través de reacciones de intercambio de transcarbamoilación y aminólisis de carbonato cíclico reversible. Por otro lado, este nuevo material exhibe una excelente capacidad de reprocesamiento. Además, esta estructura también sirve como alternativa sostenible a las redes tradicionales de poliuretano (PU) [43].

2.5 Intercambio de iminas.

El doble enlace CN de una imina o base de Schiff es un conocido enlace reversible débil. Es único, ya que puede sufrir reacciones asociativas y disociativas: hidrólisis, transaminación y metátesis de imina. El objetivo de este mecanismo es formar vitrímeros basados en química de imina para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de las redes de poliimina que están implicadas en el monómero de

diamina y dialdehído. Normalmente, las iminas se preparan mediante una reacción de condensación entre un aldehído / cetona y una amina primaria [41].

2.6 Intercambio de disulfuro.

Los enlaces disulfuro son enlaces covalentes más débiles y, la metátesis disulfuro puede desarrollarse a una temperatura baja. Este proceso es ventajoso para introducir propiedades dinámicas de la red a temperaturas más bajas y mientras mantener al mismo tiempo resistencia de unión razonables.

La siguiente tabla muestra un resumen de parámetros en el desarrollo de diferentes materiales a partir de las reacciones o técnicas que hemos estudiado [41].

Tabla 7. Parámetros de los principales mecanismos químicos para desarrollar vitrímeros [Elaboración propia basada en los datos de: 44].

Mecanismo	Material	Temperatura de transición (Tg)	Condiciones curativas	Eficacia curativa	Fuerza Mecánica
Transestrificación	Triepoxi de base biológica	187 °C	220 °C y ligera presión	90%	62,8-69,2 MPa
	Epoxi con amina terciaria	130 °C	160 °C, 3 horas	57%	0,461 MPa
	Epoxi con nanoesferas de oro modificadas con polidopamina	42 °C	Ligero, 2 horas	90-100%	25 Mpa
Transalquilación	poli(líquido iónico de 1,2,3 triazolío)	-8 °C hasta 23 °C	-	-	15 MPa
	poli (tioéter)	-20 °C	160 °C, 45 min	100%	80 MPa
Transaminación	Poli (uretano vinílico)	87 °C	150 °C, 30 minutos	100%	2 x10 ³ MPa
Transcarbamoilación	Polihidroxiuretano	54 °C	160 °C, 4 MPa durante 8 horas	76%	2,2 ± 0,4 GPa
Iminas	Poliimina	102 °C	110 °C durante 30 minutos	-	49 MPa (muestra seca)

3. Nuevas funcionalidades.

En este punto se nombrarán y definirán nuevas funcionalidades que poseen los materiales vitrímeros. Por otra parte, estos materiales se encuentran aún en fase de desarrollo, por lo que muchos estudios son experimentales.

El objetivo principal de los materiales termoestables maleables, creados a partir de las redes covalentes adaptables a través de diferentes mecanismos, es hacerlos aptos para el reciclaje, ya que los materiales tradicionales no lo son y sin perder prestaciones.

Sin embargo, el uso de estas redes ha sorprendido a los investigadores, ya que también, se han descubierto otras funcionalidades que hasta ahora no se les podía atribuir a los materiales termoestables, ni tampoco a otras clases de polímeros. Esto se debe al cambio de topología causado por las reacciones intercambiables que aportan nuevas funciones, como las que se citarán a continuación, y también, muchos otros beneficios respecto a los materiales termoestables tradicionales.

En este punto se nombrarán las nuevas funciones descubiertas en los materiales termoestables maleables a través del uso de CAN y, también, se citarán ejemplos. Las funciones y ejemplos que se muestran corresponderán a las resinas epoxi, ya que es la resina más investigada actualmente gracias a sus prestaciones.

3.1 Reciclabilidad.

La reciclabilidad, como sucede con la función de la autorreparación, es una característica muy buscada dentro de los materiales compuestos de alto rendimiento, por parte de muchos campos industriales. Como se ha visto en este trabajo, los métodos actuales de tratamiento de los residuos de estos materiales no son eficientes en la gran mayoría de los casos y, es necesario desarrollar nuevos materiales termoestables que puedan ser reciclables. En el caso de los vitrímeros, los enlaces covalentes dinámicos de los que se constituyen son los responsables de conferirles la función de reciclabilidad.

Según las investigaciones que se han reportado hasta el momento, estos materiales se reciclan en base a dos mecanismos que se presentarán a continuación.

El primer mecanismo consiste en prensar en caliente los restos, las muestras rotas o productos defectuosos para su reutilización en base a reacciones intercambiables. Un ejemplo de este mecanismo fue llevado a cabo por Ibon Odriozola y sus compañeros del centro de investigación CIDETEC en San Sebastián (España) [45]. Reciclaron con éxito vitrímeros epoxi reforzados con fibra con

enlaces cruzados de disulfuro intercambiables. Después de que se hubiesen triturado los fragmentos rotos, se procedió a prensar los polvos en caliente para obtener una nueva película para su reutilización. Las muestras que habían sido recicladas mostraban un buen aspecto y las propiedades mecánicas eran comparables con las muestras sin alterar.

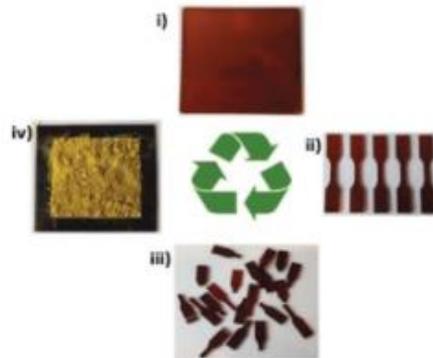


Figura 27. Proceso de reciclaje de vitrímero epoxi con enlaces disulfuro intercambiables [45].

El otro mecanismo es el que se produce mediante la degradación química y la disolución del vitrímero mediante la utilización de disolventes, que se pueden volver a polimerizar después de evaporarse. En una publicación [46], un vitrímero epoxi de base biológica se podía degradar fácilmente a altas temperaturas en etanol debido a la transesterificación entre los grupos hidroxilo del etanol y los grupos éster y, posteriormente, se curaba de nuevo. Con este método de reciclaje se permite la impresión 3D repetida de vitrímeros epoxi.

3.2 Autorreparación.

El interés por conseguir polímeros termoestables autorreparables o autocurables abarca múltiples sectores industriales. Es una idea muy interesante, ya que esta función aumenta la vida útil de dichos materiales mediante un curado fácil, autónomo o parcialmente asistido.

Los primeros pasos para conseguir esta función se dieron a partir de los efectos de relleno de defectos. Este mecanismo consistía en la rotura de microcápsulas por parte del avance de la grieta. Estas microcápsulas se encontraban dispersas por el material y provocaban la inundación de un agente curativo sin que existiese reacción directamente in situ. Aunque esta estrategia es efectiva, tiene una gran desventaja, y es que carece de repetitividad.

Lo ideal sería un material autorreparable capaz de soportar de forma autónoma un número infinito de ciclos de curado sin pérdida de propiedades o consistencia. La llegada de los materiales basados en CAN ha abierto las puertas a materiales curables y adaptables, que frecuentemente solo requieren una mínima intervención externa a través de la temperatura o la luz.

Los vitrimeros epoxi, debido a la reacción de intercambio de enlaces, poseen una alta eficacia de curado o reparación por estímulos externos. Un ejemplo de ello es el estudio que recoge la figura 36, en el que se reportó un vitrímero epoxi basado en el equilibrio de siloxano que fue capaz de curarse con calor [47]. Como se muestra en la figura, después de realizar el corte por la mitad (I) en una muestra, se presionó las superficies de las grietas juntas para registrar las caras de las grietas en el molde y, posteriormente, proceder a su calentamiento a 110°C durante 24h (II), la muestra se curó. A pesar de que el corte interior estaba completamente curado (III), todavía se podía observar la muestra de la cicatriz en la superficie (II). Además, en el estudio se registró que su resistencia a la tracción se recuperó al 81% (IV).

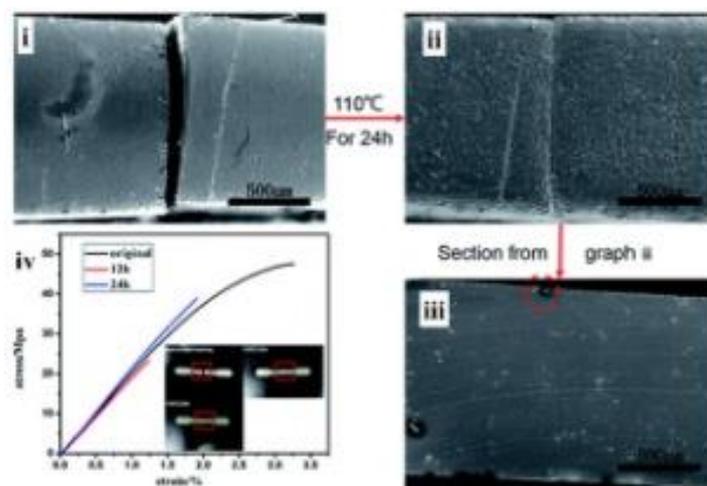


Figura 28. Imágenes SEM de la grieta presente en el vitrímero [47].

3.3 Soldabilidad.

La capacidad de soldabilidad es característica de los metales o de los vidrios de sílice, mientras que los polímeros termoplásticos también pueden soldarse por medio de la reptación de cadena cerca de la temperatura de transición vítrea. Conseguir esta propiedad o funcionalidad para los materiales termoestables sería de suma importancia para competir con el resto de los materiales en muchos sectores, además de abrir un abanico grande de nuevas aplicaciones, ya que permitiría la fabricación de formas complejas. Sin embargo, no es tarea fácil, debido a que en la práctica los termoestables no se pueden reprocesar una vez que se someten a la reacción de curado.

Teniendo esto en cuenta, Mathieu Capelot intentó probar las propiedades de los sistemas de epoxi/ácido soldados en presencia de un catalizador metálico ($Zn(Ac)_2$), puesto que los vitrimeros epoxi pueden soldarse mediante calentamiento, luz y disolvente. En su estudio [48], demostró que el uso de un catalizador al 5% en moles y una soldadura a una temperatura 150°C bajo una tensión de compresión del 25% durante un periodo de 1 hora, produjeron las mejores propiedades mecánicas

para sus muestras. También se observó que la cantidad de catalizador jugó un papel muy importante a la hora de obtener una soldadura efectiva.

En otra investigación de vitrímero epoxi/ácido, donde se tenía una película de este material basado en la transesterificación, se comprobó que se podía soldar covalentemente superponiendo dos películas y manteniéndola a 160°C durante 2h con una fuerza externa para asegurar un buen contacto [49]. La muestras que tenían catalizador se soldaron, por el contrario, las que no lo tenían no pudieron soldarse, lo que indicaba que la transesterificación ocurrió entre las diferentes superficies.

Por otro lado, también se informó en otro estudio sobre una soldadura de superficie sin presión [50]. Los autores de este estudio utilizaron etilenglicol para poder disolver y despolimerizar la capa de piel de vitrímero y obtener superficies pegajosas. Estas superficies se usaban como pegamento para soldar dos tiras juntas.

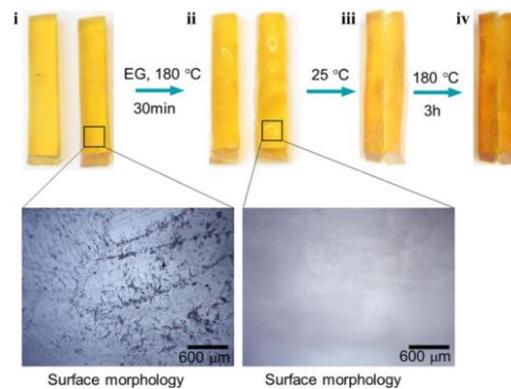


Figura 29. Resultado de la soldadura superficial asistida por etilenglicol 8EG9 del vitrímero epoxi / ácido [50].

3.4 Memoria de forma.

El efecto de memoria de forma (SME) se refiere a la capacidad que adquiere un material para recuperar su estado original, pero con una condición, y es que sólo debe darse en presencia de un estímulo adecuado. La gran mayoría de los polímeros, ya sean termoplásticos o termoestables, poseen esta capacidad, aunque este efecto depende del material seleccionado y del procesado que lleve dicho material.

Los materiales vitrímeros se encuentran entre medias de los polímeros termoestables y los termoplásticos. La virtud que poseen los vitrímeros es que pueden combinar su comportamiento con el efecto de memoria de forma para lograr obtener funciones novedosas, que son difíciles de conseguir con polímeros termoestables. La ventaja radica en que los polímeros termoestables convencionales, que poseen el SME, pueden mantener una forma permanente estable, pero la reticulación química conduce a una forma que no se puede alterar.

Los vitrimeros epoxi poseen una memoria de forma dual debido a la transición vítrea. Cuando se somete un vitrímero epoxi a una fuerza externa y a una temperatura superior a su T_g , éste se deforma, para posteriormente, su configuración deformada se enfríe por debajo de T_g . En ese punto se fija una forma temporal. Cuando se vuelve aplicar el estímulo mediante calor por encima de su T_g , la tensión interna que tiene se relaja y recupera su forma original.

Un ejemplo de este comportamiento está recogido por el estudio que realizó por Zenghui Yang, Qihua Wang y Tingmei Wang investigadores de la academia china de ciencias en Lanzhou (China) y del que se ha extraído la figura 29 [51]. En este estudio, se muestra un compuesto vitrímero epoxi/ácido-grafeno que tiene excelentes propiedades de memoria de forma. El compuesto vitrímero es capaz de reconfigurarse en nuevas formas permanentes para un nuevo efecto de memoria de forma, lo que permite que los vitrimeros epoxi sean multifuncionales. Gracias al efecto fototérmico del grafeno, la recuperación de la forma del material pudo activarse, en este caso con luz NIR, e incluso, se llegó a la activación paso a paso.

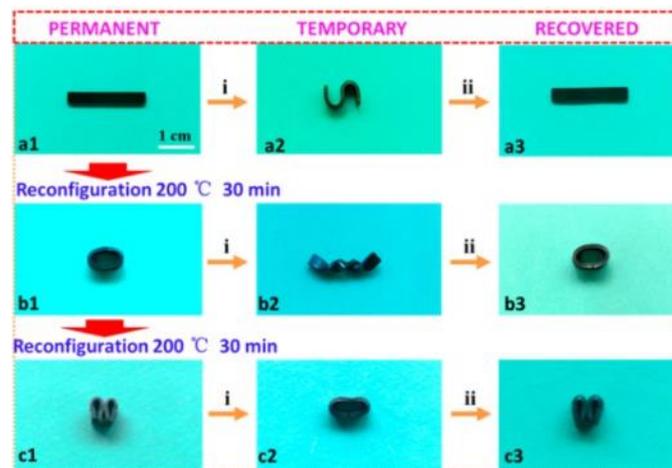


Figura 30. Demostración de la memoria de forma y recuperación [51].

Por otro lado, también podemos encontrar vitrimeros epoxi con efecto de forma triple, como recoge el estudio elaborado por Xiling Niu y sus compañeros de la Universidad de Nankai situada en China [52]. En este estudio se muestra cómo se parte de una película cuadrada de vinilo vitrímero epoxi S_0 . En primer lugar, se plegó en una forma temporal S_1 a 170°C (por encima de T_v). En el siguiente paso, se dobló en otra forma temporal S_2 a 85°C (por encima de T_g) y, por último, se enfrió a temperatura ambiente. Al recalentarlo a 85°C , la forma S_2 se recuperó a S_1 ; calentando adicionalmente a 170°C , la forma S_1 recuperó su película cuadrada permanente S_0 .

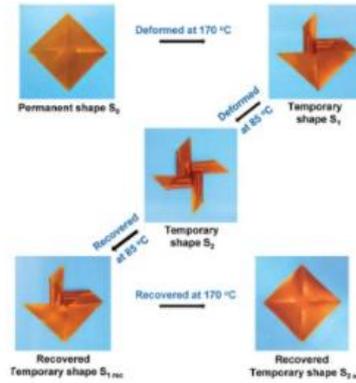


Figura 31. Representación del efecto de memoria de forma triple [52].

3.5 Relajación del estrés.

La relajación del estrés es una característica común en los materiales vítrimeros. Esta relajación se puede considerar más como un beneficio que como una nueva función, ya que mejora la procesabilidad del material y reduce los problemas que pueda presentar durante su uso.

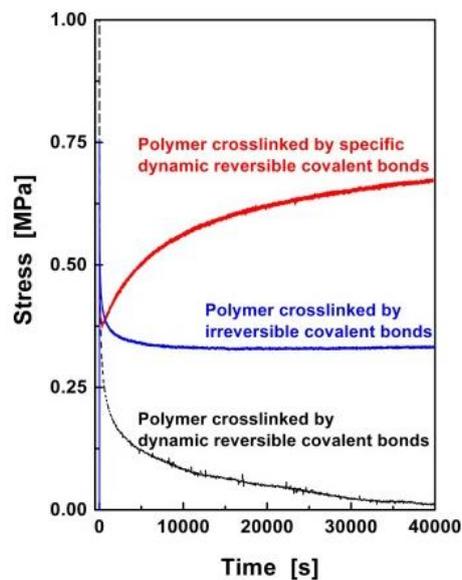


Figura 32. Curvas de tensión-tiempo medidas durante las pruebas de relajación de tensión de tracción de polímero reticulado con enlaces covalentes irreversibles (azul) y reversibles (negro) [29].

El estrés o la tensión interna del material aparece durante su conformado y puede dar lugar a una mala procesabilidad del material, que puede desembocar en un fallo durante su uso. Cuando el vítrimero se encuentra bajo una fuerza externa, la tensión interna que posee puede ser relajada por el cambio de topología durante la aplicación de altas temperaturas.

Para determinar la relajación de la tensión se pueden utilizar: la reología o el analizador mecánico dinámico (DMA). Además, según las pruebas de relajación del estrés, T_v (temperatura de transición de

congelación de la topología) y energía de activación (E_a) de vitrímer se pueden calcular de acuerdo con la ley de Arrhenius.

4. Vigilancia Tecnológica.

Una vez estudiados los vitrímeros, procedemos a realizar la vigilancia tecnológica. Cabe destacar, que hay pocas patentes de momento, ya que es una tecnología que se encuentra principalmente en fase experimental y la mayor parte de resultados que se han obtenido han sido de investigaciones. Por este motivo, las patentes que aparecerán en este apartado no siguen un orden o tienen un punto en común.

Por otro lado, los resúmenes que aparecerán con cada patente son los mismos que aparecen en la patente para evitar confusiones.

La línea de investigación de vitrímeros abre un campo muy importante, a la par que amplio, debido a las posibilidades que se han encontrado hasta el momento. Aunque las patentes publicadas hasta la fecha relacionadas con vitrímeros son escasas, las investigaciones que se están llevando a cabo muestran resultados muy prometedores, así como novedosos y, supondrán un cambio muy importante en el campo de polímeros. Por ello, este punto se complementa con los ejemplos de investigaciones que se mostrarán a lo largo del presente trabajo.

Nombre: Tinta termoendurecible reciclable de alto rendimiento para impresión 3D o 4D.

Número de patente: WO2019213134

Fecha: 2019-11-07

Resumen:

Se proporciona un polímero con memoria de forma termoestable reciclable y curable por UV. El polímero incluye un monómero basado en vitrímero y un fotoiniciador. El monómero a base de vitrímero incluye una primera unidad que proporciona una alta rigidez de cadena tras la polimerización del monómero, y una segunda unidad fotopolimerizable para la fotopolimerización del monómero bajo irradiación UV. El polímero tiene alta resistencia, alta rigidez, alto estrés de recuperación, alto almacenamiento de energía, eficiencia de reciclaje razonable y se puede imprimir usando SLA con alta resolución.

Nombre: Redes dinámicas para el reciclaje de polímeros termoendurecibles.

Número de patente: US10822467

Fecha: 2020-11-03

Resumen:

Métodos para reciclar polímeros termoendurecibles, en particular transformándolos en redes dinámicas con el uso de una solución de catalizador apropiada que transforma el polímero termoendurecible en una composición similar a un vitrímero. Los métodos incluyen la etapa de hinchar un polímero termoendurecible reticulado en una solución que incluye un catalizador, por lo que el catalizador se difunde en el polímero termoendurecible, en particular en la red termoendurecible. Tras la eliminación de la parte líquida de la solución, como el disolvente, el catalizador facilita la aparición de reacciones de intercambio a temperaturas elevadas, lo que convierte al sistema en una red dinámica. La composición vitrimerizada que tiene el polímero termoestable y el catalizador es reciclable y procesable y, por tanto, adecuada para muchos usos finales.

Nombre: Material de espuma de vitrímero de EVA (etileno vinil acetato) reciclable, así como el método de preparación y el método de reciclaje del mismo.

Número de patente: CN111218054

Fecha: 2021-05-14

Resumen:

La invención describe un material de espuma de vitrímero de EVA reciclable, un método de preparación y un método de reciclaje del mismo, en el que el material de espuma se prepara a partir de las siguientes materias primas: 100 partes de copolímero de etileno-acetato de vinilo, 5-30 partes de agente reticulante, 0,1-1 parte de catalizador, 10-24 partes de agente espumante, 1-10 partes de agente auxiliar espumante y 5-20 partes de agente de relleno. En primer lugar, mezclar copolímero de etileno-acetato de vinilo, un agente de reticulación y un catalizador mediante una extrusora para preparar un material vitrímero EVA reticulado covalente dinámico, luego mezclar el material vitrímero EVA con un agente espumante, un agente auxiliar espumante y un relleno. agente, y realizar la espumación por prensado en matriz para obtener el material vitrímero EVA. El material de espuma EVA se puede reciclar mediante un método de remodelado o espumado del material de espuma de vitrímero EVA nuevamente.

Nombre: Elastómero de vitrímero POE reciclable, material espumante y métodos de preparación y aplicaciones de los mismos.

Número de patente: CN112126150

Fecha: 2020-12-25

Resumen:

La invención describe un elastómero de vitrímico de POE (elastómero de poliolefina) reciclable, un material espumante, un método de preparación y una aplicación del mismo, en el que el elastómero de vitrímico de POE reciclable comprende los siguientes componentes de materia prima en partes en peso: 0-90 partes de etileno-octeno copolímero, 10-100 partes de copolímero de etileno-octeno modificado con resina epoxi, 1-30 partes de agente reticulante y 0,5-5 partes de catalizador. En comparación con el material de formación de espuma POE tradicional, el material de formación de espuma de vitrimer POE preparado por el método tiene las ventajas de la formación de espuma y la remodelación repetida, puede mantener buenas propiedades mecánicas y puede realizar eficazmente la reutilización y el reciclaje del material de espuma POE a granel.

5. Posibles aplicaciones de los vitrimeros epoxi.

Este punto se centra en las algunas de las posibles aplicaciones de los vitrimeros epoxi y, que se basan en estudios e investigaciones experimentales.

Los vitrimeros epoxi, en teoría, son capaces de reemplazar las resinas epoxi tradicionales utilizadas en varios sectores, ya que los vitrimeros poseen propiedades mecánicas y físicas muy parecidas a las epoxi tradicionales. Otra cualidad que destaca es su alto rendimiento a temperatura elevada debido al cambio de topología inducido en la red, a causa de la reacción intercambiable. Por otro lado, los vitrimeros epoxi también tienen la esperanza de tener otros usos potenciales derivados del material o diseños moleculares.

A continuación, se mostrarán posibles aplicaciones que pueden tener estos vitrimeros epoxi.

➤ **Membranas de nanofiltración.**

Las membranas de nanofiltración hechas a partir de vitrimeros epoxi con enlace disulfuro fueron desarrolladas por Bowden y sus compañeros [53]. Los poros dentro de la membrana se formaban por el espacio que surgía entre los enlaces cruzados químicos y físicos. Cuando se aplicó un estímulo químico, los poros se hicieron más grandes por la escisión de los enlaces disulfuro.

El estudio mostraba que antes de que se tratara la membrana, los productos químicos más pequeños (rojo) penetraron en ella. Posteriormente, se aplicó un estímulo químico para dividir los enlaces disulfuro, y que permitiera a los poros engrandecer gracias a esta división. Esto conllevó a que una molécula de tamaño mediano (verde) penetrase en la membrana mientras una molécula de gran tamaño (azul) estaba retenida.

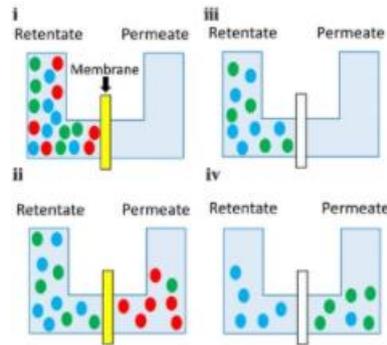


Figura 33. Esquema del funcionamiento de la membrana [53].

➤ **Retardantes de llama.**

Esta función se desarrolló durante una investigación de Zhou, profesor del departamento de química aplicada en la Universidad Politécnica de Northwestern, junto a otros compañeros [54]. Este equipo realizó un vitrímero epoxi curando una resina epoxi a base de ciclotrifosfaceno ciclolíneo con una diamina aromática que contiene disulfuro. El vitrímero resultante no solo podía reprocesarse y curarse a altas temperaturas debido al mecanismo de intercambio de disulfuro, sino que también desarrolló un excelente retardo de llama. El retardo de llama se derivó del retardo de llama de las estructuras de ciclotrifosfaceno. Además, la superficie del vitrímero quemado aparecía cubierta por una capa expandida rica en fósforo, que también mejoró significativamente la resistencia al fuego.

Se espera que este tipo de polímero se utilice en materiales compuestos reforzados con fibras, ya que tiene muchas aplicaciones en la industria aeroespacial y automotriz.

➤ **Electrónica usable.**

Deng, profesor del Instituto Tecnológico de Georgia, y su equipo desarrollaron un nanogenerador triboeléctrico (VTENG) basado en vitrímeros con enlaces disulfuro. No solo es un mecanismo nuevo recolector de energía mecánica, sino también un sensor táctil [55]. Este dispositivo proporciona una manera fácil de fabricar sistemas electrónicos flexibles y son autocurables.

Puede que se integren varios componentes eléctricos como baterías, sensores o transistores. Además, la incorporación de materiales poliméricos inteligentes en dispositivos electrónicos proporciona una nueva ruta para fabricar dispositivos flexibles.

➤ **Adhesivos.**

Los adhesivos junto a los recubrimientos son los usos más comunes dentro de las resinas termoestables, por lo que se espera que los vitrímeros, en este caso, los vitrímeros epoxi puedan sustituir a las resinas epoxi tradicionales y, además, se espera que sean reutilizables.

Para ello, se preparó un vitrímero completamente biológico con el fin obtener adhesivos recuperables. En este estudio [56], se curó lignina ozonizada con epoxi en presencia de un catalizador de zinc. Posteriormente, se aplicó este adhesivo a unas superficies de aluminio y se obtuvo una resistencia al cizallamiento por solape de 6,5 MPa, parecida a los valores que da una resina epoxi tradicional. Además, basándose en la transesterificación acelerada del catalizador, dos mitades separadas de las placas de aluminio se podían volver a unir a 190°C durante 1 hora. Esta técnica proporciona una gran aplicación para vitrímeros como adhesivos autocurativos y recuperables completamente biológicos.

➤ **Recubrimientos epoxi.**

Como se ha mencionado en el anterior apartado, los recubrimientos son una de las aplicaciones más comunes. En el artículo publicado por Han, investigador de ingeniería mecánica y de materiales en el estado de Washington, y sus coautores se desarrolló un recubrimiento vitrímero epoxi autocurativo a partir del curado de prepolímeros epoxi hiperramificados (HBE) con anhídrido succínico [57]. Gracias a la abundancia de grupos hidroxilo de HBE se obtuvo una rápida relajación de las tensiones y un curado eficiente a alta temperatura (>120°C). El espesor del recubrimiento rondaba las 80 µm y no solo tenía una excelente adherencia y dureza, sino que también podía curarse eficazmente a 150°C durante 1 hora.

Este tipo de recubrimientos epoxi resultan beneficiosos para reducir los desechos de estos materiales, alargando su vida útil.

6. Aplicación propuesta.

Fabricación por impresión 3D del encapsulado de chips mediante vitrímero epoxi.

La aplicación que se va a ver en este punto se trata de una hipótesis que está sustentada por la bibliografía que se ha visto a lo largo de este trabajo y con la que se verá en este punto. Por este motivo, no se tiene conocimiento de algunos datos, como pueda ser el coste y, por ello, no se puede realizar el correspondiente análisis de coste.

Una de las razones por las que se han elegido los vitrímeros como solución al problema planteado en este trabajo, a pesar de su reciente aparición, es el hecho de poder emplear diferentes técnicas como la impresión 3D, que con los polímeros termoestables tradicionales era difícil.

Dentro de las aplicaciones para la electrónica se ha elegido el encapsulado de chips, porque habitualmente se utiliza resina epoxi por su resistividad, pero los polímeros termoestables están presentes en más aplicaciones.

El empleo de polímeros en aplicaciones electrónicas pasa por una etapa de desarrollo acelerado. Hay muchas razones para este desarrollo: económicas, nuevas aplicaciones, nuevas funciones, etc. Además, ofrecen gran versatilidad, ya que pueden trabajar como: aislantes, conductores, semiconductores o dieléctricos. Además, hay que incluir las nuevas aplicaciones que se han desarrollado o mejorado por la introducción de materiales compuestos. Por tanto, existen un gran número de ventajas que aportan los polímeros para su utilización.

Los polímeros utilizados para la electrónica se pueden dividir en dos grandes grupos [58]:

- a) **Polímeros intrínsecamente conductores o semiconductores:** poseen esta funcionalidad debido a la estructura del polímero o al material con el que se dopa. Aunque no se conoce mucho de estos materiales, tienen una gran importancia, ya que se pueden conectar con sistemas orgánicos y en un futuro permitirán el desarrollo de chips a escala molecular.
- b) **Compuestos poliméricos:** permiten la creación de circuitos multicapa mediante un proceso sencillo. En la actualidad, se desarrollan adhesivos, conductores y aislantes que permiten la posibilidad de modificar el compuesto para lograr características ideales. En este grupo se ubica la aplicación que se investigará en este punto.

Es un sector muy importante, ya que permite avances en otras áreas, como puede ser la medicina. Por este motivo, la producción de dispositivos electrónicos cada vez es más elevada y es necesario el desarrollo de polímeros reciclables para el progreso de estos productos. Ya que, si no se recicla, ayudaría a que siga aumentando el volumen de desechos plásticos.

Dentro de las aplicaciones electrónicas se encuentran los chips. Estos dispositivos electrónicos se conocen como circuitos integrados, son estructuras de pequeño tamaño y delgadas, fabricadas mediante un material semiconductor (silicio). En aparatos electrónicos, estas piezas son las causantes del desarrollo de diversas funciones. El material termoestable se utiliza para el encapsulado de esta estructura y sirve como protección y, además, juega un papel importante ya que, si el chip resulta dañado, el aparato en el que está integrado no puede funcionar.

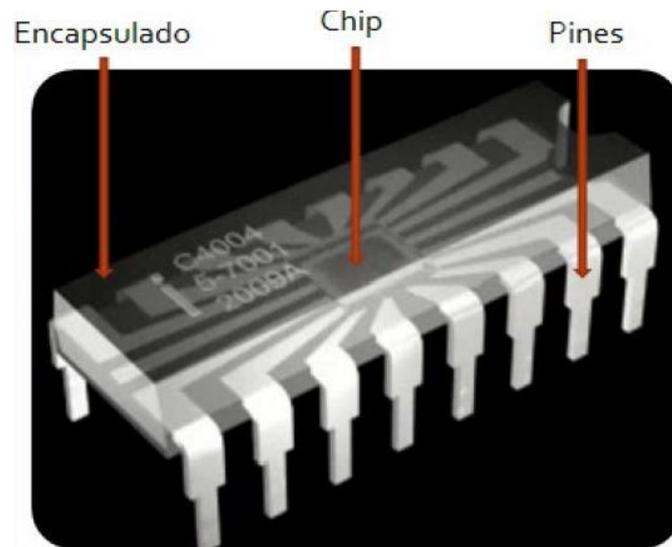


Figura 34. Esquema de un chip [59].

La alternativa que se propone para solucionar el problema del reciclaje es el uso de un vitrímero epoxi que sea fabricado mediante impresión 3D.

- **Vitrímeros epoxi**

La ventaja que posee esta aplicación es que al material termoestable no se le exigen prestaciones muy elevadas, lo cual supone un punto favorable para los vitrímeros. La única propiedad mecánica que se le exige es rigidez. La otra propiedad importante tiene que ver con las propiedades eléctricas, ya que debe ser aislante. El punto más crítico para esta aplicación se encuentra en el diseño, debido a que debe ser de pequeño tamaño. Este material, debido a su estructura basada en redes covalentes adaptables, es reciclable por lo que es un punto a favor para este material.

Otras características con las que debe contar el diseño son:

- Aislamiento térmico: esto se debe a que los circuitos electrónicos tienden a recalentarse.
- Ligero: a parte del pequeño tamaño que tienen deben ser también ligeros.
- Duradero.
- Libertad de diseño: permitir crear diferentes formas que el diseñador imagine.

En el campo de los vitrímeros, uno de los más investigados es el vitrímero epoxi debido al interés de sustituir la resina epoxi tradicional que trabaja en la matriz de los materiales compuestos reforzados con fibras. Aunque se ha conseguido importantes avances en este campo, aún se está lejos de producir este material a nivel industrial, pero como se ha visto en el anterior punto, se está investigando su uso en diversas aplicaciones. Los avances que se hagan de este material pueden repercutir positivamente en el campo de la electrónica.

En este trabajo, se han estudiado algunos de los mecanismos más relevantes de producción de vitrímeros. La tecnología de los vitrímeros se encuentra aún en una fase experimental, pero la transesterificación es uno de los mecanismos más investigados y que más resultados se han obtenido en este momento, por lo que podría ser un mecanismo factible. Además, este mecanismo se puede desarrollar con catalizador o sin él, por lo que supone una ventaja respecto al resto de los mecanismos.

Una vez elegido el tipo de vitrímero y el posible mecanismo de producción, hay que concretar las especificaciones que requiere la aplicación. En este caso, es sustituir una resina epoxi tradicional por un vitrímero epoxi, por lo que deberá poseer unos valores similares al original. En caso del encapsulamiento, hay que tener en cuenta la rigidez, la resistencia térmica y la resistencia eléctrica.

- **Rigidez.**

En este tipo de aplicaciones, las prestaciones mecánicas no son muy importantes en comparación con otras aplicaciones y, lo que se busca es dar una estabilidad a la estructura más que proporcionar elevadas propiedades mecánicas.

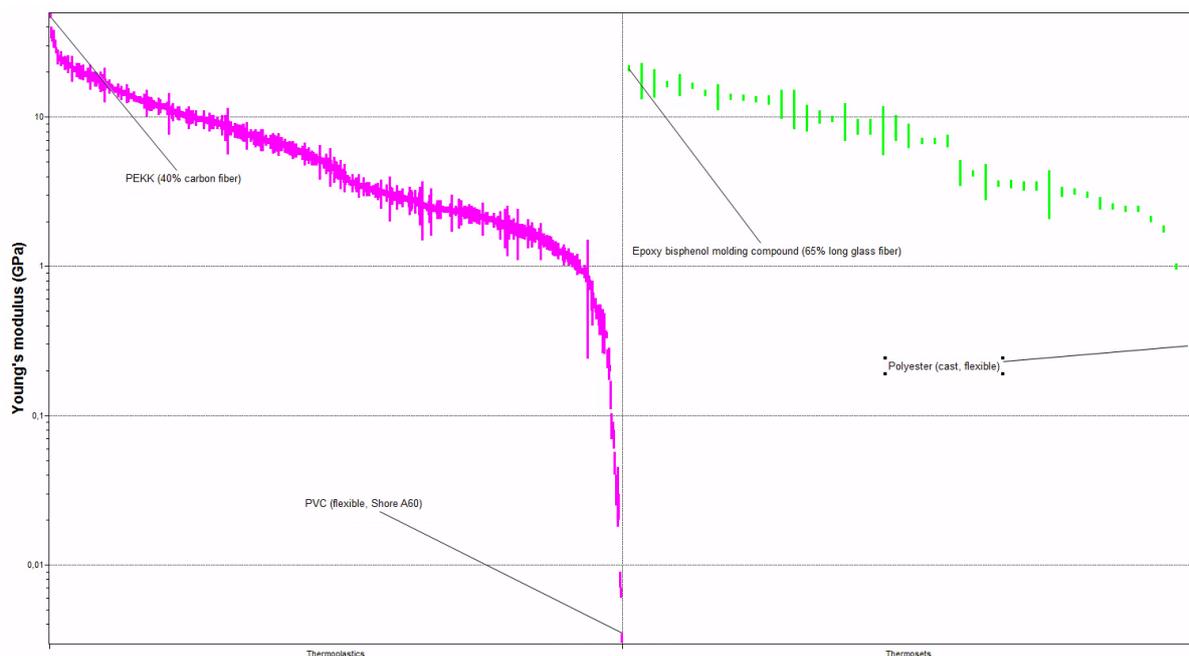


Figura 35. Comparación gráfica de los valores de módulo de Young (GPa) entre termoplásticos (izquierda y morados) y termoestables (derecha verdes) [11].

Como se observa en la figura, los valores más elevados, tanto para materiales termoplásticos como para materiales termoestables, se obtienen cuando su composición cuenta con refuerzo de fibras de vidrio o carbono. Por otro lado, los valores más bajos se obtienen para materiales que no contienen ningún refuerzo.

Por otra parte, si se eliminan los materiales con refuerzos, los valores de módulo de Young sufren un gran descenso como se puede apreciar en la figura 36.

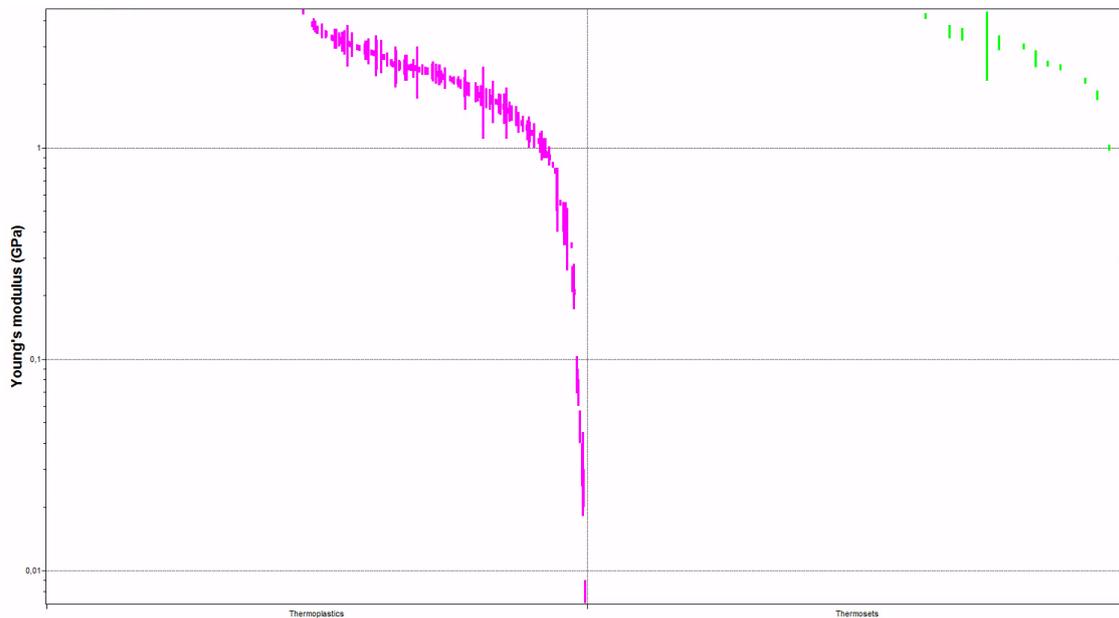


Figura 36. Comparación gráfica de los valores de módulo de Young (GPa) entre termoplásticos (izquierda y morados) y termoestables (derecha verdes) sin refuerzos [11].

- **Resistencia térmica**

Como ya se ha mencionado anteriormente, los dispositivos electrónicos pueden sobrecalentarse y, es por ello, por lo que el material seleccionado para la aplicación debe ser un buen aislante térmico, en este caso, con una baja conductividad eléctrica.

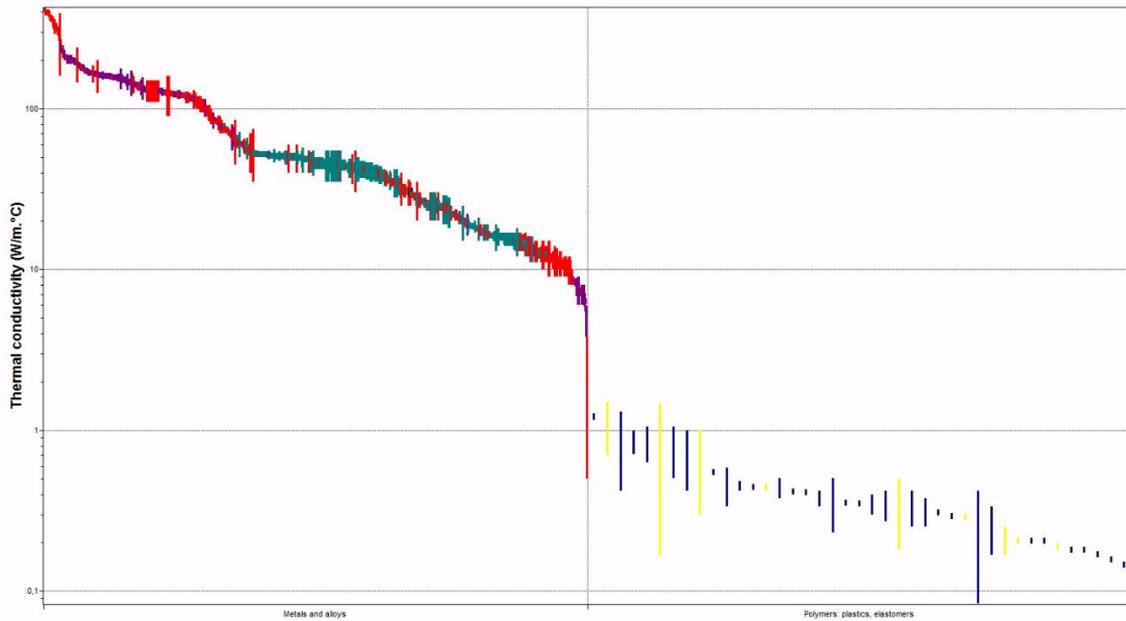


Figura 37. Comparación gráfica de la conductividad térmica ($W/m.^{\circ}C$) entre metales (izquierda) y termoestables (derecha) [11].

En esta gráfica se observa la alta conductividad térmica que existe en los metales en comparación con los polímeros termoestables. Es importante que el vitrímero epoxi tenga una baja conductividad térmica ya que, el circuito integrado que protege, suele ser un material con una conductividad alta y, si no se protegiese el circuito, el dispositivo quedaría gravemente dañado.

- **Resistencia eléctrica**

Es la propiedad más importante, ya que debe de recubrir al circuito para evitar la interacción con otros sistemas o que el circuito resulte dañado.

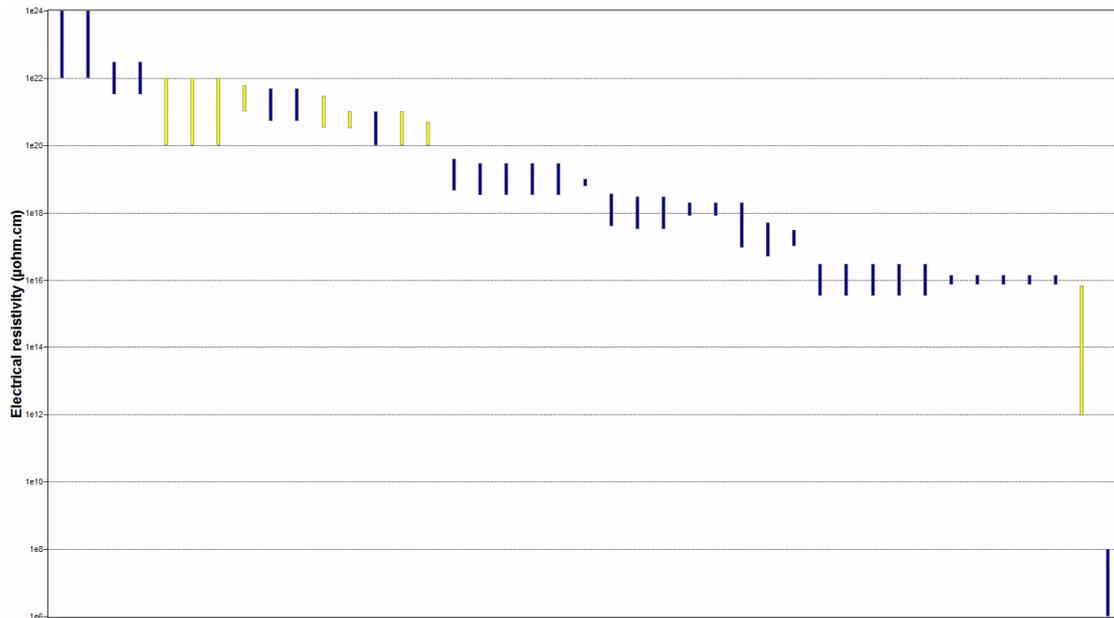


Figura 38. Representación de la resistividad eléctrica ($\mu\text{ohm.cm}$) para materiales termoestables. En amarillo aparecen las resinas epoxi [11].

En esta gráfica se aprecia como las resinas epoxi tienen el valor promedio más elevado de todos los materiales termoestables, por lo que es material idóneo para esta aplicación.

Estas gráficas sirven para conocer qué valores deben tener los vitrimeros epoxi y por qué son elegidas las resinas epoxi para el encapsulado de chips.

- Impresión 3D

La impresión 3D supone un método novedoso y revolucionario de fabricación de objetos y piezas, ya que puede emplear diferentes materiales y dotarlos de geometrías complejas. Este método consiste en un conjunto de tecnologías de fabricación por adición capaces de transformar un diseño digital realizado a través de un software en un objeto tridimensional por medio de la superposición de capas de un determinado material [60].

Esta técnica tiene algunas limitaciones, ya que solo se puede trabajar con determinados materiales y, para esta clase de material se necesita una impresora o método diferente. Sin embargo, se sigue investigando para poder procesar más tipos de materiales, así como unificar técnicas para mejorar la fabricación.

Este método de fabricación está disponible para resinas termoestables a través de la tecnología SLA (estereolitografía). Esta tecnología emplea resinas líquidas fotopoliméricas que se curan mediante luz ultravioleta en un tanque. El objeto se construye mediante la adición de capas finas de forma sucesiva a través del trazo de un láser de luz ultravioleta. La resina cura y se solidifica por la exposición al láser.

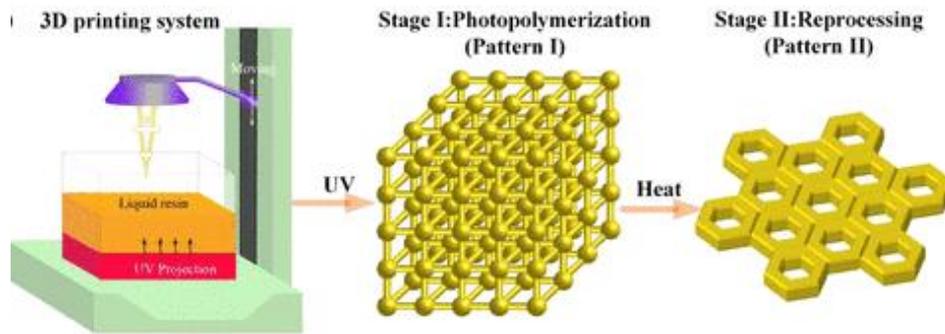


Figura 39. Impresión 3D (Proceso y estructura) [61].

Sin embargo, esta técnica presenta una serie de desventajas. La primera es que es un método complejo, lo que significa que su coste es más elevado que, por ejemplo, la impresión por inyección que se utiliza en los termoplásticos. Además, hay que sumarle que los termoestables que procesa necesitan de un curado mediante luz ultravioleta. Para polímeros como la resina epoxi supone un contratiempo, ya que a medida que pasa el tiempo se degrada y sus propiedades decaen rápidamente. Hay otros pequeños problemas adicionales, como pueden ser el no poder dar el color deseado a la pieza, la porosidad superficial que puede resultar del proceso y otros problemas similares que pueden surgir, pero se pueden solucionar con un tratamiento posterior, como sucede con otros métodos de fabricación.

Por otra parte, se encuentran los aspectos positivos de esta técnica de fabricación. La impresión 3D desde el punto de vista ingenieril supone dar un gran salto cualitativo, a pesar de que es un método que continúa en desarrollo. Disponer de un mecanismo que permita hacer realidad en un corto periodo de tiempo lo plasmado en un diseño supone un gran avance, ya que permitiría disponer de piezas o estructuras sin tiempos de esperas y realizar los pertinentes ensayos. Además, en muchos casos se eliminan puntos de unión entre piezas a través de adhesivos, tornillos, remaches y otros elementos de unión, que siempre son quebraderos de cabeza desde el punto de vista del diseño, ya que son puntos débiles. El reducir los tiempos siempre sirve para reducir los costes, además de eliminar mano de obra en muchos casos.

Para aplicaciones electrónicas, este método posee otras ventajas muy importantes. Desde el punto de vista del diseño de dispositivos electrónicos, siempre se busca reducir el tamaño, es decir, se busca miniaturizar los diseños, y con esta técnica es posible. Esto supone otro punto a favor, ya que el tiempo de procesado depende del tamaño de la pieza a fabricar, cuánto más pequeña sea la pieza, mayor volumen de producción se obtendrá. Otra ventaja que tiene este proceso es que puede darse el autoabastecimiento o, por lo menos, realizar grandes lotes de producción sin depender de empresas externas, lo cual implicaría una bajada en los costes. La demanda de chips y de otros mecanismos

electrónicos sigue en aumento y, este año hay que sumarle el cierre de fronteras, lo que ha supuesto que muchas empresas no hayan cumplido con objetivos de producción por falta de piezas debido a que la mayoría proceden de China; y con este método de fabricación la falta de suministro no habría sucedido o, al menos, no habría sido tan relevante.

Por otro lado, también se están investigando y desarrollando soluciones para eliminar los aspectos negativos que se ha comentado anteriormente de este sistema. Para ello, se está estudiando la posibilidad de desarrollar una tinta epoxi para poder ser empleada en la impresión 3D y que utilice la tecnología de impresión por inyección, propia de los materiales termoplásticos [62]. Además, el período de curado podría tener lugar en un horno sin necesidad de contar con una lámpara de rayos UV, lo que supondría una ventaja para los vitrímeros epoxi.

Hay que añadir un aspecto importante y es la personalización que permite la impresión 3D y es una característica relevante para desarrollar nuevos diseños, ya que los chips suelen esconderse en el interior del dispositivo para no llamar la atención y, también, para no resultar dañado. Por lo que, la posibilidad de personalizar el diseño de la aplicación donde vaya a incorporarse el chip resulta una propiedad muy atractiva desde el punto de vista estético.

Uno de los puntos más importantes del estudio mencionado, es el reciclaje. El reciclado de estas tintas se llevaría a cabo por medio de un proceso químico que consiste en introducir el material a reciclar en un recipiente que contiene un disolvente llamado etilenglicol y, a continuación, se sellaría el recipiente a alta temperatura (aproximadamente 180°C). Posteriormente, se evaporaría el exceso de disolvente y la solución resultante sería el polímero disuelto, que se puede reutilizar para el mismo cometido.

En resumen, esta propuesta consistiría en combinar los vitrímeros epoxi con la impresión 3D. Aunque es una propuesta que no se ha llevado a cabo de momento, si se han hecho estudios e investigaciones en el campo de la impresión tridimensional con vitrímeros para que en un futuro sea posible.

CONCLUSIONES.

Los materiales vitrímeros han surgido en la última década como una posible solución frente a los problemas que presentan los polímeros termoestables. Estos problemas tienen que ver con su procesado ya que, una vez que llegan a gelificación, no se pueden reprocesar, reparar, ni reciclar. Esto supone una gran desventaja ya que, la utilización de resinas termoestables para la formación de materiales compuestos había supuesto un gran cambio debido a su incorporación en sectores como el aeronáutico, provocando una importante revolución. Pero estos problemas han supuesto un gran frenazo en la utilización de dichos materiales.

Estos materiales, semejantes a los polímeros termoestables tradicionales, se diferencian en su estructura interna por la incorporación de redes adaptables covalentes (CAN). Aunque existen otras reacciones que también utilizan este tipo de redes, son los vitrímeros los que mejores resultados están obteniendo. Sin embargo, es una tecnología que se encuentra aún en fase desarrollo, ya que se conocen hace relativamente poco tiempo frente a otras operaciones como las reacciones Diels-Alder. Por esta razón, aún se deben resolver algunos problemas, como puedan ser la insolubilidad que presentan algunos catalizadores o la mala estabilidad frente a la oxidación.

Pero ante las desventajas, los vitrímeros también presentan ventajas en forma de nuevas funciones que antes los materiales termoestables no tenían. Las nuevas funciones más destacables son: capacidad de reciclaje, curado, soldabilidad, memoria de forma y relajación del estrés. Estas virtudes se han comprobado sobre todo en resinas epoxi, ya que son las más investigadas por sus grandes prestaciones.

Además, se debe aprovechar el problema del reciclaje para desarrollar nuevos materiales termoestables que sean capaces de poder emplearse en otros sistemas de fabricación o el desarrollo de nuevas aplicaciones. Por este motivo, el desarrollo de una tinta vitrímera epoxi mejoraría la técnica de impresión 3D para el empleo de estos materiales, pudiendo desarrollar nuevas aplicaciones. Este método, que también se encuentra en desarrollo, ya ha conseguido importantes logros y, poco a poco, se está convirtiendo en una técnica cada vez más popular, que junto al desarrollo de los vitrímeros tiene un sinfín de posibilidades. Para ello, se debe investigar y profundizar en estos campos, ya que los resultados pueden ser brillantes.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Todo en Polímeros, «Historia,» [En línea]. Disponible en: <https://todoenpolimeros.com/>.
- [2] Universidad de Burgos, «historia de los plásticos,» [En línea]. Disponible en: <https://historiamateriales.ubuinvestiga.es/plasticos/>.
- [3] Ecología verde, «ecologíaverde,» [En línea]. Disponible en: <https://www.ecologiaverde.com/cuanto-tarda-en-degradarse-el-plastico-2693.html>.
- [4] PlasticsEurope, «Plásticos-Situación en 2019,» [En línea]. Disponible en: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/2511-plasticos-situacion-en-2019>.
- [5] Concepto. de, «Concepto de polímeros,» [En línea]. Disponible en: <https://concepto.de/polimeros/>.
- [6] Ravve, A. Principles of polymer chemistry, vol. 1, 2000.
- [7] Mexpolímeros, «Mexpolímeros,» [En línea]. Disponible en: <https://www.mexpolimeros.com/tg.html>.
- [8] ZueraPVC, «tipos-de-plásticos,» [En línea]. Disponible en: <https://sites.google.com/site/zuerapvc/tipos-de-plasticos-termoplasticos-termoestables-y-elastomeros>.
- [9] Textos científicos.com «polímeros cristalinos y amorfos,» [En línea]. Disponible en: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/estructura>.
- [10] Ramis Juan, X. (1994, enero 13). Estudio de la eficiencia de sistemas químicos del curado de resinas de poliéster insaturado (Tesis doctoral). UPC, Departament de Màquines i Motors Tèrmics. Disponible en: <http://hdl.handle.net/2117/93997>.
- [11] CES EduPack software, Cambridge: Granta Design Limited, 2020.
- [12] Universitat Politècnica de València, «Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales, » [En línea]. Disponible en: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Indice_FCM.html.
- [13] Greelane, «la fascinante historia de los materiales plásticos compuestos,» [En línea]. Disponible en: <https://www.greelane.com/es/ciencia-tecnolog%c3%ada-matem%c3%a1ticas/ciencia/history-of-composites-820404/>.

- [14] Zhang, J; Chevali. V.S; Wang. H; & Wang. C. Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling. *Composites Part B: Engineering*. 2020; 193:108053.
- [15] Navalcomposites, «Navalcomposites,» [En línea]. Disponible en: <https://www.navalcomposites.com/materiales-compuestos>.
- [16] Nanotubo.com.ar, «nanotubo.com.ar,» [En línea]. Disponible en: <http://www.nanotubo.com.ar/nota.php?id=15>.
- [17] Vehículos al final de su vida útil – EUR- Lex, « Vehículos al final de su vida útil,» [En línea]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:I21225&from=CS>.
- [18] Pickering, S. J. (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 37(8), 1206-1215.
- [19] Residuos Profesional, «Residuosprofesional,» [En línea]. Disponible en: <https://www.residuosprofesional.com/sistema-reciclar-palas-aerogeneradores/>.
- [20] Oliveux, G; Dandy, L.O; & Leeke, G.A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*. 2015; 72:61-99.
- [21] Rani, M; Choudhary, P; Krishnan, V; & Zafar, S. (2021). A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades. *Composites Part B: Engineering*, 108768.
- [22] Pimenta, S; & Pinho, S. T. (2011). Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste management*, 31(2), 378-392.
- [23] Alabiso, W; & Schlögl, S. (2020). The impact of vitrimers on the industry of the future: Chemistry, properties and sustainable forward-looking applications. *Polymers*, 12(8), 1660.
- [24] Fortman, D. J; Brutman, J. P; Cramer, C. J; Hillmyer, M. A; & Dichtel, W. R. (2015). Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers. *Journal of the American Chemical Society*, 137(44), 14019-14022.
- [25] Montarnal, D; Capelot, M; Tournilhac, F; & Leibler, L. (2011). Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, 334(6058), 965-968.
- [26] Denissen, W; Winne, J. M; & Du Prez, F. E. (2016). Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chemical science*, 7(1), 30-38.

- [27] Yue, L; Guo, H; Kennedy, A; Patel, A; Gong, X; Ju, T; ... & Manas-Zloczower, I. (2020). Vitrimerization: Converting Thermoset Polymers into Vitrimers. *ACS Macro Letters*, 9(6), 836-842.
- [28] Cui, C; Chen, X; Ma, L; Zhong, Q; Li, Z; Mariappan, A; ... & Zhang, Y. (2020). Polythiourethane Covalent Adaptable Networks for Strong and Reworkable Adhesives and Fully Recyclable Carbon Fiber-Reinforced Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(42), 47975-47983.
- [29] Zhang, S; Zhang, Y; Wu Y; & al. A magnetic solder for assembling bulk covalent adaptable network blocks. *Chemical science (Cambridge)*. 2020;11(29):7694-7700.
- [30] Capelot, M; Montarnal, D; Tournilhac, F; & Leibler, L. (2012). Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *Journal of the american chemical society*, 134(18), 7664-7667.
- [31] Zhang, Z. P; Rong, M. Z; & Zhang, M. Q. (2018). Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: A promising innovative pathway towards new materials and new functionalities. *Progress in Polymer Science*, 80, 39-93.
- [32] Legrand, A; & Soulié-Ziakovic, C. (2016). Silica-epoxy vitrimer nanocomposites. *Macromolecules*, 49 (16), 5893-5902.
- [33] Yue, L; Amirkhosravi, M; Gong, X; Gray, T. G; & Manas-Zloczower, I. (2020). Recycling Epoxy by Vitrimerization: Influence of an Initial Thermoset Chemical Structure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(33), 12706-12712.
- [34] Zhao, W; Feng, Z; Liang, Z; Lv, Y; Xiang, F; Xiong, C; ... & Ni, Y. (2019). Vitrimer-cellulose paper composites: a new class of strong, smart, green, and sustainable materials. *ACS applied materials & interfaces*, 11(39), 36090-36099.
- [35] Fernández, G. «Mecanismo de Diels Alder. Obtenido de Química Orgánica, » [En línea]. Disponible en: <http://www.quimicaorganica.net>.
- [36] Konuray, O; Fernández-Francos, X; De la Flor, S; Ramis, X; & Serra, À. (2020). The Use of Click-Type Reactions in the Preparation of Thermosets. *Polymers*, 12(5), 1084.
- [37] Chen, X; Dam, M. A; Ono, K; Mal, A; Shen, H; Nutt, S. R; ... & Wudl, F. (2002). A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science*, 295(5560), 1698-1702.
- [38] Hou, H; Yin, J; & Jiang, X. (2016). Reversible Diels–Alder reaction to control wrinkle patterns:

- from dynamic chemistry to dynamic patterns. *Advanced Materials*, 28(41), 9126-9132.
- [39] Li, Q; Ma, S; Li, P; Wang, B; Feng, H; Lu, N; ... & Zhu, J. (2021). Biosourced Acetal and Diels–Alder Adduct Concurrent Polyurethane Covalent Adaptable Network. *Macromolecules*, 54(4), 1742-1753.
- [40] Chen, X; Wudl, F; Mal, A. K; Shen, H; & Nutt, S. R. (2003). New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials. *Macromolecules*, 36(6), 1802-1807.
- [41] Jin, Y., Lei, Z., Taynton, P., Huang, S., & Zhang, W. (2019). Malleable and recyclable thermosets: The next generation of plastics. *Matter*, 1(6), 1456-1493.
- [42] Obadia, M. M; Mudraboyina, B. P; Serghei, A; Montarnal, D; & Drockenmuller, E. (2015). Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C–N bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 137(18), 6078-6083.
- [43] Chen, X; Li, L; Jin, K; & Torkelson, J. M. (2017). Reprocessable polyhydroxyurethane networks exhibiting full property recovery and concurrent associative and dissociative dynamic chemistry via transcarbamoylation and reversible cyclic carbonate aminolysis. *Polymer Chemistry*, 8(41), 6349-6355.
- [44] Krishnakumar, B; Sanka, R. P; Binder, W. H; Parthasarthy, V; Rana, S; & Karak, N. (2020). Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123820.
- [45] de Luzuriaga, A. R; Martin, R; Markaide, N; Rekondo, A; Cabañero, G; Rodríguez, J; & Odriozola, I. (2016). Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites. *Materials Horizons*, 3(3), 241-247.
- [46] Yang, X; Guo, L; Xu, X; Shang, S; & Liu, H. (2020). A fully bio-based epoxy vitrimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange. *Materials & Design*, 186, 108248.
- [47] Wu, X; Yang, X; Yu, R; Zhao, X. J; Zhang, Y; & Huang, W. (2018). A facile access to stiff epoxy vitrimers with excellent mechanical properties via siloxane equilibration. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(22), 10184-10188.
- [48] Capelot, M; Montarnal, D; Tournilhac, F; & Leibler, L. (2012). Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *Journal of the american chemical*

society, 134(18), 7664-7667.

- [49] Hayashi, M; Yano, R; & Takasu, A. (2019). Synthesis of amorphous low T_g polyesters with multiple COOH side groups and their utilization for elastomeric vitrimers based on post-polymerization cross-linking. *Polymer Chemistry*, 10(16), 2047-2056.
- [50] Shi, Q; Yu, K; Dunn, M. L; Wang, T; & Qi, H. J. (2016). Solvent assisted pressure-free surface welding and reprocessing of malleable epoxy polymers. *Macromolecules*, 49(15), 5527-5537.
- [51] Yang, Z; Wang, Q; & Wang, T. (2016). Dual-triggered and thermally reconfigurable shape memory graphene-vitrimer composites. *ACS applied materials & interfaces*, 8(33), 21691-21699.
- [52] Niu, X; Wang, F; Kui, X; Zhang, R; Wang, X; Li, X; ... & Shi, A. C. (2019). Dual Cross-linked Vinyl Vitrimer with Efficient Self-Catalysis Achieving Triple-Shape-Memory Properties. *Macromolecular rapid communications*, 40(19), 1900313.
- [53] Gilmer, C. M; & Bowden, N. B. (2018). Reactive epoxy nanofiltration membranes with disulfide bonds for the separation of multicomponent chemical mixtures. *ACS omega*, 3(8), 10216-10224.
- [54] Zhou, L; Zhang, G; Feng, Y; Zhang, H; Li, J; & Shi, X. (2018). Design of a self-healing and flame-retardant cyclotriphosphazene-based epoxy vitrimer. *Journal of materials science*, 53(9), 7030-7047.
- [55] Deng, J; Kuang, X; Liu, R; Ding, W; Wang, A. C, Lai, Y. C, ... & Wang, Z. L. (2018). Vitrimer elastomer-based jigsaw puzzle-like healable triboelectric nanogenerator for self-powered wearable electronics. *Advanced Materials*, 30(14), 1705918.
- [56] Zhang, S; Liu, T; Hao, C; Wang, L; Han, J; Liu, H; & Zhang, J. (2018). Preparation of a lignin-based vitrimer material and its potential use for recoverable adhesives. *Green Chemistry*, 20(13), 2995-3000.
- [57] Han, J; Liu, T; Hao, C; Zhang, S; Guo, B; & Zhang, J. (2018). A catalyst-free epoxy vitrimer system based on multifunctional hyperbranched polymer. *Macromolecules*, 51(17), 6789-6799.
- [58] Neftalí Núñez Mendoza, «Electrónica de polímeros. Panorámica,» [En línea]. Disponible en: <https://www.etsist.upm.es/uploaded/486/artinef/Articulo%20electronica%20de%20polimeros%20panoramica%202001%20.pdf>.
- [59] Masterhacks Blog, «Características de los circuitos integrados,» [En línea]. Disponible en:

<https://blogs.masterhacks.net/ingenieria/electronica/caracteristicas-de-los-circuitos-integrados/>.

- [60] Autodesk «Impresión 3D,» [En línea]. Disponible en: <https://www.autodesk.es/solutions/3d-printing>.
- [61] Gao, H; Sun, Y; Wang, M; Wang, Z; Han, G; Jin, L; ... & Zhang, K. (2020). Mechanically Robust and Reprocessable Acrylate Vitrimers with Hydrogen-Bond-Integrated Networks for Photo-3D Printing. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- [62] Shi, Q; Yu, K; Kuang, X; Mu, X; Dunn, C. K; Dunn, M. L; ... & Qi, H. J. (2017). Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy. *Materials Horizons*, 4(4), 598-607.
- [63] Alabiso, W; & Schlögl, S. (2020). The impact of vitrimers on the industry of the future: Chemistry, properties and sustainable forward-looking applications. *Polymers*, 12(8), 1660.
- [64] Urdl, K; Kandelbauer, A; Kern, W; Müller, U; Thebault, M; & Zikulnig-Rusch, E. Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers—a critical review. *Progress in Organic Coatings*. 2017; 104:232-249.

ANEXOS

Anexo 1. Esquemas de procesos de química click.

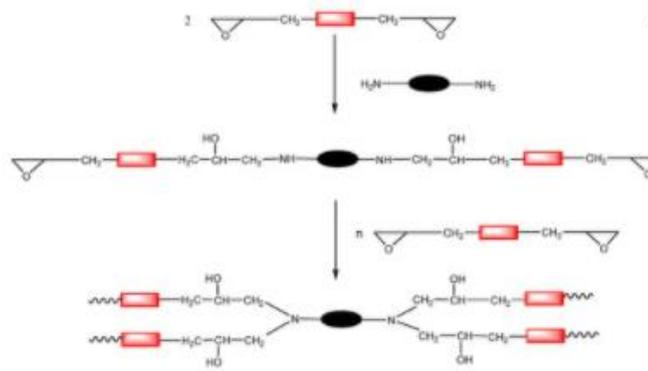


Figura 40. Esquema del proceso de curado por reacción de clic epoxi-amina [36].

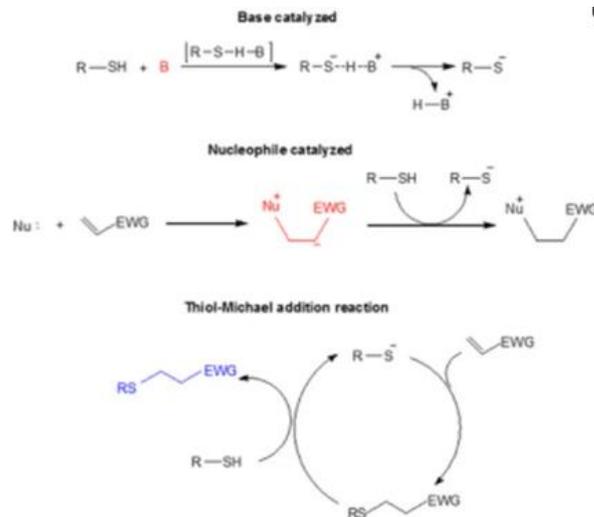


Figura 41. Esquema del mecanismo esquemático de la reacción tiol-Michael. En azul Michael se indican aductos de tiol y en rojo las especies iniciadoras [36].

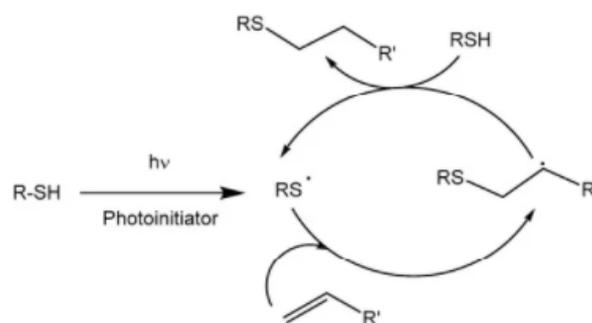


Figura 42. Esquema del mecanismo de la reacción tiol-eno [36].

Anexo 2. Esquema de los mecanismos de vitrimeros

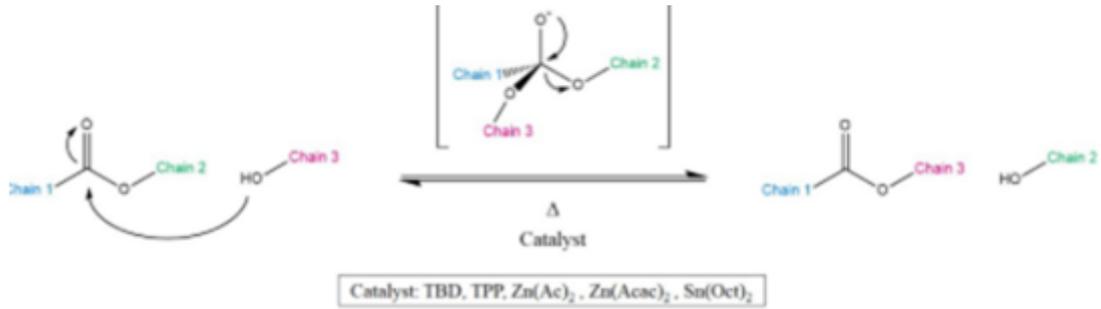


Figura 43. Representación del mecanismo de Transesterificación (TE) junto con los catalizadores más comunes. Como resultado, las Cadenas 2 y 3 intercambian posiciones, produciendo de nuevo un alcohol y un éster [63].

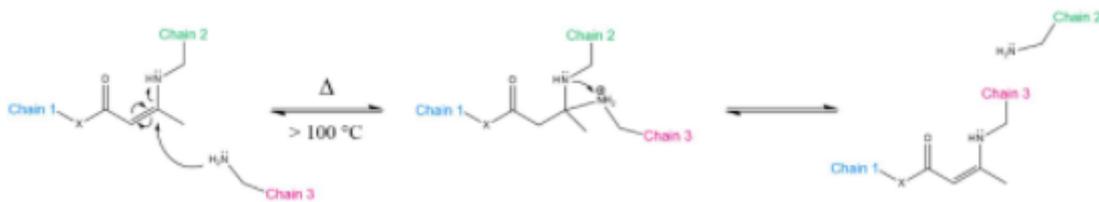


Figura 44. Mecanismo de transaminación de acilos vinílicos [63].

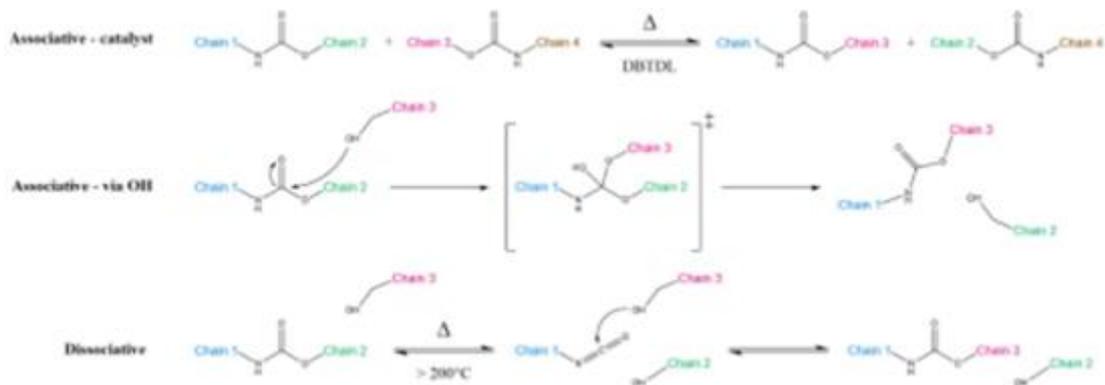


Figura 45. Transcarbamoylación de unidades de uretano [63].

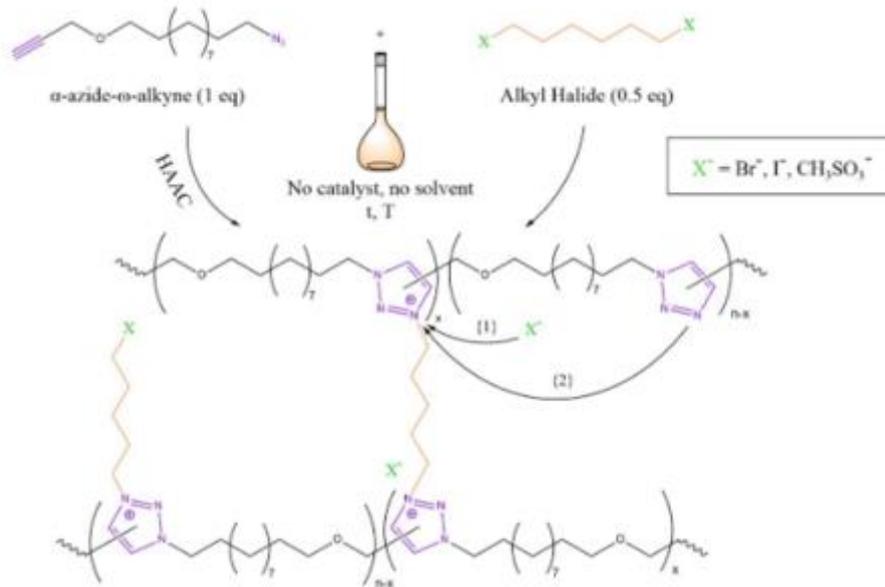


Figura 46. Esquema del mecanismo PTIL basadas en sales de 1.2.3-triazol descrito por Drocknmuller [63].

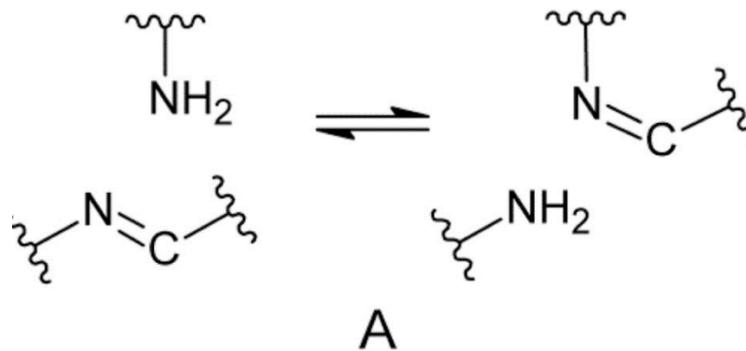


Figura 47. Reacción de intercambio de una imina con una amina [64].

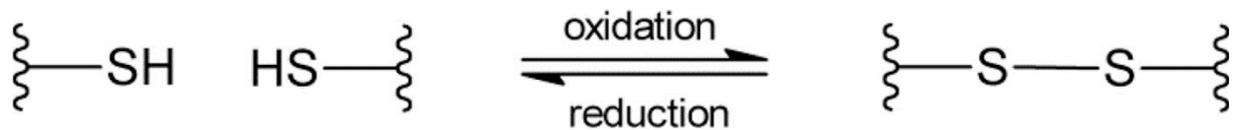


Figura 48. Formación de disulfuro oxidativo a partir de tioles [64].

Anexo 3. Índice de figuras.

<i>Figura 1. Distribución en porcentaje de la recogida de los residuos plásticos en los diferentes países de Europa [4].</i>	2
<i>Figura 2. Estructura química del polietileno [6].</i>	3
<i>Figura 3. Esquema de las propiedades y usos de los principales termoplásticos [Elaboración propia].</i>	6
<i>Figura 4. Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable. (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta. (d) Termoestable, curado total [10].</i>	8
<i>Figura 5. Resumen esquemático de las principales características de las resinas termoestables y representación de su estructura química [Elaboración propia].</i>	10
<i>Figura 6. Esquema de las clases de elastómeros en función de composición química [Elaboración propia].</i>	11
<i>Figura 7. Representación gráfica: Precio (€/kg) vs Módulo de Young (GPa) [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 10]. En rojo aparece el material compuesto de poliéster reforzado con fibra de vidrio y en verde la resina epoxi reforzada con fibra de carbono.</i>	13
<i>Figura 8. Demanda mundial de CFRP en kilo toneladas por año [15].</i>	13
<i>Figura 9. Evolución del porcentaje de materiales compuestos empleados en diferentes modelos de aviones de Airbus [16].</i>	14
<i>Figura 10. Valor calorífico de los compuestos termoestables [18].</i>	16
<i>Figura 11. Proceso de reciclaje de lecho fluidizado [18].</i>	17
<i>Figura 12. Comparación de propiedades mecánicas entre fibra de vidrio virgen, que aparecen en color azul, y reciclada como resultado de los diferentes métodos de reciclaje empleados y que aparece en color rojo. a) Resistencia a tracción usando método mecánico. b) Resistencia a tracción usando método térmico. c) Resistencia a tracción usando método químico. d) Comparación del módulo de resistencia a tracción entre fibras de vidrio vírgenes y recicladas. e) Comparación de la resistencia de deformación por fallo [21].</i>	21
<i>Figura 13 Propiedades mecánicas de fibras de carbono recicladas y vírgenes. En color negro las fibras vírgenes y en color verde las fibras recicladas (a) Módulo de Young. (b) Fuerza. (c) Resistencia al corte interfacial con resina epoxi [22].</i>	22
<i>Figura 14. Esquema de representación A) Intercambio disociativo y B) Intercambio asociativo en redes dinámicas adaptativas covalentes [26].</i>	25
<i>Figura 15. Representación gráfica para los valores de resistencia a tracción para las resinas termoestable. El recuadro señala el rango de valores comprendido entre 42-63 MPa obtenidos en el estudio 11.</i>	27
<i>Figura 16. Representación gráfica del módulo de Young para las diferentes resinas termoestables recogidas en la base de datos. [11].</i>	27
<i>Figura 17. Representación gráfica de los dos posibles casos descritos (a) $T_v > T_g$ y (b) $T_v < T_g$ [31].</i>	30
<i>Figura 18. Representación gráfica de las resinas epoxi registradas en la base de dato. [11].</i>	32
<i>Figura 19. Representación gráfica de los valores de módulo de Young de las diferentes resinas epoxi recogidas en la base de datos [11].</i>	33
<i>Figura 20. Esquema gráfico reacción Diels-Alder [35].</i>	34
<i>Figura 21. Esquema representativo de los sustituyentes (en rojo) dando carga al dieno [35].</i>	34
<i>Figura 22. Esquema representativo de los sustituyentes (en rojo) robando carga al dienófilo [35].</i>	35
<i>Figura 23. Representación gráfica de la reversibilidad de los aductos de furano-maleimida mediante el proceso de Diels-Alder [36].</i>	35
<i>Figura 24. Formación de un patrón de pliegues en la superficie del material y su posterior retorno al estado original [38].</i>	37
<i>Figura 25. Esquema de reacciones de reticulación química [Elaboración propia].</i>	40
<i>Figura 26. Esquema de los mecanismos de vitrimerización [Elaboración propia].</i>	41
<i>Figura 27. Proceso de reciclaje de vitrímero epoxi con enlaces disulfuro intercambiables [45].</i>	46
<i>Figura 28. Imágenes SEM de la grieta presente en el vitrímero [47].</i>	47
<i>Figura 29. Resultado de la soldadura superficial asistida por etilenglicol 8EG9 del vitrímero epoxi / ácido [50].</i>	48
<i>Figura 30. Demostración de la memoria de forma y recuperación [51].</i>	49
<i>Figura 31. Representación del efecto de memoria de forma triple [52].</i>	50

<i>Figura 32. Curvas de tensión-tiempo medidas durante las pruebas de relajación de tensión de tracción de polímero reticulado con enlaces covalentes irreversibles (azul) y reversibles (negro) [29].</i>	50
<i>Figura 33. Esquema del funcionamiento de la membrana [53].</i>	54
<i>Figura 34. Esquema de un chip [59].</i>	57
<i>Figura 35. Comparación gráfica de los valores de módulo de Young (GPa) entre termoplásticos (izquierda y morados) y termoestables (derecha verdes) [11].</i>	58
<i>Figura 36. Comparación gráfica de los valores de módulo de Young (GPa) entre termoplásticos (izquierda y morados) y termoestables (derecha verdes) sin refuerzos [11].</i>	59
<i>Figura 37. Comparación gráfica de la conductividad térmica (W/m.°C) entre metales (izquierda) y termoestables (derecha) [11].</i>	60
<i>Figura 38. Representación de la resistividad eléctrica (μohm.cm) para materiales termoestables. En amarillo aparecen las resinas epoxi [11].</i>	61
<i>Figura 39. Impresión 3D (Proceso y estructura) [61].</i>	62
<i>Figura 40. Esquema del proceso de curado por reacción de clic epoxi-amina [36].</i>	71
<i>Figura 41. Esquema del mecanismo esquemático de la reacción tiol-Michael. En azul Michael se indican aductos de tiol y en rojo las especies iniciadoras [36].</i>	71
<i>Figura 42. Esquema del mecanismo de la reacción tiol-eno [36].</i>	71
<i>Figura 43. Representación del mecanismo de Transesterificación (TE) junto con los catalizadores más comunes. Como resultado, las Cadenas 2 y 3 intercambian posiciones, produciendo de nuevo un alcohol y un éster [63].</i>	72
<i>Figura 44. Mecanismo de transaminación de acilos vinílogos [63].</i>	72
<i>Figura 45. Transcarbamoilación de unidades de uretano [63].</i>	72
<i>Figura 46. Esquema del mecanismo PTIL basadas en sales de 1.2.3-triazol descrito por Drockrnmueller [63].</i>	73
<i>Figura 47. Reacción de intercambio de una imina con una amina [64].</i>	73
<i>Figura 48. Formación de disulfuro oxidativo a partir de tioles [64].</i>	73

Anexo 4. Índice de Tablas.

<i>Tabla 1. Esquema de las principales características de los tres tipos de polímeros [Elaboración propia].</i>	<i>4</i>
<i>Tabla 2. Propiedades y aplicaciones de resinas termoestables [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 11 y 12].</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 3. Fracciones de los diferentes productos de pirólisis obtenidos a diversas temperaturas [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 20].</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 4. Productos de pirólisis de diversos materiales compuestos [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 18].</i>	<i>19</i>
<i>Tabla 5. Coste energético aproximado para los diferentes procesos de reciclaje [Elaboración propia basada en la fuente de datos: 21].</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 6. Tiempos medios de relajación de los polímeros reticulados por enlaces covalentes dinámicos reversibles a las temperaturas de transición de congelación de la topología, T_v, y temperatura elevada [Elaboración propia basada en los datos de 31].</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 7. Parámetros de los principales mecanismos químicos para desarrollar vitrímeros [Elaboración propia basada en los datos de: 44].</i>	<i>44</i>