



Diseño de adhesivos reversibles y reciclables obtenidos mediante curado dual para aplicaciones industriales

S. De la Flor¹, P. Hidalgo¹, À. Serra², X. Fernández-Francos³, A. Roig^{2,4}

¹ Departamento de Ingeniería Mecánica. Universitat Rovira i Virgili. silvia.delaflo@urv.cat, pere.hidalgo@urv.cat

² Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. angels.serra@urv.cat

³ Laboratorio de Termodinámica (ETSEIB). Universitat Politècnica de Catalunya. xavier.fernandez@upc.edu

⁴ Ghent University, 9000 Ghent, Belgium. Adria.RoigGibert@UGent.be

Los adhesivos estructurales basados en polímeros termoestables son cada vez más utilizados en las uniones mecánicas debido a sus ventajas frente a otro tipo de fijaciones: distribución uniforme de tensiones, posibilidad de unir materiales disimilares y creación de uniones resistentes sin aumentar significativamente el peso. Sin embargo, la estructura reticulada de los tradicionales adhesivos termoestables limita su reprocesabilidad y capacidad de reparación, dificultando la recuperación del sustrato, a menudo formado por materiales de alto coste. Por ello, la industria de adhesivos está dirigiendo su atención a redes covalentes adaptables (CANs) para el desarrollo de adhesivos estructurales reversibles. Las CANs son unos nuevos materiales poliméricos muy prometedores gracias a que mantienen las excelentes características térmicas y mecánicas de los termoestables, pero con la capacidad de ser moldeados, reprocesados y reciclados como los termoplásticos debido a la dinamicidad de su estructura topológica bajo ciertos estímulos. Esta dinamicidad genera una notable y controlada disminución de la viscosidad, y, en consecuencia, una relajación de tensiones que permiten el reconformado, el reciclaje, el auto-soldado e, incluso, la auto-reparación. Estas propiedades distintivas, tan poco comunes en los termoestables convencionales debido a que los enlaces covalentes de dicha estructura topológica están entrecruzados, hacen que las CANs sean unos materiales mucho más respetuosos con el medio ambiente. Entre los sistemas CANs, los vitrímeros destacan por su gran potencial para aplicaciones como adhesivos industriales.

En este trabajo presentamos un nuevo grupo de vitrímeros basados en la combinación de dos reacciones dinámicas de intercambio de enlaces obtenidos mediante un proceso de curado dual. Con ellos combinamos la flexibilidad de procesamiento y la capacidad de diseño estructural de los sistemas de curado dual, con las ventajas de reprocesabilidad y reciclabilidad derivadas de la combinación de dos reacciones dinámicas de intercambio de enlaces. Los vitrímeros desarrollados se pueden fabricar a partir de monómeros comerciales de bajo coste y reacciones simples y eficientes. Se han estudiado dos proporciones diferentes de combinación de monómeros para evaluar cómo la viscosidad del sistema afecta las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y adhesivas del material final. Los resultados muestran que podemos obtener adhesivos con temperaturas de transición vítrea (T_g) entre 55-75°C (muy adecuada para adhesivos estructurales de moderada rigidez a la temperatura normal de uso), con una resistencia mecánica excelente (tensión de rotura en torno a 70 MPa) y una resistencia a la cizalladura de aproximadamente 20 MPa, valores muy competitivos frente a adhesivos comerciales con similares T_g . Los vitrímeros presentan tiempos de relajación característicos inferiores a 1 minuto a 190 °C, lo que permite el reciclado y/o la reutilización de la unión adhesiva mediante desmontaje y la recuperación completa del sustrato demostrando el gran potencial como adhesivos estructurales.

1. Introducción

En el campo de los polímeros, los materiales se dividen en dos grandes categorías según su respuesta térmica: termoplásticos y termoestables. Los termoplásticos presentan una estructura molecular lineal o ramificada sin reticulación covalente, lo que les permite ser reprocesados y reciclados con facilidad. Sin embargo, sus limitaciones mecánicas y resistencia química reducen su aplicabilidad en sectores de alto rendimiento. En contraste, los termoestables poseen una red covalente altamente entrecruzada que les confiere excelentes propiedades mecánicas y térmicas, aunque a costa de una imposibilidad de reciclado, lo que genera un impacto ambiental significativo [1].

Ante la necesidad de desarrollar materiales con la capacidad de ser reutilizados, reparados y reciclados sin comprometer sus propiedades mecánicas, las redes covalentes adaptables (CANs) han emergido como una solución prometedora. Estas redes contienen enlaces covalentes dinámicos que pueden reorganizarse bajo estímulos externos, permitiendo el reprocesamiento del material sin degradar su integridad estructural. Entre estos materiales, los vitrímeros destacan por su capacidad de modificar la topología de su estructura o red sin alterar su densidad de entrecruzamiento, lo que los convierte en una alternativa viable para aplicaciones adhesivas reciclables [2,3].

El comportamiento viscoelástico de los vitrímeros está determinado por dos temperaturas clave: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de congelación topológica (T_v). La T_g marca el paso del material de un estado rígido a uno gomoso, mientras que la T_v define la temperatura teórica por encima de la cual comienza la dinamicidad de la red con un notable descenso de la viscosidad. Estos dos parámetros juegan un papel fundamental en el diseño de adhesivos funcionales reversibles basados en vitrímeros [3-5].

Existen en la literatura diferentes reacciones químicas que generan este intercambio reversible o dinamicidad de la red, obteniéndose vitrímeros con diferentes propiedades. Destacan las reacciones de transesterificación, transaminación o transcarbamoilación, entre algunas otras. Estos procesos químicos son desencadenados por estímulos externos, generalmente por un calentamiento, y se producen con el objetivo de alcanzar el equilibrio termodinámico del material una vez deformado. Generalmente, en la mayoría de estas reacciones, la velocidad y temperatura del intercambio puede mejorarse mediante la adición de catalizadores [5-10].

El curado dual secuencial es una estrategia eficiente para la síntesis de polímeros termoestables, combinando dos reacciones de polimerización activadas térmicamente en dos etapas. Esta metodología permite modular las propiedades del material en cada etapa del curado, logrando adhesivos con viscosidad controlada en su fase intermedia y resistencia mecánica optimizada en su estado final. En este trabajo, pretendemos desarrollar redes covalente adaptables que sean obtenidas mediante curado dual, maximizando la eficiencia y versatilidad en el procesado al poder realizar el curado en dos etapas claramente separadas y con materiales que, después de cada curado, presentan propiedades mecánicas claramente diferentes. De entre todos los curados duales estudiados por nuestro grupo de investigación [13], el curado dual estudiado en este trabajo se basa en una primera reacción tiol-isocianato a baja temperatura y una segunda reacción tiol-epoxi a temperaturas más elevadas. Ambas reacciones, catalogadas como "click", ofrecen alta selectividad, rendimiento cuantitativo y ausencia de subproductos, favoreciendo la obtención de materiales con excelente procesabilidad.

Los adhesivos termoestables estructurales tradicionales presentan limitaciones en cuanto a reciclabilidad y reutilización, lo que dificulta la recuperación de los sustratos de alto valor añadido y generan residuos muy perjudiciales para el medio ambiente [14]. En este contexto, el presente trabajo busca desarrollar un adhesivo reciclable de altas prestaciones mecánicas, capaz de proporcionar uniones reversibles mediante un adecuado control térmico. La introducción de redes CAN en su formulación permitirá, gracias a la dinamicidad de la red, el desmantelamiento de uniones sin dañar los sustratos adheridos, facilitando la reutilización y el reciclaje del adhesivo [15-18]. Si, además, los adhesivos diseñados se obtienen mediante procesos de curado dual, podremos obtener materiales intermedios con viscosidad controlada, desde gelificados hasta maleables, maximizando la adhesión y aumentando la funcionalidad.

En base a lo anteriormente expuesto, el objetivo principal de este trabajo es diseñar y caracterizar una familia de adhesivos reversibles de alto rendimiento obtenidos mediante curado dual, optimizando su composición química y condiciones de curado para obtener materiales comparables a los adhesivos comerciales actuales en términos de resistencia mecánica y estabilidad térmica. Se busca que los adhesivos sean fabricables a partir de componentes accesibles y económicos, presenten una adecuada vida útil antes del curado y puedan ser desmantelados de manera controlada sin afectar a los sustratos. A partir de este trabajo, se pretende demostrar la viabilidad de estos adhesivos en aplicaciones industriales de alto rendimiento, ofreciendo una solución innovadora y sostenible en el campo de los materiales adhesivos estructurales.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

Los vitrimeros se han obtenido a partir de mezclas estequiométricas de tiol, isocianato y epoxi. El epoxi utilizado ha sido un diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA o resina epoxi), el tiol un trimetilolpropano tris(3-mercaptopropionato) (S3 o tiol) y el isocianato isoforon diisocianato (IPDI o isocianato). El catalizador utilizado para el proceso de curado dual ha sido el 1-metilimidazol (1-MI) y para la activación de la dinamicidad de la red se ha usado una base latente, el 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (BG-TBD). Para obtener materiales con diferente consistencia (o rigidez) tras el proceso intermedio de curado (viscosos o bien gelificados), se determinó la ratio crítica entre el tiol y el isocianato por debajo del cual el material es viscoso tras el primer curado y gelificado por encima. Este valor crítico se determinó en 0.5 [19]. Obteniendo materiales con diferentes ratios (inferior y superior al crítico) se puede evaluar cómo la viscosidad del sistema intermedio afecta a las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y adhesivas del material final. Para obtener los materiales se mezclaron cantidades adecuadas de DGEBA, S3 y IPDI [19] y se vertió la mezcla en moldes rectangulares de teflón de dimensiones 30x5x1.5 mm³. El proceso de curado en la primera etapa fue de 1 h a 60 °C, mientras que para la segunda etapa fue de 2 h a 120 °C y 1 h a 150 °C. Las muestras se codificaron como ratio-X, siendo X la ratio empleada, viscoso en la etapa intermedia para valores menor de 0.5 y gelificado para ratios superiores. Los valores ensayados fueron desde 0.2 a 0.8. En la Figura 1 se puede apreciar una imagen cualitativa de cómo son los dos materiales intermedios (viscoso y gelificado).



Figura 1: Materiales intermedios (tras la primera etapa de curado). (a) ratio-0.4 y (b) ratio-0.6

2.2. Métodos

Los diferentes ensayos de caracterización realizados han sido:

Ensayos dinamo-termo-mecánicos (DMTA): para obtener la temperatura de transición vítrea T_g , así como las capacidades de amortiguación del material según ISO6721-11. Se utilizó un analizador dinamomecánico DMTAQ850 (TA Instruments) con mordazas de tracción, frecuencia de ensayo 1 Hz, 0.1% de amplitud de deformación (dentro del rango elástico y viscoelástico) y un calentamiento de 0°C a +180°C a 2°C/min. Se analizan los módulos elásticos y de pérdidas, así como la relación entre ellos (factor de amortiguación o $\tan\delta$).

Ensayos de relajación de tensiones: Se emplearon films rectangulares ensayados en el DMTA en modo estático con la mordaza de tracción. La muestra se equilibró primero a 150 °C y se mantuvo isotérmicamente en esta temperatura durante 3 min, tras lo que se aplicó una deformación constante del 1% (dentro del rango viscoelástico lineal), midiéndose la tensión resultante en función del tiempo. El proceso se repitió cada 5°C incrementando hasta los 190°C. La relajación de la tensión $\sigma(t)$ se normalizó con respecto a la inicial σ_0 y se calcularon los tiempos de relajación (τ) definidos como el tiempo necesario para relajar 0,37 σ_0 . Con los tiempos de relajación obtenidos a cada temperatura, se calculó la energía de activación E_a para cada vitrímero, utilizando la expresión de Arrhenius:

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{R \cdot T} - \ln A \quad (1)$$

Donde, τ es el tiempo necesario para alcanzar un valor de relajación de tensión dado (37%), A es un factor pre exponencial, T es la temperatura y R es la constante de gas.

Ensayos de fluencia (o creep): Las propiedades a fluencia se estudiaron empleando el mismo DMTA Q850 en modo estático, con la mordaza de tensión, aplicando una tensión constante a diferentes temperaturas de 30° C a 180°C con incrementos de 10°C. Las muestras primero se equilibraron 3 min a la temperatura del ensayo y se aplicó una tensión constante durante 30 min. En cada caso, se eligió el nivel de tensión para garantizar que la muestra permaneciera en el régimen viscoelástico.

Ensayos de tracción: para analizar el comportamiento a tracción de los materiales se empleó una máquina universal de ensayos, Shimadzu AGS-X con célula de carga de 10 kN, velocidad de deformación de 10 mm/min

a 22°C y utilizando probetas halterio tipo V acorde a la ASTM D638-14:2014. En todos los casos se ensayaron un mínimo de 5 muestras, presentándose el resultado estadístico.

Ensayos de adhesión: la resistencia del material a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados se analizó utilizando pletinas de aluminio con dimensiones y parámetros de ensayo acorde a la UNE-EN1465:2009 y con un espesor de adhesivo de 0.2 mm. La velocidad de ensayo se impuso de 1.3 mm/min. Previamente se preparó la superficie de las pletinas para mejorar la adhesión mediante un proceso de limpieza y abrasión acorde a la norma UNE-EN 13887:2004. En todos los casos se ensayaron un mínimo de 5 muestras, presentándose el resultado estadístico.

Ensayos de reciclabilidad: para determinar la capacidad del material para ser reciclado, se molieron muestras de los materiales hasta consistencia de gránulo, se prensó en una prensa manual con platos calientes (Specac Atlas Manual 15 T) dentro de un molde especialmente diseñado para garantizar el espesor deseado. Tras el prensado, las muestras obtenidas fueron caracterizadas mecánica y termomecánicamente para comparar con las muestras originales.

Ensayos de desmantelamiento: para analizar la condiciones más óptimas (fuerza y el tiempo) necesarios para desmontar las uniones adhesivas, se emplearon las pletinas previamente adheridas, montadas en la máquina universal de ensayos dotada de cámara térmica. Se estabilizaron las muestras a la temperatura deseada y se aplicó una fuerza constante midiendo el tiempo necesario para la desunión. El ensayo se realizó a diferentes temperaturas y siempre aplicando una fuerza equivalente a la fuerza necesaria para producir fluencia según el ensayo previo de fluencia.

3. Resultados

3.1. Análisis de las propiedades termomecánicas

Se analiza primeramente las propiedades termomecánicas con la temperatura mediante DMTA. En la Figura 2 se presenta la evolución de la capacidad de amortiguación ($\tan\delta$) y el módulo de almacenamiento (E') con la temperatura para todas las ratios estudiadas. En la Tabla 1 se resumen los principales parámetros obtenidos. Se aprecia de la forma de la curva de $\tan\delta$ que todos los materiales obtenidos son homogéneos, con formas unimodales y estrechas, a pesar de haber empleado un procedimiento de curado dual. Los valores del ancho de la curva a media altura (FWHM) son bastante pequeños, de acuerdo con el carácter "click" de las reacciones de curado implicadas. Se puede observar una tendencia de aumento a medida que aumenta la proporción de tiol-isocianato lo que indica una ligera heterogeneidad en la estructura de la red. Se observa también un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) obtenida a partir del máximo de la $\tan\delta$ a medida que aumenta la proporción o la ratio tiol-isocianato. Esto se debe al aumento de la rigidez de las formulaciones debido al incremento de la cantidad de grupos tiouretano, que generan muchas más interacciones por puente de hidrógeno y, por lo tanto, aumentan la T_g de los materiales. Todas las formulaciones tienen una T_g superior a la temperatura ambiente, indicando que todas ellas serán rígidas a dicha temperatura. Finalmente, se observa una tendencia general de aumento en el módulo de almacenamiento (E'), tanto en el estado vítreo (por debajo de T_g) como en el estado gomoso, a medida que se incrementa la proporción tiol-isocianato, confirmando que a medida que disminuye la cantidad de epoxi, el material se vuelve más rígido.

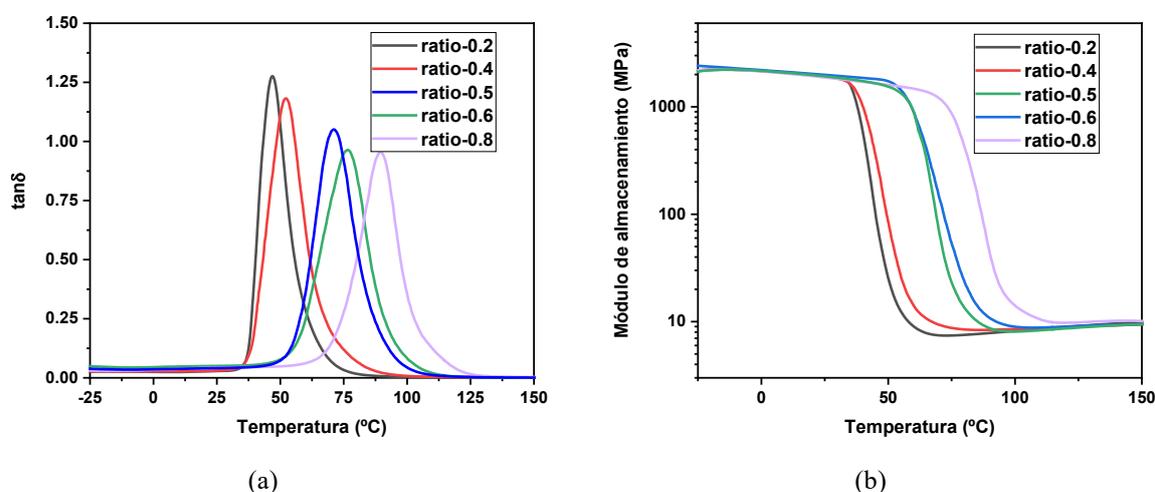


Figura 2: Evolución de las propiedades termomecánicas (a) $\tan\delta$ y (b) módulo de almacenamiento con la temperatura

Como conclusión general de todos los resultados, podemos ver que variando la proporción tiol-isocianato se puede obtener un amplio rango de propiedades termomecánicas a demanda o específicamente diseñadas según la aplicación deseada (diferentes temperaturas de transición vítrea y diferente rigidez en estado vítreo -por debajo de su T_g - o en estado gomoso -por encima de su T_g -).

Tabla 1: Propiedades termomecánicas de los materiales ensayados.

<i>Resultados DMTA</i>				
Muestra	E' vítreo (MPa)	E' gomoso (MPa)	$T_{tan \delta}$ (°C)	FWHM (°C)
ratio-0.2	2079	8.1	47	12
ratio-0.4	2146	8.5	53	15
ratio-0.5	2250	8.7	70	18
ratio-0.6	2864	9.1	77	21
ratio-0.8	2871	10.1	91	23

3.2. Análisis de la relajación de tensiones

Para evaluar el comportamiento vitrimérico de los materiales y analizar cómo la viscosidad del sistema intermedio afecta al comportamiento en relajación, se seleccionaron dos muestras claramente diferentes de entre las seis evaluados previamente: una con ratio=0.4 (viscoso tras el primer curado) y con ratio=0.6 (gelificado tras el primer curado). Se realizaron pruebas de relajación de tensiones mediante DMTA, determinando así la dependencia de la relajación con el tiempo y la temperatura de todos los materiales. Estos resultados se pueden observar en la Figura 3, y los parámetros característicos extraídos de las curvas de relajación se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades vitriméricas de los materiales seleccionados para análisis

<i>Relajación de Tensiones</i>					
Muestra	$\tau_{0.37/180^\circ\text{C}}$ (s)	$\ln A$ (min)	r^2	E_a (kJ/mol)	T_v (°C)
ratio-0.4	97	-16.7±3.6		80.6±21.2	64±4
ratio-0.6	29	-14.2±2.3		66.3±12.6	36±2

Como se puede observar en los resultados obtenidos, ambos materiales relajan el 63% de la tensión inicial ($\sigma = 0,37\sigma_0$) extremadamente rápido: en alrededor de 1.5 min el ratio-0.4 y medio minuto el ratio-0.6. Destaca el hecho de que el material con ratio 0.6 es el que relaja más rápidamente, a pesar de tener una T_g superior al material con ratio 0.4 (y, por tanto, una red mucho más entrecruzada) y una rigidez mayor (E') tanto en estado vítreo como en estado gomoso. Esto puede ser debido a que, de las dos reacciones dinámicas que se producen, la reacción de transtiocarbamoylación producida entre enlaces tiouretano es considerablemente más rápida que la transesterificación. De esta manera, cuanto más tiol-isocianato tenemos, más rápida es la reacción dinámica o vitrimérica y, por tanto, la relajación se produce más rápidamente.

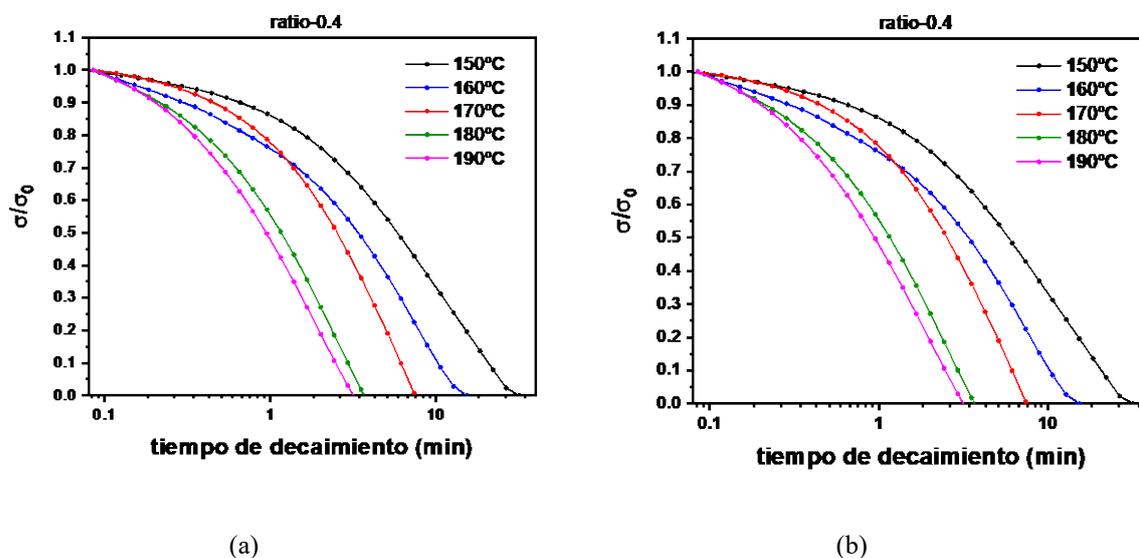


Figura 3: Curvas de relajación de tensiones con el tiempo a diferentes temperaturas. (a) ratio-0.4 y (b) ratio-0.6

Extrayendo de los ensayos de la Figura 3 el tiempo de relajación para alcanzar un valor de $\sigma/\sigma_0=0.37$ a cada temperatura, se puede obtener la relación de Arrhenius presentada en la Ecuación (1) y que relaciona linealmente la inversa de la temperatura con el logaritmo de los tiempos de relajación a través de la Energía de Activación (E_a) (ver Figura 4 y Tabla 1). Esta ecuación nos indica también, de manera indirecta, la dependencia que hay entre la viscosidad y la temperatura. Viendo las rectas de Arrhenius en la Figura 4, se observa de nuevo la misma tendencia mencionada anteriormente: al aumentar la proporción tiol-isocianato se observa una disminución en el logaritmo del tiempo característico de relajación y una pendiente de los materiales cada vez menos pronunciada, lo que genera una disminución en la energía de activación. Esta tendencia nos confirma que el proceso de relajación de tensiones está gobernado principalmente por la reacción de transtiocarbamoylación, mientras que la reacción de transesterificación es mucho más lenta. Esta característica será clave para el reciclado de los materiales, ya que los adhesivos con menor concentración de epoxi (mayor proporción tiol-isocianato) tenderán a reciclarse mejor que los otros puesto que relajan más rápido. También será clave para el proceso de desmantelamiento de la unión usando estos materiales como adhesivos, puesto que, a mayor velocidad de relajación más fácil será el desmantelamiento, requiriendo menos fuerza (o menos temperatura).

De la extrapolación de las rectas de Arrhenius también se puede obtener un parámetro crítico en la caracterización de materiales vitriméricos, la **temperatura de congelación topológica** (T_v). Esta temperatura se define como aquella a la que el material presenta una viscosidad de 10^{12} Pa·s [4]. Químicamente, la T_v representa la temperatura por debajo de la cual el intercambio entre enlaces dinámicos es insignificante o inapreciable. Los valores calculados y presentados en la Tabla 1 nos indican que esta temperatura está por encima de la T_g en el caso de ratio-0.4 pero menor que la T_g para ratio-0.6. Esto implica que la red del material, hipotéticamente, presenta dinamicidad por encima de los 36°C. Este material, si bien relaja muy rápido y a temperaturas moderadas, tendrá que ser estudiado con detalle para determinar si presenta fluencia a las temperaturas normal de uso, lo que es indeseable para una aplicación industrial.

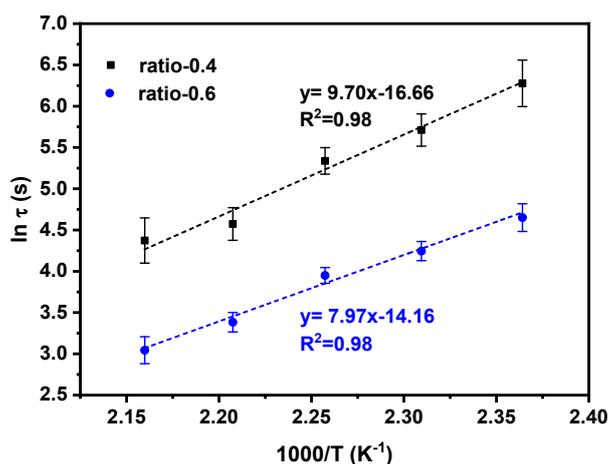


Figura 4: Relación de Arrhenius para los dos materiales y parámetros de ajuste.

3.3. Análisis de la fluencia

Para estudiar más en detalle el efecto de la temperatura en el comportamiento viscoelástico de estos materiales, se realizaron ensayos de fluencia a diferentes temperaturas. Con ello se puede observar si los materiales presentan fluencia a la temperatura normal de uso, que, como se ha dicho anteriormente, puede ser indeseable para aplicaciones como adhesivos. Se realizaron ensayos desde 30°C hasta 180°C. Por simplicidad gráfica, en la Figura 5 se representan solo tres temperaturas seleccionadas para cada material: 80°C, 120°C y 160°C.

De la Figura 5 se observa que ninguno de los dos materiales fluye a 80°C, con lo que, obviamente, no fluirá a temperaturas inferiores (temperaturas normales de uso). El material ratio-0.4 presenta una evidente fluencia a 120°C y muy elevada a 160°C. El material ratio-0.6 presenta un comportamiento muy similar con valores de fluencia evidentes a partir de los 120°C.

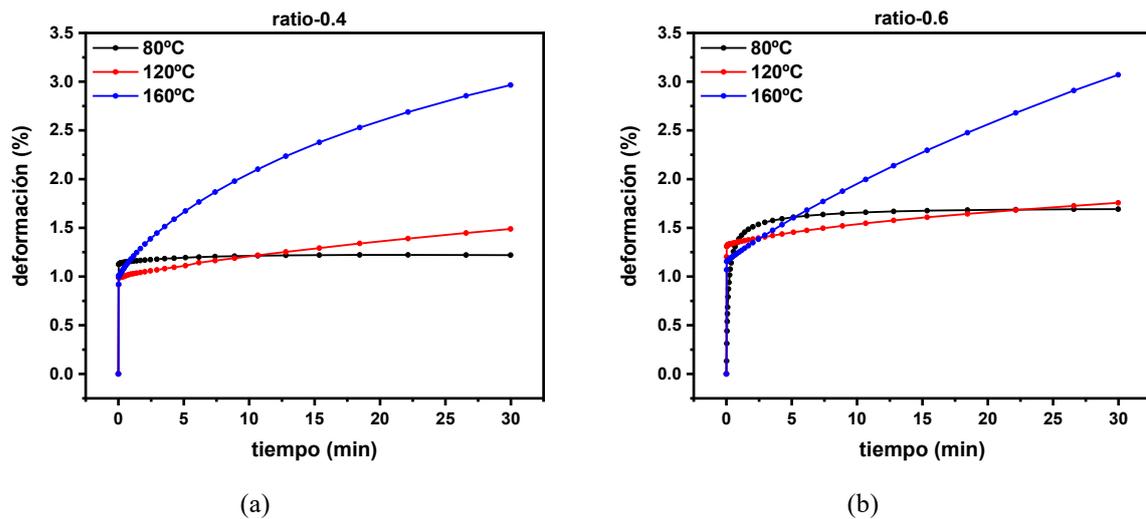


Figura 5: Curvas de fluencia con el tiempo a diferentes temperaturas. (a) ratio-0.4 y (b) ratio-0.6

3.4. Análisis de la reciclabilidad

Un aspecto negativo de los adhesivos termoestables actuales radica en la imposibilidad para ser reciclados una vez finalizada su vida útil puesto que, una vez curados, forman enlaces químicos permanentes que impiden su re-procesado mecánico y, por tanto, su reutilización. Esto contribuye a la acumulación de residuos generando un impacto ambiental negativo. Por el contrario, si el material adhesivo utilizado es un vitrímero, gracias a la dinamicidad de la red que lleva a su relajación, estos materiales pueden ser reciclados mediante triturado y reconformado por prensa con temperatura donde se activa los enlaces dinámicos y la red polimérica se regenera.

Para determinar la capacidad de los materiales de ser reciclados para posteriores usos con las mismas (o semejantes) propiedades mecánicas, se muelen a tamaño de grano muy fino y se presnan a alta temperatura (deducida de la relación de Arrhenius, Figura 4 o curvas de relajación, Figuras 3). El esquema representativo de la Figura 6 demuestra las etapas del proceso para el material ratio-0.6.



Figura 6: Pruebas cualitativas del proceso de reciclado para el material ratio-0.6

El material obtenido tras la prensa se ensaya en tracción y en el DMTA para obtener las propiedades mecánicas y termomecánicas tras su reciclado. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 3: Propiedades mecánicas y termomecánicas del material con ratio-0.6.

Muestra	Resultados DMTA				Resultados Tracción		
	$E'_{\text{vitréo}}$ (MPa)	E'_{gomoso} (MPa)	$T_{\tan \delta}$ (°C)	FWHM (°C)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{rotura} (%)	E (MPa)
ratio-0.6-original	2864	9.1	77	21	69.4±6.8	3.5±0.3	2580±142
ratio-0.6-1 ^{er} reciclado	1691	8.7	73	22	54.2±5.2	3.1±0.5	2398±144
ratio-0.6-2 ^o reciclado	1521	6.7	73	20	33.2±5.5	1.2±1.1	2799±454

Se puede observar de la Tabla 2 que el material presenta propiedades termomecánicas muy similares entre la muestra original y el primer reciclado, perdiendo ligeramente la rigidez y el entrecruzamiento en el segundo. En cuanto a las propiedades mecánicas, los resultados son similares tras el primer reciclado, pero la pérdida es más notable tras el segundo, debido a los cambios estructurales y rotura de enlaces permanentes (no dinámicos) de la red a causa de las duras condiciones del reciclado. Sin embargo, pese a reducir la resistencia mecánica, siguen presentando buenas propiedades para su uso comercial. Se requieren estudios más detallados para obtener las condiciones de reprocesado óptimas en tiempo, temperatura, presión y tamaño de granulado.

3.5. Análisis de la adhesión y desmantelamiento

En primer lugar, para determinar la capacidad de adhesión de ambos materiales aplicándolos en su etapa intermedia (viscoso o gelificado), se realizaron varios ensayos cualitativos sobre diferentes superficies (aluminio anodizado y vidrio). En la Figura 7 se observa las ventajas de utilizar el material ratio-0.6 (gelificado intermedio) en el proceso de unión, pues permite cubrir diferentes superficies con la forma deseada. Tras realizar el segundo curado, el material adquiere la rigidez y resistencia final, siendo un adhesivo de aparente buena calidad.

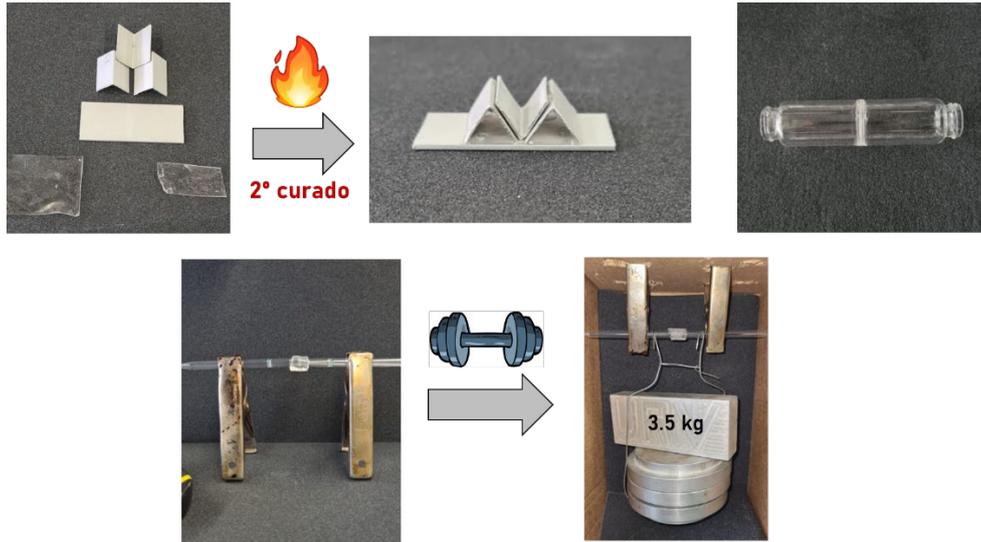


Figura 7: Pruebas cualitativas de las características funcionales del ratio-0.6 como adhesivo

Para determinar la resistencia en la adhesión cuantitativamente, se realizaron ensayos de adhesión por solape simple en ambos materiales, ratio-0.4 y ratio-0.6 sobre pletinas de aluminio y con un espesor de adhesivo de 0.2 mm. En ambos casos el material se aplicó sobre la pletina de aluminio tras su primera etapa de curado (ver Figura 1 donde se aprecia la consistencia del material al ser aplicado). Tras la colocación en las pletinas, se procedió al segundo curado para obtener el material final (Figura 8(a)).

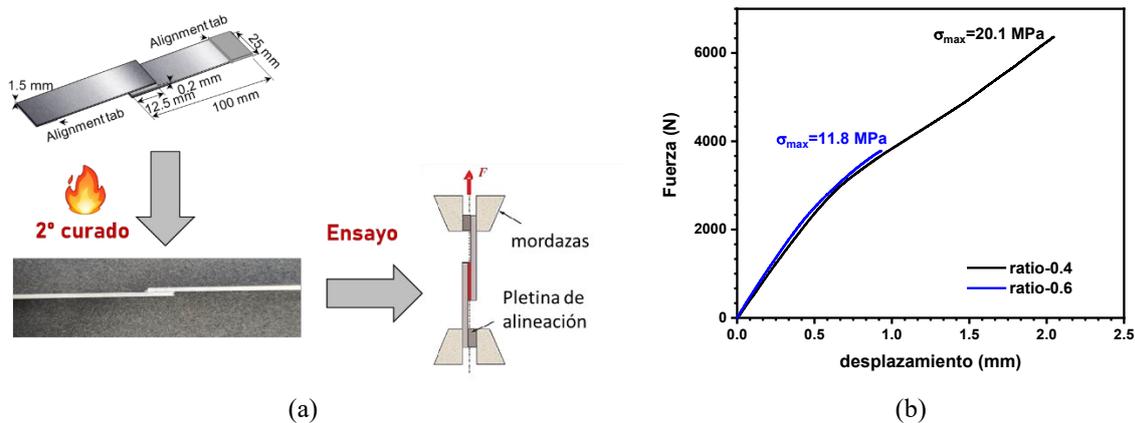


Figura 8: (a) Esquema de preparación y ensayo de las uniones solapadas (b) resultados del ensayo

De los ensayos de adhesión presentado en la Figura 8(b) que ambos materiales tienen una resistencia bastante buena, pero, como era de esperar, el material viscoso en la etapa intermedia (ratio-0.4) logra alcanzar valores mucho más altos debido a la mejor mojabilidad de la superficie de adhesión. Comparando con valores comerciales

con similar T_g (Betamate 2098, 23 MPa; Hysol EA 9364, 24.1 MPa o Sikaforce 7888L10, 20 MPa) podemos decir que los materiales presentados en este trabajo tienen una resistencia térmica, mecánica y de adhesión muy competitiva frente a adhesivos comerciales, pudiendo ser utilizados en cualquiera de las aplicaciones en los que actualmente se usan dichos adhesivos comerciales.

Finalmente, para poder determinar la capacidad de la unión para ser desmantelada, se colocan pletinas adheridas en la máquina de ensayos a la temperatura deseada, se aplica una fuerza constante, y se mide el tiempo que se requiere para desunir las pletinas. La menor fuerza necesaria se calcula a partir de la tensión de ensayo de fluencia de la sección 3.3 (1 MPa en tracción equivalente a una fuerza de cizalla de 180 N). Como el material no presentaba fluencia a 80°C, ligera fluencia a 100°C y elevada fluencia a 120°C, se espera que la unión se desmantele a 100°C y 120°C. Para ello, se ensaya con 180 N constantes a esas tres temperaturas y se determina el tiempo necesario. El resultado del ensayo para el material ratio-0.6 puede verse en la Figura 9. Se observa cómo a 80°C la unión permanece inalterable durante más de 20 minutos. A 100°C la unión se desmantela en alrededor de 13 min y requiere tan solo 5 min con 120°C. Estos valores correlacionan bastante bien con los resultados de fluencia con lo que se deduce que, realizando ensayos sencillos de fluencia se puede prever las condiciones de desmantelamiento de las uniones con adhesivos vitriméricos. Es necesario realizar ensayos a diferentes valores de fuerza y otras temperaturas para poder obtener una caracterización más completa de este comportamiento, pero estos resultados preliminares son muy prometedores.

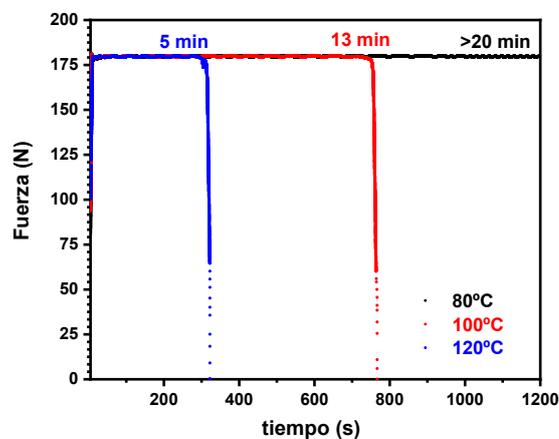


Figura 9: Tiempo necesario para el desmantelamiento de la unión a diferentes temperaturas

4. Conclusiones

Se han desarrollado adhesivos funcionales termoestable con enlaces covalentes adaptables, con propiedades vitriméricas y de reciclabilidad. Estos adhesivos, obtenidos mediante curado dual, permiten su desmantelamiento y reutilización sin dañar los sustratos al aplicar un control térmico adecuado. El proceso de curado dual a baja temperatura y en tiempos reducidos garantiza la estabilidad de los materiales adheridos, sin generar reacciones secundarias. Además, sus temperaturas de transición vítrea, superiores a la temperatura ambiente, aseguran un buen comportamiento mecánico en condiciones normales de uso. Tras el primer curado, los materiales pueden presentar diferente consistencia (viscosidad) dependiendo de ratio o composición utilizado, permitiendo adhesivos versátiles en su uso y con propiedades mecánicas y térmicas a demanda.

Los materiales desarrollados no fluyen a temperatura ambiente y pueden reconformarse a temperaturas moderadas por encima de su temperatura vitrimérica. La adhesión alcanzada es notable, con resistencias del orden de 20 MPa. En conjunto, las propiedades químicas, térmicas y mecánicas de estos adhesivos los posicionan como alternativas competitivas y sostenibles frente a los adhesivos convencionales. Su capacidad de desmantelamiento es controlable con temperaturas y fuerzas moderadas, lo que permite desmontados de uniones sin dañar los sustratos.

Los adhesivos pueden reciclarse y reprocesarse en dos ciclos consecutivos sin alteraciones significativas en sus propiedades mecánicas o termomecánicas. Aunque se detectan ligeras variaciones mecánicas, estas no afectan su viabilidad. Esta capacidad de reutilización reduce los residuos y refuerza su sostenibilidad. Además, presentan una alta estabilidad térmica y propiedades mecánicas comparables a adhesivos comerciales.

La capacidad de reciclar estos materiales adhesivos contribuye significativamente a la reducción de residuos y al uso sostenible de los recursos. Esta característica sostenible de los materiales desarrollados supone un importante avance hacia la implementación de prácticas más ecológicas en la industria de la adhesión. Los resultados obtenidos refuerzan la viabilidad comercial de estos adhesivos reciclables. La capacidad de mantener sus

propiedades esenciales después del reciclaje les hace atractivos para diversas aplicaciones industriales, asegurando que los clientes puedan confiar en la calidad y sostenibilidad de los productos.

5. Referencias

- [1] M. Biron. “Material Selection for Thermoplastic Parts: Practical and Advanced Information”; William Andrew: Oxford, United Kingdom, 2015; ISBN 978-0-7020-6287-2.
- [2] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams. “Thermosetting Polymers”; CRC Press: New York, NY, 2002; ISBN 978-0-8247-4405-2.
- [3] W. Denissen, J.M. Winne, F. Du Prez. “Vitrimers. Permanent organic networks with glass-like fluidity”. *Chem. Sci.*, **7**, 30-38 (2016).
- [4] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler. “Silica-like malleable materials from permanent organic networks”, *Science* **334**, 965-968 (2011).
- [5] J.C. Kloxin, C.N. Bowman. “Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems” *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7161-7173 (2013).
- [6] Z.P. Zhang, M.Z. Rong, M.Q. Zhang. “Polymer Engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities”, *Prog. Polym. Sci.* **80**, 39-93, (2018).
- [7] M. Capelot, M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler. “Catalytic control of the vitrimer glass transition”, *ACS Macro Lett.*, **1**, 789-792 (2012).
- [8] F. Gamardella, F. Guerrero, S. De la Flor, X. Ramis, À. Serra. “A new class of vitrimers based on aliphatic poly(thiourethane) networks with shape memory and permanent shape reconfiguration”. *Eur. Polym. J.* **122**, 109361 (2020).
- [9] F. Guerrero, S. De la Flor, X. Ramis, J. I. Santos, À. Serra. “Novel hybrid organic/inorganic poly(thiourethane) covalent adaptable networks” *Eur. Polym. J.* **174**, 111337 (2022).
- [10] A. Roig, A. Petrauskaitė, X. Ramis, S. De la Flor, À. Serra “Synthesis and characterization of new bio-based poly(acylhydrazone) vanillin vitrimers”. *Polym. Chem.*, **13**, 1510 (2022).
- [11] F. Van Lijsebetten, T. Debsharma, J. M. Winne, F. E. Du Prez, “A highly dynamic covalent polymer network without creep: mission impossible?”, *Angew. Chem. Int.* **61**, e202210405 (2022).
- [12] L. Li, X. Chen, K. Jin, J. Torkelson, “Vitrimers designed both to strongly suppress creep and to recover original cross-link density after reprocessing: quantitative theory and experiments”, *Macromolecules* **51**, 5537-5546 (2018).
- [13] X. Ramis et al. Chapter 16 – “Click-based dual-curing thermosets and their Applications”, Q. Guo (Ed.), *Thermosets Struct. Prop. Appl. Second Ed.*, Elsevier, 2018: pp. 511–541
- [14] W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, R.J.I. Knoop, “A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications”, *Polym. Rev.* **60**, 359–388 (2020).
- [15] C. Russo, F. Bustamante, X. Fernández-Francos, S. De la Flor S. “Adhesive properties of thiol-acrylate-epoxy composites obtained by dual-curing procedures”. *Int. J. Adhesion Adhes.* **112**, 102595 (2022).
- [16] A. Roig, L. Molina, A. Serra, D. Santiago, S. De la Flor. “Structural reversible adhesives based on thiol-epoxy vitrimers”. *Polym. Test.* **128**, 108205, (2023).
- [17] D. Santiago, D. Guzman, J. Padilla, P. Verdugo, S. De la Flor “Recyclable and reprocessable epoxy vitrimer adhesives”. *ACS Applied Polym. Mater.* **5**, 2006, (2023)
- [18] P. Verdugo, D. Santiago, S. De la Flor, À. Serra “A Biobased Epoxy Vitrimer with Dual Relaxation Mechanism: A Promising Material for Renewable, Reusable, and Recyclable Adhesives and Composites” *ACS Sustain. Chem. Eng.* **12**, 5965, (2024).
- [19] S. Moradi, X. Fernandez-Francos, O. Konuray, X. Ramis, “Recyclable dual-curing thiol-isocyanate-epoxy vitrimers with sequential relaxation profiles” *Eur. Polym. J.* **196**, 112290, (2023).