

# GREEN2 Composite: una resina GREEN per un composito GREEN



**N**egli ultimi decenni, le fibre di carbonio (FC) hanno trovato un'ampia gamma di applicazioni in un numero crescente di settori, come l'automotive, l'aerospazio, le turbine eoliche e lo sport [1–3]. Il loro utilizzo come rinforzo leggero ad alte prestazioni ha di recente avuto un impulso specialmente in applicazioni ad alto valore aggiunto. Il settore delle FC è in costante crescita e ultimamente si sta allargando sempre più verso segmenti di mercato più di massa, come automobili e motociclette di serie, l'edilizia e l'energia eolica, dove sono applicate in forma di polimeri rinforzati con FC (CFRP) per sostituire parti metalliche e conferire alti valori di resistenza e rigidità specifiche e minor peso, con l'effetto di minori emissioni di CO<sub>2</sub> [4]. Una tale accelerazione nell'impiego dei CFRP sta portando a una maggior consapevolezza sul loro destino: una conseguenza diretta dell'aumento della produzione di compositi in FC è in effetti un forte incremento dei rifiuti a essa connessi, che derivano dai processi produttivi (ritagli dei prepreg; ritagli e scarti di compositi post-polimerizzazione, che rappresentano circa il 30-40% in peso del totale di materiali) e, in un secondo momento, dai prodotti a fine vita. Infatti, si prevede che la quantità globale di rifiuti in CFRP raggiunga le 20mila tonnellate entro il 2025 [5]. Inoltre, si deve anche notare che nell'attuale legislazione dell'Unione Europea (UE) manca ancora una regolamentazione specifica per il trattamento dei rifiuti in composito. Alcuni accenni sono inclusi nella Direttiva UE 1000/53/EC, che impone un recupero del 95% e un riciclo dell'85% del peso totale dei veicoli a fine vita dal 2015 e limita l'uso di componenti non metallici che non soddisfino i requisiti della Direttiva, ma non sono riportate nello specifico le istruzioni concrete su come si debbano trattare i CFRP a fine vita [4]. Per queste ragioni, l'industria e i ricercatori stanno mostrando un crescente interesse verso nuovi approcci per il riciclo di compositi termoindurenti, o, per quanto riguarda le soluzioni più innovative, per il riutilizzo in toto delle matrici termoindurenti, qualunque sia la loro natura.

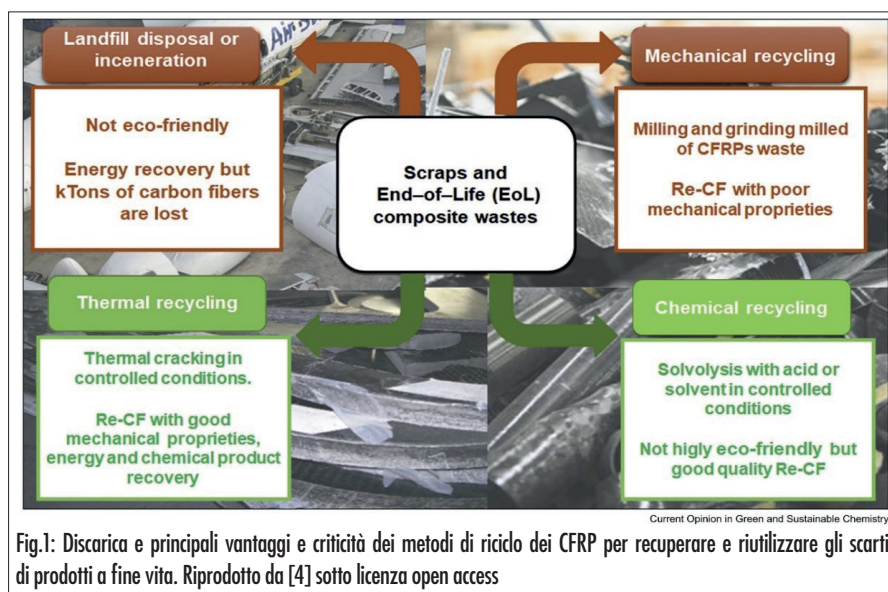


Fig.1: Discarica e principali vantaggi e criticità dei metodi di riciclo dei CFRP per recuperare e riutilizzare gli scarti di prodotti a fine vita. Riprodotto da [4] sotto licenza open access

Fino a questo momento, il conferimento in discarica e il recupero tramite inceneritori dell'energia contenuta [6-7] sono i metodi principali per lo smaltimento dei rifiuti compositi (fig.1); la maggioranza dei rifiuti FRP è attualmente seppellita in discarica. L'energia generata dall'incenerimento è approssimativamente 30MJ/kg per rifiuti in CFRP [8] e il potenziale dell'energia recuperata dipende dal contenuto energetico dei materiali e dall'efficienza dell'inceneritore [9]. L'incenerimento permette il recupero di fibre di carbonio e, in alcuni casi, dell'energia dalle matrici, ma ha diversi svantaggi: non permette il recupero e il riutilizzo della matrice polimerica, e, come tale, non è un approccio sostenibile a lungo termine; degrada le proprietà della fibra di carbonio e della superficie, portando così a ottenere un rinforzo recuperato con applicazioni limitate e proprietà inferiori rispetto alla fibra di carbonio vergine. Tuttavia, sia l'incenerimento che il conferimento in discarica non sono classificati come riciclo, poiché non comprendono un'operazione di recupero in cui i materiali di scarto siano riprocessati per realizzare prodotti, materiali o sostanze finalizzati agli scopi originali o alternativi [10]. Per superare queste limitazioni, sono stati sviluppati diversi approcci basati su

concetti comuni come l'uso del riciclo chimico per adattare la depolimerizzazione della matrice termoindurente così da permettere di ottenere molecole utilizzabili. Questo approccio, chiamato riciclo chimico o solvolisi, si basa sull'uso di soluzioni acide e di condizioni di processo che permettono di spezzare il legame covalente e, come tale, coinvolge la conversione del reticolo del termoindurente in molecole od oligomeri semplici [11-12] (fig.2). Dunque, con questo approccio i prodotti ottenuti dalle matrici possono essere sfruttati come reagenti chimici e, entro certi limiti, riutilizzati attraverso successivi processi di sintesi così da produrre nuovi sistemi polimerici. Tuttavia, l'uso di prodotti chimici pericolosi e concentrati ha un impatto ambientale consistente e riconosciuto [11]. La solvolisi può anche essere condotta in condizioni supercritiche o subcritiche utilizzando solventi a base acquosa o alcolica non tossici con condizioni critiche di pressione e temperatura [13-15]. Ciononostante, il processo non è ancora commercializzato, e le condizioni operative richiedono un consumo di energia superiore al riciclo chimico tradizionale [4]. Oltre a queste soluzioni che si focalizzano sul trattamento di compositi esistenti, un approccio più radicale prevede l'innova-

zione della chimica delle matrici termoindurenti così da permettere un riciclo facile e diretto. Recentemente sono state sviluppate varie tecniche che inducono la depolimerizzazione di resine termoindurenti contenuti in materiali compositi al fine di renderle riciclabili [16-17]. Dopo la depolimerizzazione, le resine si dissolvono e le sostanze inorganiche come metalli, fibre di vetro (FG) e CF possono essere separate e recuperate [18-21]. In questo campo, Connora Technologies ha sviluppato negli ultimissimi anni una serie di agenti polimerizzanti riciclabili a base amminica, chiamati Recyclamines®. L'innovazione consiste nel fatto che nelle Recyclamines® i gruppi terminali amminici sono legati insieme da un gruppo centrale di scissione (cleavage). Questo gruppo centrale di scissione programmata è la chiave per la riciclabilità, tramite la conversione della resina epossidica in epossidica termoplastica. Le condizioni richieste per indurre rapidamente la scissione del reticolo nell'eossidica sono una combinazione di temperatura (70-100 °C) e pH (acido). Il processo di riciclo chimico di Connora è a bassa energia (70-100 °C) e basso costo a confronto di altri processi chimici o termici attuali [22]. Grazie alle condizioni di riciclo utilizzate, le fibre di carbonio non vengono alterate, mantenendo così le loro proprietà vergini. Connora Technologies ha recentemente venduto la sua tecnologia ad Aditya Birla Chemicals, con l'intento di espandere le possibilità di business col supporto del gigante thailandese. In linea con il corrente stato dell'arte nel riciclo di termoindurenti, gli obiettivi e scopi sono lo sviluppo di nuove formulazioni che permettano di espandere ulteriormente l'uso di matrici riciclate in bioeossidica per compositi, attuando diverse vantaggiose strategie di riutilizzo.

### SFIDE FUTURE

Il lavoro si concentrerà sull'uso di sistemi attualmente in corso, con il fine di ottenere una resina sempre più green, creata con derivati vegetali che preservino le caratteristiche delle normali resine epossidiche totalmente derivate da elementi non biologici. Verranno mescolati due diversi precursori per resina epossidica, la resina Polar Bear [23] e la farina di scarti epossidici [24], con un'ammina scindibile, in modo da ottenere campioni con diversi rapporti di contenuto tra resina commerciale/farina di scarto e ammina. Attraverso un processo specifico, verrà analizzato e caratterizzato il comportamento del materiale ottenuto. In un secondo passaggio, le proprietà termiche e meccaniche dei campioni compositi a matrice polimerica rinforzata con fibre di carbonio riciclate, con formulazione della matrice in resina a base biologica, verranno confrontate con quelle della matrice in resina tradizionale. Il terzo pas-

saggio sarà dedicato all'applicazione del processo chimico di riciclo di Connora [22], brevemente introdotto nel paragrafo precedente e schematizzato in figura 3. In seguito, l'attività sarà focalizzata sull'ottimizzazione e sulla caratterizzazione della lavorazione della resina per creare il composito, variando il rapporto tra i due monomeri di eossidica e la quantità di ammina scindibile, ed eseguendo prove statiche e dinamiche.

È un fatto che, quando si considerano fattori quali il cambiamento climatico, il riscaldamento globale, la sostenibilità ambientale e l'economia circolare, il conferimento in discarica e inceneritore dei rifiuti in CFRP debba essere evitato. In questo contesto, sono richiesti maggiori sforzi per migliorare il livello di maturità tecnologica dei processi in atto, e la loro scalabilità dovrebbe essere raggiunta da un punto di vista economico. Per sviluppare attività di riciclo economicamente praticabili, i futuri studi di ricerca dovranno essere focalizzati sui punti seguenti:

- raggiungimento di una qualità uniforme nelle fibre riciclate

- riutilizzo di fibre di carbonio riciclate come rinforzo in polimeri termoindurenti e anche termoplastici, anche da fonti rinnovabili
- studio delle proprietà meccaniche dopo il riutilizzo e delle tecnologie di rigenerazione
- valutazione delle potenzialità di chiusura del ciclo di vita dei CFRP e di riduzione dell'energia di riciclo nonché dei costi di riciclo.

Sebbene i termoindurenti siano stati criticati per la loro scarsa sostenibilità, grazie all'intelligente reazione e lavoro di ricerca da parte di diversi gruppi in tutto il mondo il futuro appare luminoso per le nuove possibilità offerte dall'utilizzo di nuovi prodotti chimici che potrebbero trasformare i termoindurenti in prodotti utilizzabili indefinitamente. Tuttavia, è certo che sia necessaria un'ulteriore attività di ricerca, e si deve prestare attenzione al crescente uso di nuovi materiali da fonti rinnovabili e sostenibili ma, come la storia insegna, aziende e ricercatori nel campo dei compositi e della chimica hanno l'energia e lo slancio per reagire e sviluppare nuove strategie e prodotti.

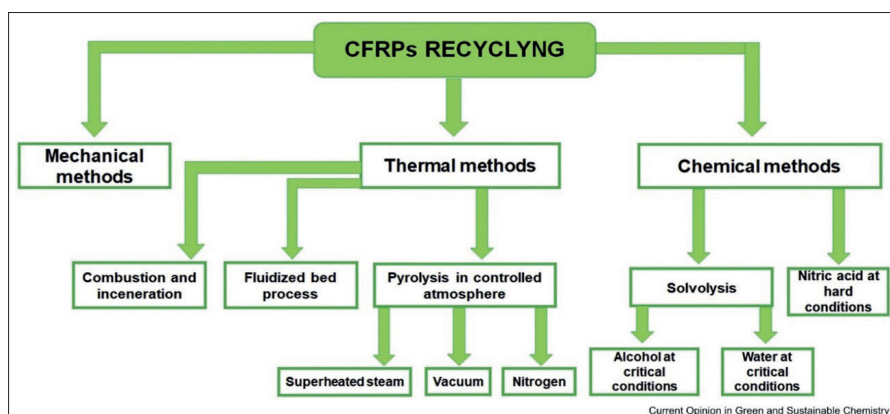


Fig.2: I principali metodi di riciclo di CFRP, polimeri rinforzati in fibra di carbonio. Riprodotto da [4] sotto licenza open access

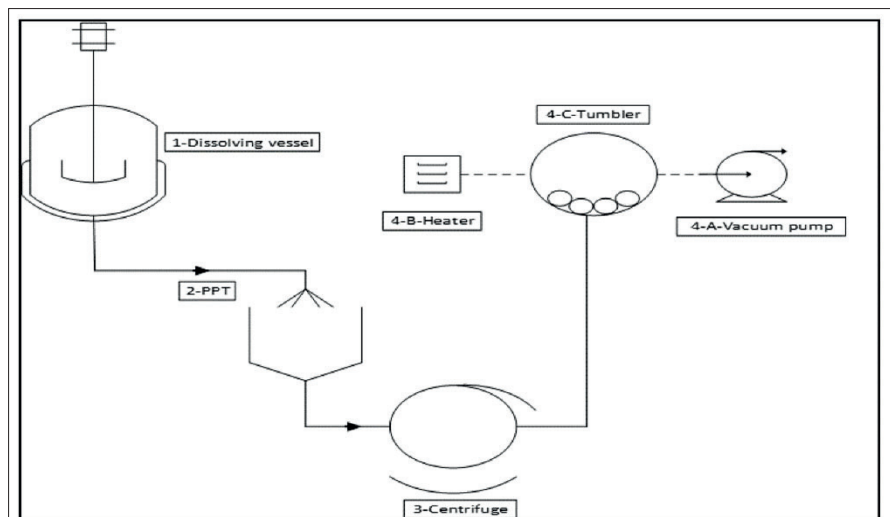


Fig.3: Schema del processo di riciclo chimico Connora a livello di impianto. Riprodotto da [22] sotto licenza open access

# GREEN2 Composite: GREEN resin for GREEN composite

In recent decades, carbon fibers (CFs) have found widespread application in a growing number of fields, such as automotive, aerospace, wind turbines and sport [1–3]. Their utilization as high-performance light-weight reinforcement has just recently had a boost mainly in high-added-value applications. The CF industry has been steadily growing and lately spreading toward more mass-oriented market segments such as the mainstream automotive and motorcycles, building construction, and wind energy, where they are applied in the form of CF reinforced polymers (CFRPs) to replace metal parts to provide them with high specific strength and stiffness and lighter weight, which results in lower CO<sub>2</sub> emissions [4].

Such a boost in the CFRP exploitation is now raising the awareness about their fate: a direct consequence of the increased CF composite production is, indeed, a strong increase in related wastes, coming from the manufacturing processes (prepreg offcuts; offcuts and scraps of cured composites, which represent about 30 - 40 wt% of the total materials) and, belatedly, from the end-of-life (EoL) products. Indeed, the global CFRP waste is foreseen to reach up to 20 ktons annually by 2025 [5]. Moreover, it should be also pointed out that the current European Union (EU) legislation is still lacking a specific regulation for composites' waste treatment. Some hint is included in the 2000/53/EC EU Directive, which requires a 95% recovery and 85% recycling extent of total EoL vehicle weight by 2015 and limits the use of nonmetal components if not complying with the Directive requirements, but no specific instruction on how to treat EoL CFRP is specifically addressed [4]. For these reasons, industry and researchers have shown a growing interest in new approaches for the recycling of thermosetting composites or, in the most innovative solutions, for completely re-using thermosetting matrices despite their nature.

Up to now, Landfill and incineration recovery of the embodied energy [6-7] are the main approaches for disposing of composite wastes (fig.1), with a majority

of FRP wastes currently being buried in landfill sites. The energy generated from incineration is approximately 30 MJ/kg for CFRP waste [8] and the potential of recovered energy depends on the energy content of the materials and efficiency of the incinerator [9].

Incineration allows the recovery of carbon fibers and, in some cases, energy from the matrices but has several drawbacks: it does not allow the recovery and reuse of the polymer matrix and, as such, is not a long-term sustainable approach; degrades the properties of the carbon fiber and the surface thus leading to obtain a reinforcement recovered with limited applications and lower value than virgin carbon fibers.

However, both incineration and landfilling are not classified as recycling since they do not involve a recovery operation by which waste materials are reprocessed into products, materials or substances whether for the original or alternate purposes [10].

To overcome these limitations, several approaches have been developed based on the common ideas of using chemical recycling to adapt the depolymerization of the thermosetting matrix allowing us to obtain usable molecules. This approach, called chemical recycling or solvolysis, is based on the use of acidic solutions and processing conditions that allow the breaking of the covalent connection and, as such, involves the conversion of the thermosetting network into simple oligomers or molecules [11-12] (fig.2). Therefore, with this approach the products obtained from the matrices can be used as chemical reagents and, to a certain extent, reused through further syntheses to produce new polymeric systems.

The use of dangerous and concentrated chemicals has, however, a recognized significant environmental impact [11]. The solvolysis can be also carried out in supercritical or subcritical condition using non-toxic water and alcohol solvents with critical pressure and temperature conditions [13–15]. However, the process is not yet commercialized, and the operating conditions require higher energy consumption

with respect to traditional chemical recycling [4].

In addition to these solutions focused on the treatment of existing composites, a more radical approach involves innovating the chemistry of thermosetting matrices to allow simple and direct recycling. Recently, several techniques have been developed to induce the depolymerization of thermosetting resins contained in composite materials to make them recyclable [16-17]. After depolymerization, the resins dissolve and inorganic substances such as metal, glass fibre (GF), and CF can be separated and recovered [18–21]. In this field, a series of recyclable amine-based epoxy curing agents, called Recyclamines®, have been developed by Connora Technologies in the last few years. The innovation is that in Recyclamines® the amino end groups are tethered together by a central cleavable group. The central programmed cleavage group is key to recyclability by converting the epoxy resin into epoxy thermoplastic. The conditions required to quickly induce crosslink cleavage in the epoxy are a combination of temperature (70–100 °C) and pH (acid). The Connora chemical recycling process is low energy (70–100 °C) and low cost compared to other on-going chemical or thermal processes [22]. The carbon fibers, due to the recycling conditions used, are unaltered thus maintaining their virgin properties. Connora Technology recently sold its technology to Aditya Birla Chemicals planning to expand business opportunities with the support of the Thai giant. In line with the current state of the art in thermoset recycling, the goal and purpose are to develop novel formulations which allow to further expand the use of recycled bioepoxy matrices for composites, by performing several useful re-use strategies.

## FUTURE CHALLENGES

The work will be focused on using systems currently underway, with the aim of obtaining an increasingly green resin, created with plant derivatives which preserve the characteristics of normal epoxy resins totally derived from non-biological elements. Two different epoxy resin



precursors will be mixed, Polar Bear resin [23] and epoxidized waste flour [24], with a cleavable amine, in order to obtain samples at different commercial/epoxidized waste flour ratios and amine content. The behaviour of the obtained material through a specific process will be analyzed and characterized. In a second step, thermal and mechanical properties of recovered carbon fibre reinforced polymer matrix composite samples, made with the bio-based epoxy resin formulation, will be compared with those with the classic resin matrix. The third step will be focused on applying the Connora chemical recycling process [22] briefly introduced in the previous paragraph and schematically drawn in figure 3. Subsequently, the work will be focused on the optimization and characterization of the resin processing to create the composite, by varying the ratio between the two epoxy monomers and the amount of the cleavable amine and performing static and dynamic tests.

It is a fact that, when considering factors such as climate change, global warming, environmental sustainability and circular economy, the landfill or incineration of CFRP wastes must be avoided. In this context, more efforts are required to improve the technology readiness level of the processes in place and their scalability should be economically accessed. To develop commercially viable recycling activities, the future research studies must be focused on the following points:

- achievement of consistent quality of recycled fibers
- reuse of Re-CFs as reinforcement in thermosetting and mostly thermoplastic polymers, also from renewable sources
- study of mechanical properties after reuse and of remanufactured technologies
- evaluation of the potential to close the life cycle loop of CFRPs and reducing energy consumption and recycling cost.

Although thermosets have been criticized for their poor sustainability, thanks to the intelligent reaction and research of different groups around the world, the future looks bright for the new possibilities offered using new chemicals that could turn the thermoset into a usable endless product. However, it is certain that more research is needed, and attention should be paid to the increasing use of raw materials from renewable and sustainable sources but, as history shows, companies and researchers in the composites and chemistry sectors have the impetus to react and develop new strategies and products.

## BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- [1] Chung, D. D. L. *Processing-structure-property relationships of continuous carbon fiber polymer-matrix composites. Materials Science and Engineering R: Reports* vol. 113 1–29 (2017).
- [2] Koumoulos, E. P. et al. *Research and development in carbon fibers and advanced high-performance composites supply chain in Europe: A roadmap for challenges and the industrial uptake. Journal of Composites Science* 3, (2019).
- [3] *Composite Materials Market - Forecast (2022 - 2027)*. (2022).
- [4] Giorgini, L., Benelli, T., Brancolini, G. & Mazzocchetti, L. *Recycling of carbon fiber reinforced composite waste to close their life cycle in a cradle-to-cradle approach. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* vol. 26 (2020).
- [5] Zhang, J., Chevali, V. S., Wang, H. & Wang, C. H. *Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling. Composites Part B: Engineering* vol. 193 (2020).
- [6] Hagnell, M. K. & Åkermo, M. *The economic and mechanical potential of closed loop material usage and recycling of fibre-reinforced composite materials. Journal of Cleaner Production* 223, 957–968 (2019).
- [7] Rybicka, J., Tiwari, A., Alvarez Del Campo, P. & Howarth, J. *Capturing composites manufacturing waste flows through process mapping. Journal of Cleaner Production* 91, 251–261 (2015).
- [8] Hall, S. *End-of-life recycling options for glass fibre reinforced polymers. vol. Volume 9, No. 2 (The Plymouth Student Scientist, 2016)*.
- [9] Meng, F. et al. *Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options. ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6, 9854–9865 (2018).
- [10] *European Commission. Waste framework directive. Off J Eur Union. (2008)*.
- [11] Pimenta, S. & Pinho, S. T. *Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. Waste Management* 31, 378–392 (2011).
- [12] Jody, B., A. Pomykala, J., Jr, J. Daniels, E. & L. Greminger, J. *A Process to Recover Carbon fibers from Polymer-Matrix Composites in End-of-Life Vehicles*.
- [13] Morin, C., Loppinet-Serani, A., Cansell, F. & Aymonier, C. *Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art. Journal of Supercritical Fluids* 66, 232–240 (2011).
- [14] Jiang, G., Pickering, S. J., Lester, E. H. & Warrior, N. A. *Decomposition of epoxy*

*resin in supercritical isopropanol. Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 4535–4541 (2010).

[15] Piñero-Hernanz, R. et al. *Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. Journal of Supercritical Fluids* 46, 83–92 (2008).

[16] Dutta, A. & Tekalur, S. A. *Synthetic staggered architecture composites. Materials and Design* 46, 802–808 (2013).

[17] Dutta, A. & Tekalur, S. A. *Crack tortuosity in the nacreous layer - Topological dependence and biomimetic design guideline. International Journal of Solids and Structures* 51, 325–335 (2014).

[18] Piñero-Hernanz, R. et al. *Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39, 454–461 (2008).

[19] Goto, M. *Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. Journal of Supercritical Fluids* vol. 47 500–507 (2009).

[20] Bai, Y., Wang, Z. & Feng, L. *Chemical recycling of carbon fibers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water. Materials and Design* 31, 999–1002 (2010).

[21] Benedetti, M. et al. *Pyrolysis of WEEE plastics using catalysts produced from fly ash of coal gasification. Frontiers of Environmental Science and Engineering* 11, (2017).

[22] la Rosa, A. D. et al. *Innovative chemical process for recycling thermosets cured with recyclamines® by converting bio-epoxy composites in reusable thermoplastic-an LCA study. Materials* 11, (2018).

[23] R-Concept. <https://livingrconcept.com/shop/>

[24] Ferrari, F. et al. *Fully recyclable bio-based epoxy formulations using epoxidized precursors from waste flour: Thermal and mechanical characterization. Polymers (Basel)* 13, (2021).

All the mentioned figures refer to the Italian version

**Fig.1:** Landfill and the principal advantages and critical issue of CFRP recycling methods to recover and reuse scraps of EoL. Reprinted from [4] under open access license

**Fig.2:** The principal recycling methods of CFRPs. CFRP, carbon fiber reinforced polymers. Reprinted from [4] under open access license

**Fig.3:** Scheme of the Connora chemical recycling process at plant scale. Reprinted from [22] under open access license