

2018/19

WOODPLASTFOC

MEJORA DE LAS PROPIEDADES IGNÍFUGAS
DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE
MADERA Y PLÁSTICO (WPC) EN FUNCIÓN
DE SU USO FINAL.

Nº Expte: IMDEEA/2018/50

Programa: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS.

Actividades desarrolladas WOODPLASTFOC 2018-2019

Breve descripción.

Memoria justificativa de las actividades desarrolladas en el WOODPLASTFOC 2018-2019

Realizado por:
AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa

AIDIMME
30/06/2019



Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. COMPONENTES DE LOS PROTOTIPOS	6
2.1 MATRIZ POLIMÉRICA	6
2.2 MATRIZ CELULÓSICA.....	7
2.3 AGENTES DE ACOPLAMIENTO.....	8
2.4 ADITIVOS RETARDANTES DE LLAMA.....	11
2.4.1 COMPUESTOS DE FOSFATO	11
2.4.2 ARCILLAS MINERALES	11
2.4.3 DERIVADOS DEL GRAFITO Y OTROS NANOMATERIALES CARBONOSOS	14
2.4.4 PROPIEDADES IGNÍFUGAS DE COMPUESTOS GRAFÍTICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS CON DERIVADOS CELULÓSICOS	17
2.4.5 HIDRÓXIDO METÁLICO	17
3. SÍNTESIS DEL DERIVADO GRAFÍTICO.....	18
3.1 MÉTODOS EN BIBLIOGRAFÍA.....	18
2.4.6 VÍA HÚMEDA	18
2.4.7 VÍA MOLIENDA.....	19
3.2 MÉTODO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS EN LABORATORIO.....	19
4. PRODUCCIÓN NUEVOS PROTOTIPOS WPC.....	26
4.1 EXTRUSIÓN EN DOS ETAPAS.....	28
4.2 PERFILES ACABADOS.....	30
5. RESULTADOS, COMPARATIVA Y CLASIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS WPC (COMERCIALES Y NUEVOS PROTOTIPOS).	33
5.1 RESULTADOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS ENSAYOS DE REACCIÓN AL FUEGO... 33	
5.1.1 ÍNDICE DE OXÍGENO (LOI) (EN ISO 4589-2).....	33
5.1.2 PANEL RADIANTE (UNE-EN ISO 9239-1).....	35
5.2 RESULTADOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS.....	41
5.3.1 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN. MÓDULO DE ELASTICIDAD (UNE EN 310:1994).....	41
5.3.2 ENSAYO RESISTENCIA AL DESLIZAMIENTO (ENSAYO DEL PÉNDULO) (UNE EN 15676) .	42
5.3 DURABILIDAD A LOS AGENTES BIOLÓGICOS	44
5.4.1 DURABILIDAD A LOS AGENTES BIOLÓGICOS. ENSAYO PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LOS HONGOS BASIDIOMICETOS XILÓFAGOS.....	44
5.4 DURABILIDAD AL ENVEJECIMIENTO Y LA HUMEDAD	48
5.5.1 SOLIDEZA LA LUZ.....	48

5.5.2	ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL, QUV.	49
5.5.3	ENVEJECIMIENTO NATURAL.	53
5.5	ENSAYOS DE FORMALDEHÍDO	54
5.6	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA / ACUMULACIÓN DE CALOR.....	55

LISTADO DE FIGURAS

FIGURA 1 – GRANZA DE POLÍMERO EMPLEADA PARA LA PRODUCCIÓN DE LAS PROBETAS. ESCALA EN CENTÍMETROS.....	7
FIGURA 2 – MATRIZ CELULÓSICA EMPLEADA PARA LA PRODUCCIÓN DE LAS PROBETAS.....	7
FIGURA 3 – MODO DE ACTUACIÓN DEL AGENTE DE ACOPLAMIENTO.....	8
FIGURA 4 – ESTERIFICACIÓN DE LA POLIOLEFINA INJERTADA CON ANHÍDRIDO MALEICO.....	9
FIGURA 5 – ESTERIFICACIÓN DE LA POLIOLEFINA INJERTADA CON ÁCIDO ACRÍLICO.....	9
FIGURA 6 – DISTINTOS TIPOS DE ENLACE ENTRE POLIOLEFINAS DE SILANO INJERTADO Y CELULOSA.....	9
FIGURA 7 – ESTRUCTURA DE LA CLOROPARAFINA.....	10
FIGURA 8 – REACCIÓN DE POLIOLEFINA CON TITANATO INJERTADO.....	10
FIGURA 9 – DISTINTOS TIPOS DE INTERACCIÓN ENTRE EL POLÍMERO Y LA MADERA SEGÚN EL TIPO DE AGENTE DE ACOPLAMIENTO.....	10
FIGURA 10 – ESTRUCTURA LAMINAR DE LA MONTMORILLONITA.....	12
FIGURA 11 – TIPO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS.....	13
FIGURA 12 – FORMACIÓN DE LA CAPA INTUMESCENTE.....	14
FIGURA 13 – ESTRUCTURA 2D DEL GRAFENO.....	15
FIGURA 14 – ESTRUCTURA DEL FULLENERO C ₆₀ (A) Y NANOTUBO DE CARBONO (B).....	15
FIGURA 15 – REPRESENTACIÓN DE LA INTERCALACIÓN DE LAS LÁMINAS GRAFÍTICAS CON MOLÉCULAS SURFACTANTES PARA OBTENER GRAFENO.....	16
FIGURA 16 – REPRESENTACIÓN DE LA INTERCALACIÓN DE LAS LÁMINAS GRAFÍTICAS CON MOLÉCULAS SURFACTANTES PARA OBTENER GRAFENO.....	17
FIGURA 17 – REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS.....	18
FIGURA 18 – MOLINO DE BOLAS CON GIRO PLANETARIO MARCA FRITSCH MODELO PULVERISETTE 6.....	20
FIGURA 19 – MONTAJE DEL MOLINO DE BOLAS CON GIRO PLANETARIO MARCA FRITSCH MODELO PULVERISETTE 6, CON RECIPIENTE DE TUNGSTENO Y BOLAS DE ACERO.....	21
FIGURA 20 – CARGA DE MUESTRA DE GRAFITO COMERCIAL PARA SU MOLIENDA.....	21
FIGURA 21 – RESULTADO DE LA MOLIENDA TRAS LA PRUEBA 2.....	22
FIGURA 22 – OBTENCIÓN DEL PRODUCTO SINTETIZADO SINTETIZADO POR MOLIENDA A PARTIR DE GRAFITO.....	23
FIGURA 23 – GRÁFICA DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LA PRUEBA 1.....	24
FIGURA 24 – GRÁFICA DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LA PRUEBA 2.....	24
FIGURA 25 – GRÁFICA DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LA PRUEBA 3.....	25
FIGURA 26 – GRÁFICA DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LA PRUEBA 4.....	25
FIGURA 27 – GRÁFICA DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LA PRUEBA 5.....	26
FIGURA 28 – COMPOUNDING EN EXTRUSORA), CON DOSIFICADORES GRAVIMÉTRICOS DE IZQUIERDA A DERECHA, ALIMENTACIÓN PRINCIPAL, PRIMER Y SEGUNDO ALIMENTADOR LATERAL.....	28
FIGURA 29 – SEGUNDA ETAPA DE EXTRUSIÓN: ÚNICA TOLVA, SALIDA CABEZAL Y ENTRADA AL CALIBRADOR.....	29
FIGURA 30 – SEGUNDA ETAPA DE EXTRUSIÓN: CALIBRADOR, BAÑO DE ENFRIADO Y CARRO DE ARRASTRE.....	29
FIGURA 31 – SECCIÓN DE LOS PERFILES PRODUCIDOS (1.05 M DE LONGITUD).....	29
FIGURA 32 – GRANZAS OBTENIDAS PARA LAS 5 FORMULACIONES (DESDE 1 HASTA 5 DE IZQUIERDA A DERECHA Y DE ARRIBA ABAJO).....	30
FIGURA 33 – OBTENCIÓN DE PERFILES WPC CON ADITIVOS IGNÍFUGOS.....	31
FIGURA 34 – DETALLE DE LOS ACABADOS DE LOS DISTINTOS PERFILES PRODUCIDOS.....	31
FIGURA 35 – PROBETAS DURANTE EL ENSAYO DE LAS COMPOSICIONES WPF-PM-02 Y WPF-PM-03.....	34
FIGURA 36 – WPF-PM-01. SUPERIOR IZQUIERDA: ANTES DEL ENSAYO; SUPERIOR DERECHA: DESPUÉS DEL ENSAYO; INFERIOR: DETALLE CARBONIZACIÓN DURANTE LA IGNICIÓN.....	38
FIGURA 37 – WPF-PM-03. SUPERIOR IZQUIERDA: ANTES DEL ENSAYO; SUPERIOR DERECHA: DESPUÉS DEL ENSAYO; INFERIOR: DETALLE PROPAGACIÓN DURANTE LA IGNICIÓN.....	39
FIGURA 38 – IZQUIERDA: MUESTRA WPF-PM-05 DURANTE EL ENSAYO DE FLEXIÓN.....	42
FIGURA 39 – MUESTRAS WPF-PM-02 Y WPF-PM-03 DURANTE EL ENSAYO DE DESLIZAMIENTO.....	43
FIGURA 40 – ENSAYOS AGENTES BIOLÓGICOS (CONIOPHORA PUTEANA).....	47

WOODPLASTFOC

Actividades desarrolladas WOODPLASTFOC 2018-2019

FIGURA 41 – MUESTRAS TRAS 250 HORAS DE EXPOSICIÓN, ABAJO, COMPARADAS CON SUS RESPECTIVAS MUESTRAS DE CONTROL, ARRIBA.	48
FIGURA 42 – MUESTRAS WPF-PM-01 Y WPF-PM-05 TRAS 168 HORAS DE EXPOSICIÓN A ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL EN QUV. LA RÉPLICA DE CONTROL Y LAS DOS RÉPLICAS ENVEJECIDAS DE CADA MUESTRA.	49
FIGURA 43 – MUESTRAS WPF-PM-01 Y WPF-PM-05 TRAS 3 MESES DE EXPOSICIÓN NATURAL. LA RÉPLICA DE CONTROL Y LAS DOS RÉPLICAS ENVEJECIDAS DE CADA MUESTRA.....	54
FIGURA 44 – MUESTRA WPF-PM-01 DURANTE EL ENSAYO DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.	55

1. INTRODUCCIÓN



Durante la segunda anualidad del proyecto, se ha finalizado el paquete de trabajo 4 (Tarea 4.1, Tarea 4.2) y el paquete de trabajo 5 (Tarea 5.1 y Tarea 5.2 Y Tarea 5.3). De la misma forma se ha continuado con paquetes de trabajo que se desarrollan a lo largo de todo el tiempo de ejecución del proyecto, concretamente los paquetes de trabajo PT6 (Difusión), PT7 (Transferencia de resultados) y PT8 (Gestión/Coordinación).

Durante la segunda anualidad del proyecto **WOODPLASTFOC**, se ha finalizado el paquete de trabajo 4 (Tarea 4.1, Tarea 4.2) y el paquete de trabajo 5 (Tarea 5.1 y Tarea 5.2 Y Tarea 5.3). De la misma forma se ha continuado con paquetes de trabajo que se desarrollan durante toda la ejecución del proyecto, concretamente los paquetes de trabajo PT6 (Difusión), PT7 (Transferencia de resultados) y PT8 (Gestión/Coordinación).

Paquete de trabajo 4 – Producción de WPC mejorados con distintos aditivos ignifugantes.

Vinculado al trabajo desarrollado en este PT4, se ha elaborado el **entregable 7 (E7)** que tiene por título: **Informe sobre la preparación de las distintas formulaciones de productos WPC mejorados.**

Los productos WPC están formados por una matriz polimérica (típicamente las más empleadas son: PP, PE y PVC) y por una matriz celulósica que puede provenir de harina de madera o bien fibra de celulosa, las cuales proceden de mezclas de fibras de madera y papel. Además, se le añaden aditivos ignifugantes con el fin de mejorar sus propiedades frente al fuego sin afectar a sus propiedades mecánicas. El objetivo de este documento es dar a conocer cada una de las pruebas realizadas y los porcentajes de cada una de las composiciones.

2. COMPONENTES DE LOS PROTOTIPOS

Las materias primas escogidas para el proyecto se detallan en los siguientes apartados.

2.1 MATRIZ POLIMÉRICA

La matriz polimérica necesaria para los productos WPC debe proporcionar resistencia mecánica al producto final y debe tener un bajo punto de fusión para evitar la degradación térmica del derivado celulósico durante su fabricación. Es por ello que la matriz polimérica empleada en el proyecto posee un punto de fusión menor a la temperatura de degradación del derivado celulósico, con el fin de que el material final no tenga una pérdida de propiedades físicas ni de aspecto.

A su vez, con objeto de poder crear un nuevo material que sea lo más respetuoso con el medio ambiente, el polímero es comúnmente empleado en tuberías, botellas del sector alimentario, bolsas de la compra, envases de champú, etc... Según lo descrito en anteriores trabajos, el rango de porcentajes a utilizar del polímero en la fabricación de productos WPC oscila entre el 40 y el 80 %.



Figura 1 – Granza de polímero empleada para la producción de las probetas. Escala en centímetros.

2.2 MATRIZ CELULÓSICA

Los materiales celulósicos que se emplean en la producción de materiales WPC pueden ser de distintos tipos y proceder de orígenes diversos, desde fibras celulósicas refinadas, hasta residuos de la producción del sector maderero, pasando por residuos agroforestales.

Para el fin específico de producción de productos WPC, es muy importante garantizar y controlar una baja humedad del derivado celulósico. Esta medida es debido a que la mayoría de los termoplásticos utilizados son hidrofóbicos.

La aportación de madera en la producción de las probetas se hará efectiva por la adición de un derivado celulósico. El rango de porcentajes en el que se utilizará en la formulación oscila entre el 10–50 %.



Figura 2 – Matriz celulósica empleada para la producción de las probetas.

2.3 AGENTES DE ACOPLAMIENTO

Los agentes de acoplamiento son aditivos que se emplean a la hora de la producción de los perfiles de WPC para mejorar la adhesión entre la harina de madera y el plástico. Para ello, favorecen la dispersión de la madera de la forma más uniforme posible y formando enlaces covalentes entre las dos matrices. De esta forma, mejora las propiedades del material fundido como la fluidez, la elasticidad y también las propiedades mecánicas del material final al estar más homogéneo. De hecho, empleando la cantidad apropiada de agente de acoplamiento en fórmula y unas condiciones de humedad mínima y temperatura de fundido adecuada, se puede llegar a alcanzar el doble de resistencia a la flexión y a la tensión que sin este aditivo.

Para favorecer la compatibilidad entre las dos matrices químicamente diferentes, los agentes de acoplamiento deben contener en su estructura dos dominios de polaridad distinta, es decir:

- Una dominio con estructura apolar que pueda formar entrelazamiento con las cadenas apolares del polímero con enlaces de tipo Van der Waals.
- Una dominio con estructura polar capaz de formar enlaces covalentes, iónicos, puentes de hidrógeno, etc...



Figura 3 – Modo de actuación del agente de acoplamiento.

Como ya se citó en el entregable nº3, existe un conjunto de agentes de acoplamiento que se pueden emplear para la obtención de WPC, con una parte apolar común de tipo polimérica y otra parte polar del tipo: silicatos, titanatos, ácidos orgánicos, clorotriazinas, anhídridos, epóxidos, isocianatos, acrilatos, amidas, imidas o silanos.

De todos los grupos funcionales antes mencionados, los agentes de acoplamiento se pueden dividir en las siguientes familias:

- **Poliolefinas con anhídrido maleico injertado:** realizan una reacción de esterificación para formar un enlace covalente con la fibras de celulosa. Forman en menor medida enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos $-OH$ de la fibra y los oxígenos del ácido, que es una interacción más débil que el enlace covalente.

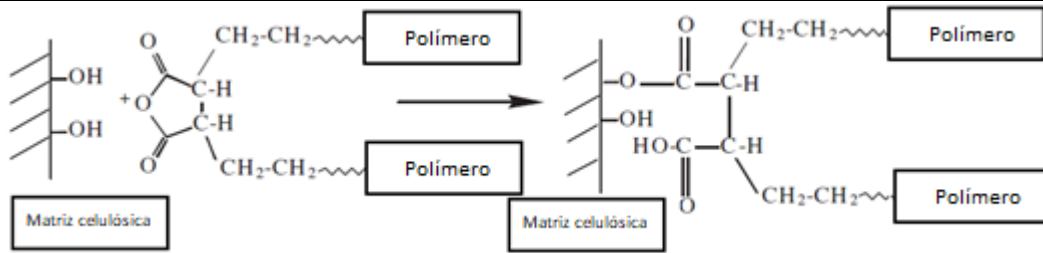


Figura 4 – Esterificación de la poliolefina injertada con anhídrido maleico.

- **Poliolefinas con ácido acrílico injertado:** realizan del mismo modo una reacción de esterificación para mejorar la compatibilidad del derivado celulósico con el plástico. También forman en menor medida enlaces por puente de hidrógeno.

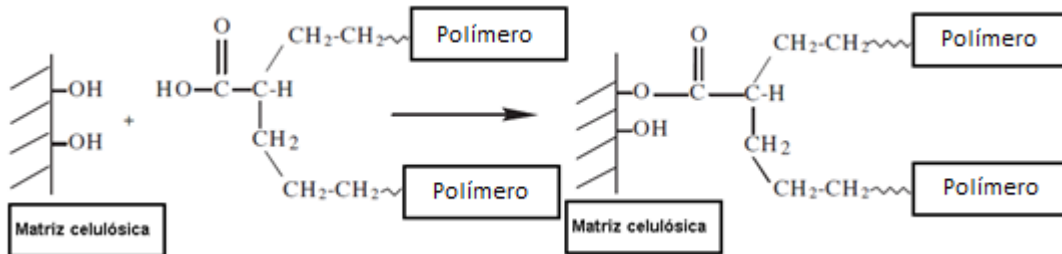


Figura 5 – Esterificación de la poliolefina injertada con ácido acrílico.

- **Poliolefinas con silano injertado:** pueden formar enlaces de distintos tipos con la celulosa, numeradas en la figura 6 [1] enlaces covalentes del tipo -Si-O-C-, [2] puentes de hidrógeno, [3] fuerzas de Van der Waals entre los silanos que han reaccionado con la fibra pero no con el polímero y [4] enlace covalente C-C generado a partir de una reacción radicalaria.

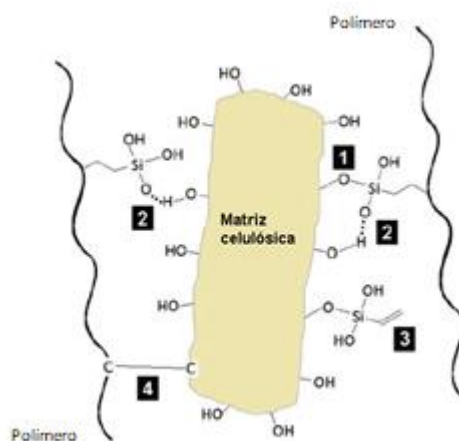


Figura 6 – Distintos tipos de enlace entre poliolefinas de silano injertado y celulosa.

-
- CC(C)(Cl)C(Cl)C(Cl)C(Cl)CC

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{Ti} \\
 | \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \boxed{\text{Matriz polimérica}} \\
 \\
 \boxed{\text{Matriz polimérica}}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \boxed{\text{Matriz celulósica}}-\text{OH} \\
 \\
 \boxed{\text{Matriz celulósica}}-\text{O}-\text{Ti}-\boxed{\text{Matriz polimérica}}
 \end{array}
 \downarrow
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2
 \end{array}$$

Interacción iónica **Interacción covalente** **Entrecruzamiento**

10 de 58

2.4 ADITIVOS RETARDANTES DE LLAMA

En el entregable nº 4 se describió una serie de retardantes de llama con distintos mecanismos de actuación que podrían ser utilizados en el proyecto para comprobar su compatibilidad con la matriz polimérica y celulósica y frente al fuego. Estos fueron: óxidos metálicos, compuestos de fosfato y nanocompuestos (TiO_2 y grafito modificado).

Se han escogido varios de estos aditivos para aumentar la resistencia al fuego del material WPC. Se han elegido ignifugantes distintos entre ellos a fin de ver cómo influye las distintas características de cada uno sobre la misma matriz (polímero + celulosa). De los propuestos inicialmente hemos escogido 4 aditivos según su modo de actuación frente al fuego y tipo de estructura.

2.4.1 COMPUESTOS DE FOSFATO

Es un aditivo inorgánico que favorece la creación de una capa de espuma que aísla el interior del material del calor y retira el oxígeno de la superficie inflamable. En su forma comercial se encuentra tanto en estado puro como modificado con diferentes ligandos.

Los fosfatos son compuestos químicos que comercialmente se puede encontrar en distintas fases. El compuesto más común viene en fase I, pero puede presentar problemas en los procesos de fabricación ya que se descompone a temperaturas superiores a 150°C . El fosfato es soluble en agua y por ello puede no ser adecuado para perfiles de exterior, aunque, generalmente, se obtiene un producto comercial con baja solubilidad en agua para su aplicación como retardante de llama.

Según lo descrito en las hojas técnicas y otros documentos de estos aditivos, se recomienda el uso de entre 5-30 % en formulaciones intumescentes para polímeros y WPC. Es por ello que se ha decidido emplear este rango de porcentajes para las pruebas de laboratorio.

2.4.2 ARCILLAS MINERALES

Las arcillas minerales son también conocidas como silicatos laminares ó filosilicatos. Dentro de este grupo se encuentran: caolinita, esmectita, illita y clorita.

Los minerales arcillosos tienen una estructura en capas con un grosor desde 1 nm hasta varias micras. Se pueden emplear como retardantes de llama en materiales WPC. Es un mineral de la familia de los filosilicatos con una estructura cristalina que consta de varios cientos de capas individuales a escala nanométrica unidas por fuerzas de Van der Waals. Las cavidades interiores entre las láminas se denominan interestrato ó galería (Figura 10).

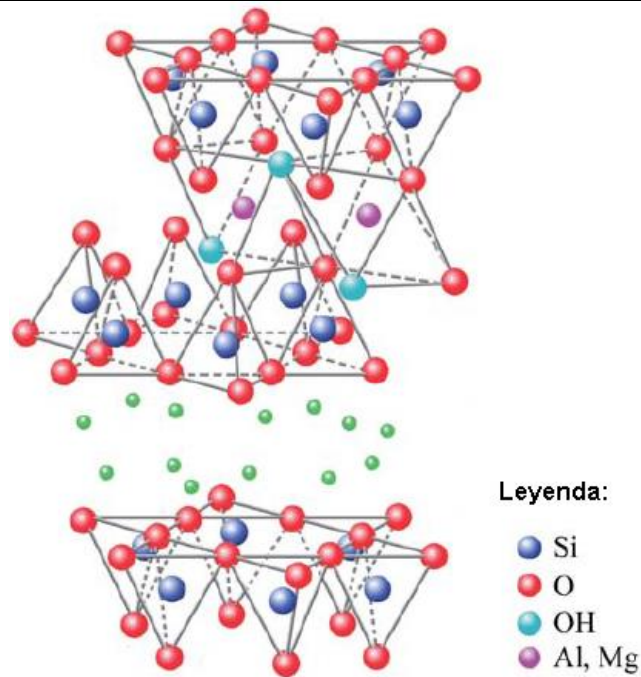


Figura 10 – Estructura laminar de la Montmorillonita.

La primera capa está formada por unidades básicas de tetraedros de silicio y oxígeno. Para poder alcanzar la neutralidad, hay un aporte de carga positiva por parte de los cationes que se posicionan en el espacio interlaminar. La segunda capa está constituida por octaedros de magnesio o aluminio, en cuyos vértices se colocan átomos de oxígeno. Además, cómo se puede observar en la figura, no todos los oxígenos se están compartiendo con los átomos de silicio contenidos en los tetraedros, por lo que para compensar la carga se unen a un hidrógeno, con lo cual se forman grupos hidroxilo (OH).

Los polímeros aditivados con arcilla exhiben marcadas diferencias en comparación con los polímeros no reforzados. El mayor inconveniente radica en el hecho de poder mezclar estos dos componentes “a priori” incompatibles. La superficie de una arcilla es normalmente hidrófila lo que hace difícil difundir un polímero en el interior de la lámina. Dependiendo de la naturaleza química de los componentes, se pueden obtener 3 tipos de nanocompuestos:

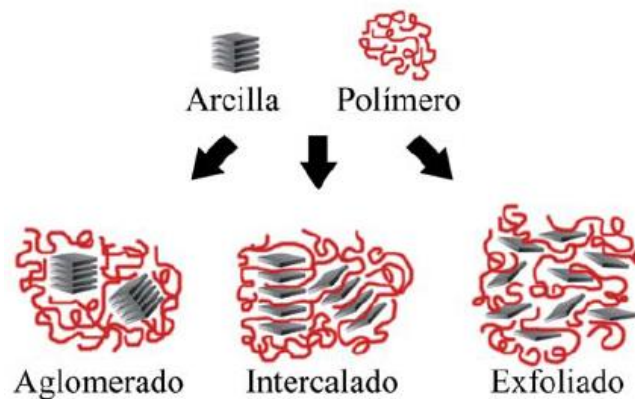


Figura 11 – Tipo de nanocompuestos poliméricos.

Como se puede ver en la figura 11, los nanocompuestos aglomerados se forman cuando el polímero es incompatible con las cargas superficiales de las láminas de arcilla. En la forma intercalada, la difusión del polímero en el espacio interlaminar permite una estructura multilaminar ordenada. En el caso del exfoliado, las láminas son perfectamente compatibles con el polímero y se encuentran dispersas en la matriz polimérica. En el caso que nos ocupa, las láminas de arcilla no están completamente exfoliadas, debiéndose a la falta de compatibilidad química antes mencionada o a la excesiva cantidad de partículas de arcilla que facilita que se aglomeren.

Las arcillas son unas materias primas de alta disponibilidad y bajo precio que se puede emplear en bajo porcentaje en composición para WPC. Hay estudios que demuestran que al dispersarse en masa este material, favorece la formación de una capa intumescente y descende el calor desprendido respecto al material sin el aditivo.

La formación de una capa intumescente es una protección pasiva contra el fuego en las superficies donde se aplican. La intumescencia, hace referencia a la capacidad de hincharse por la acción del calor hasta el punto que la espuma que se produce es capaz de aislar la superficie. La propiedades ignífugas de un material hace referencia a la no contribución de la propagación de la llama ni de humos. Cuando el retardante se somete al calor de la llama se descompone, hincha y finalmente se endurece. Esta capa superficial creada es la que protege la entrada de oxígeno, aísla de la alta temperatura de fuego, impidiendo que se forme más humo generado en el material.

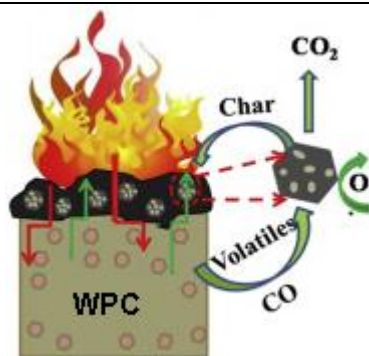


Figura 12 – Formación de la capa intumescente.

Para la fabricación de las probetas con arcilla en composición se ha empleado entre 5-30 % en fórmula.

2.4.3 DERIVADOS DEL GRAFITO Y OTROS NANOMATERIALES CARBONOSOS

Dentro de los denominados nanoaditivos o nanocargas considerados retardantes de llama no halogenados, se puede encontrar, como compuestos de carbono, las nanoláminas de grafito expandido y los nanotubos de carbón. El más común es, sin duda, el EG (*Expanded Graphite*; grafito expandido), ya que una variedad de marcas comerciales ofrecen este producto para su aplicación directa en procesos de fabricación de productos. Su capacidad como retardante de llama se debe, en gran medida, a la creación de una capa carbonizada. Esto abre una posibilidad dentro de los nanomateriales basados en carbono GRM (de sus siglas en inglés *Graphene and Related Materials*), dentro del cual queda también incluido el EG. Por tanto, se va a estudiar estos materiales, debido a que, probablemente, tienen una gran relevancia a nivel de aplicación industrial.

- **Grafeno:** nanopartícula 2D, 1 dimensión en tamaño nanométrico.
Existe un creciente interés por este material y muchas investigaciones se han centrado en la obtención de éste a través de diversas técnicas. Lo cierto es que, a nivel científico, se acepta la denominación de grafeno para láminas monocapa, bicapa, de pocas capas (*Few layer*, entre 2 y 5) e incluso nanopellets de menor de 10 capas (multicapa), de un espesor por supuesto nanométrico, pero de gran tamaño.
La unidad básica en el grafeno es la estructura hexagonal formada por un átomo de carbono unido a su vez a otros tres átomos de carbono, es un alótropo del carbono (hibridación sp^2). Esto permite la distribución del resto de elementos en distintos estados como pueden ser los nanotubos (CNT), fullerenos y grafito, no considerado éste último como nanomaterial de base.

Debido a la gran disponibilidad del grafito a gran escala, se ha conseguido la separación de capas a través de distintas técnicas tanto mecánicas como químicas, obteniéndose grafeno a partir de grafito. De hecho, se denomina PG (*Pristine Graphene*) cuando el grafeno ha sido obtenido por exfoliación física y su naturaleza electrónica no ha sido alterada.

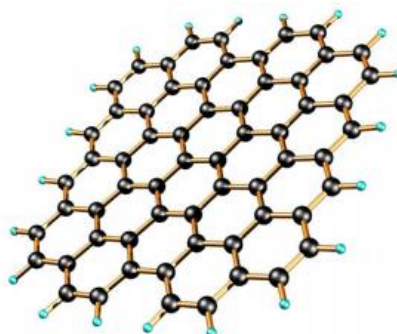


Figura 13 – Estructura 2D del grafeno.

- **Fullerenos:** son moléculas formadas por carbono estructuradas en forma de “jaulas”, adoptando formas geométricas de tipo esfera. Están constituidos por una red de anillos pentagonales y hexagonales para poder cerrar la estructura. Cada carbono de un fullereno tiene hibridación sp^2 en forma de enlace σ con otros 3 átomos de carbono, quedando un electrón restante en cada carbono, que forman parte de un sistema de orbitales molecular que le atribuye aromaticidad a la molécula en su conjunto. Los fullerenos se nombran como C_x , siendo “x” el número de átomos de carbono que lo forman.
- **Nanotubos de Carbono, CNT de sus siglas en inglés:** lámina de grafeno o grafito enrollado sobre sí misma en forma tubular. Dependiendo de esto, se pueden encontrar nanotubos de pared simple o pared múltiple, originando compuestos de distinto diámetro y tamaño, siendo una de sus dimensiones de escala nanométrica.

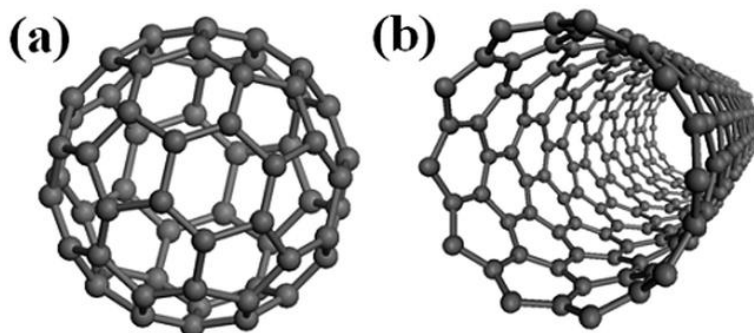


Figura 14 – Estructura del fullereno C_{60} (a) y nanotubo de carbono (b).

- **Compuestos de intercalación de grafito (GICs):** entre las láminas gráficas, es posible intercalar algunas sustancias, como por ejemplo moléculas surfactantes, debido a las fuerzas débiles tipo Van der Waals que unen interlaminarmente. Uno de los ejemplos de GICs es el EG. Además, el óxido de grafito se puede ver como un derivado de un compuesto de intercalación que ha descompuesto tras la intercalación.

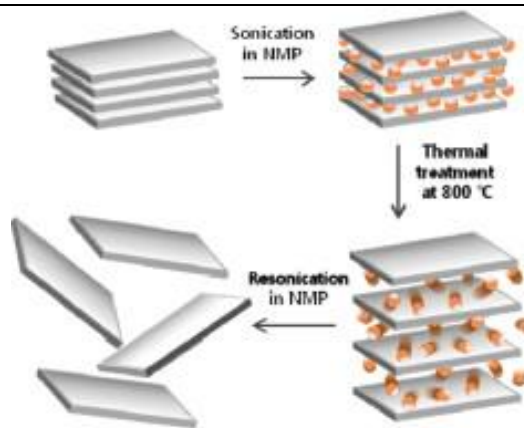


Figura 15 – Representación de la intercalación de las láminas gráficas con moléculas surfactantes para obtener grafeno.

- **Grafito tridimensional 3D:** Se puede ver como una enorme pila de láminas de grafeno superpuestas una a continuación de la otra, dentro de las cuales los átomos de carbono forman las células hexagonales a través de enlaces covalentes. Las fuerzas débiles de Van der Waals mantienen las capas a cierta distancia entre sí, siendo relativamente fácil la inserción de átomos y moléculas entre las láminas de carbono. La morfología típica de las partículas de grafito, constituye principalmente por escamas o láminas gráficas. Por lo que el grafito puede ser exfoliado para obtener grafeno (técnica muy extendida).
- **GO (Óxido de grafeno/grafito):** El óxido de grafeno es grafeno químicamente modificado, resultando en un alto contenido en oxígeno, teniendo una dimensión en escala nanométrica. En bibliografía se utiliza indistintamente las siglas GO para denominar al óxido de grafeno y óxido de grafito. El GO es, por tanto, un material laminado preparado mediante la oxidación covalente de grafito, generando un incremento en la distancia interlaminar con respecto al grafito. El óxido de grafeno, de menor número de capas, frecuentemente se obtiene por exfoliación del óxido de grafito. Dada la dificultad de la homogeneidad de capas y la complejidad de los nanomateriales, muchas veces se considera como óxidos de grafito/grafeno.
- **rGO (Óxido de grafeno reducido):** Debe distinguirse del PG (*grafeno prístino*) por la existencia de defectos estructurales y atómicos, pero, en esencia, es una forma común de obtención del grafeno. Es un material obtenido por reducción térmica o química del GO donde se ha eliminado gran parte del oxígeno. Otros métodos incluyen fotoquímicos, fototérmicos o métodos biológicos.

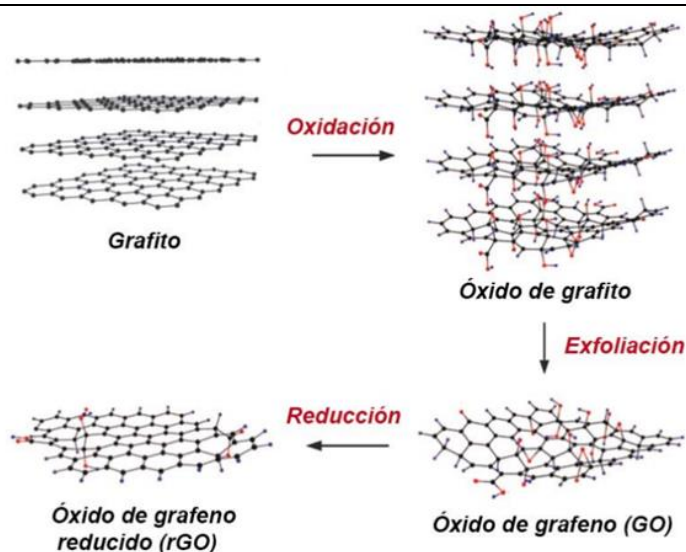


Figura 16 – Representación de la intercalación de las láminas gráficas con moléculas surfactantes para obtener grafeno.

Las distintas morfologías del material carbonoso determinan la dispersión de éste en la matriz polimérica-celulósica y juegan un papel muy importante en la relación estructura-propiedades del producto final WPC. Debido a esto, se ha seleccionado el óxido de grafeno como nanoaditivo para la formulación en la fabricación de perfiles celulosa-plástico con propiedades ignífugas.

2.4.4 PROPIEDADES IGNÍFUGAS DE COMPUESTOS GRAFÍTICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS CON DERIVADOS CELULÓSICOS

Se trata de láminas de grafito funcionalizadas con distintos grupos que contienen oxígeno. Este compuesto está descrito en la bibliografía como ignífugante utilizado en polímeros. Es un aditivo que se suele utilizar en combinación con otros ignífugantes como los fosfatos, o hidróxidos metálicos debido a su efecto sinérgico, donde no es necesario utilizar altos porcentajes del nanocompuesto para obtener resultados notables para mejorar su comportamiento frente al fuego. Se evita así el uso de altos porcentajes de fosfato en fórmula que empeora las propiedades mecánicas, especialmente en la flexión.

Debido a que es un producto derivado de un reactivo abundante como el grafito, se ha decidido sintetizar a escala de laboratorio este compuesto en vez de obtenerlo comercialmente como el resto de aditivos (proceso de síntesis descrito en el apartado 2).

2.4.5 HIDRÓXIDO METÁLICO

Los hidróxidos metálicos son una de las familias de retardantes de llama más utilizadas en Europa. Su importancia se basa en su bajo coste, baja toxicidad y en el hecho de que se pueden manejar fácilmente. Son compuestos libres de halógenos, lo que les confiere unas ventajas desde el punto de vista de toxicidad e impacto ambiental. Recordemos que los

compuestos halogenados que se emplean para mejorar el comportamiento frente al fuego, como los PBDEs (Polibromofenil éteres), son sustancias químicas medioambientalmente persistentes. Su toxicidad es debida a que están clasificados como disruptores endocrinos (compuestos que tienen la habilidad de interceder en la respuesta de las hormonas naturales presentes en el cuerpo humano).

Los hidróxidos metálicos liberan moléculas de agua durante la combustión, como podemos ver en la Figura 17, reduciendo la cantidad de calor en la zona atacada. Además, el vapor de agua generado diluye los gases combustibles generados impidiendo reacciones exotérmicas en la zona de alcance del fuego. Por otra parte, genera una capa intumescente que previene al material del ataque del fuego. Además, es un aditivo considerado como supresor de humos dado que las cantidades de monóxido de carbono generadas con polímeros tratados con este aditivo son menores que muestras sin tratar.



Figura 17 – Reacciones de descomposición de hidróxidos metálicos.

Los altos niveles de carga que hay que utilizar en el caso de los hidróxidos metálicos aumentan la capacidad calorífica total del material. Es por ello que su uso suele verse combinado junto con otros aditivos ignifugantes para no emplear grandes cantidades de este ignifugante en composición que pueda alterar el resto de propiedades del material.

3. SÍNTESIS DEL DERIVADO GRAFÍTICO

Para la obtención del derivado grafítico se ha valorado los métodos disponibles actuales para su síntesis, siendo mayoritariamente dos las vías empleadas:

3.1 MÉTODOS EN BIBLIOGRAFÍA

2.4.6 VÍA HÚMEDA

El derivado grafítico se puede obtener mediante la oxidación de polvo de grafito con agentes oxidantes fuertes (H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 , NaClO_2). Hay tres métodos principales para obtenerlo a partir de la vía húmeda:

Método 1

En este procedimiento, el grafito se mezcla con KClO_3 y se disuelve en HNO_3 fumante en agitación y baño de agua a 60°C . Se deja reaccionar hasta que no se observa la emisión de vapores amarillos de la disolución. A continuación, se realiza un lavado con agua y se decanta. Se repite la operación con KClO_3 / HNO_3 fumante y lavado con agua hasta que no se observa cambio alguno. Experimentalmente, el autor cita que esto ocurre al cuarto ciclo de oxidación. Por último, el sobrenadante se seca en vacío y luego a 100°C .

Método 2

Es una mejora del método 1 ya que añade H_2SO_4 para incrementar la acidez y pequeñas cantidades de KClO_3 durante el transcurso de la reacción. Al igual que el método 1, este procedimiento genera el gas tóxico ClO_2 que descompone en el aire dando lugar a explosiones.

Método 3

En este procedimiento, el grafito se hace reaccionar con NaNO_3 en presencia de H_2SO_4 concentrado en un baño de hielo y agitación continua. Posteriormente se le añade permanganato potásico (KMnO_4) y progresa gradualmente a un gel marrón grisáceo. A continuación, se le añade gota a gota agua en exceso provocando una violenta efervescencia, generando una suspensión marrón.

Después, la suspensión se diluye con agua y se trata con H_2O_2 para reducir el KMnO_4 sobrante y el MnO_2 . De esta forma, se obtiene una suspensión amarilla que se le realizarán sucesivos lavados con abundante agua, posteriormente se dispersa en agua para realizar una sonicación y obtener una dispersión que se filtra y se seca.

2.4.7 VÍA MOLIENDA

Este derivado se puede obtener también en ausencia de disolventes, por vía molienda en seco, que reduce el uso de reactivos en comparación con los métodos propuestos por vía húmeda, entre otros los ácidos fuertes como el H_2SO_4 y el HNO_3 , cuya manipulación lleva asociada una serie de peligros como quemaduras en la piel, ojos y en la inhalación. Por la vía de molienda hay diversos métodos para sintetizarlo:

Método 1

Se parte del grafito y se introduce junto con KMnO_4 en el molino planetario en proporción molar 1 grafito / 3 KMnO_4 y una proporción en peso 1 carga reactivos / 20 bolas. Tras 3 h a 500 rpm, el producto se extrae del molino y se lava con una disolución de HCl al 10 % y se seca. El consiguiente polvo se disuelve en agua destilada y se le aplica ultrasonidos (20 W durante 1 h). El producto dispersado se concentra por centrifuga a 4000 rpm durante 4 horas.

Método 2

Se utiliza grafito (polvo o escamas) y se introduce únicamente este reactivo en un molino planetario. El oxígeno que queda en el recipiente actúa como oxidante del grafito, evitando impurezas y disolventes difíciles de eliminar y perjudiciales para el medio ambiente. Las condiciones del molino dependen en gran medida de sus características técnicas. En el artículo bibliográfico emplean un molino similar al que nosotros disponemos donde se han utilizado una proporción en peso 1 grafito / (5-12) bolas y 600 rpm a distintos tiempos (6 h, 16 h y 24 h).

3.2 MÉTODO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS EN LABORATORIO

Para la oxidación del grafito se ha empleado el método 2 explicado anteriormente. Se escogió este método por los siguientes motivos:

- Obtención de un derivado grafítico en tamaño nanométrico a partir de un reactivo de partida de orden micrométrico.
- Proceso de química sostenible y alta economía atómica dado que no genera subproductos ni residuos.
- Se evita el manejo de reactivos peligrosos de la vía húmeda, como el H_2SO_4 , HNO_3 , $KMnO_4$, $KClO_3$, ó H_2O_2 .
- No es necesaria la subcontratación del equipo de molienda, ya que se dispone en el laboratorio de AIDIMME de un molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 6, muy similar al que se utilizó en el artículo bibliográfico del método 2.
- Aplicación de un método de síntesis novedoso (año de publicación: 2018).

Para la obtención del derivado grafítico en el laboratorio de AIDIMME se ha utilizado la siguiente instrumentación:

- Molino de bolas planetario de Fritsch modelo Pulverisette 6 con cierres y contrapeso.
- Recipiente Fritsch de Tungsteno Bolas de acero inoxidable para la molienda del polvo.
- Balanza de precisión.



Figura 18 – Molino de bolas con giro planetario marca Fritsch modelo Pulverisette 6.

Se realizaron distintas pruebas variando el tiempo de molienda con el fin de optimizar el resultado, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1. Condiciones utilizadas en las pruebas de molienda.

Prueba	m_{bolas} (g)	m_{grafito} (g)	Velocidad angular (rpm)	Tiempo (h)	Pausa
1	10-400	10-150	200-600	1-5	-
2	10-400	10-150	200-600	1-9	-
3	10-400	10-150	200-600	5-24	30 min cada 4 -3 h

WOODPLASTFOC

Actividades desarrolladas WOODPLASTFOC 2018-2019

					(*)
4	10-400	10-150	200-600	1-9	30 min cada 2 h
5	10-400	10-150	200-600	1-9	30 min cada 2 h

(*) 1 ciclo de 4 horas + 4 ciclos de 3 horas



Figura 19 – Montaje del molino de bolas con giro planetario marca Fritsch modelo Pulverisette 6, con recipiente de tungsteno y bolas de acero.

Inicialmente, se diseñó la realización de la síntesis a revoluciones superiores a 600 rpm debido a los parámetros planteados en la bibliografía (entregable nº7). Tras varias pruebas con la instrumentación del laboratorio descrita, se decide reducir las revoluciones entre 200-600 rpm, ajustándolo, así, a los requerimientos del montaje. Se carga el recipiente primero con las bolas y después con la cantidad de muestra deseada, quedando como se muestra en la siguiente figura.

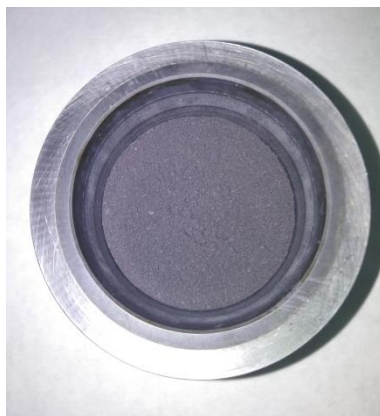


Figura 20 – Carga de muestra de grafito comercial para su molienda.

La cantidad mínima de bolas se establece garantizando el suficiente volumen de aire en el interior del recipiente para que contenga la mayor cantidad posible de oxígeno. De ahí, sabiendo la masa de las bolas, se obtiene la masa de la muestra inicial, con un ratio de muestra-bolas de 1/(5-12).

Se realiza la prueba 2 durante 1-9 horas seguidas sin pausas. Tras esto, se decide realizar pausas cada 4 horas para garantizar que el equipo no sufra tanto desgaste. Así pues, la prueba 3 de 5-24 horas, inicialmente diseñada para tener ciclos de 5-18 horas con 10 minutos de pausa, pasó a ser realizada en ciclos de 1-5 horas con pausas de 30 minutos

De la prueba 3, se decidió no realizar más moliendas de la prueba 2, dado que se observó al abrir el recipiente que el grafito había alcanzado una elevada temperatura y estaba incandescente, lo que si se realiza en repetidas ocasiones puede dañar el equipo:



Figura 21 – Resultado de la molienda tras la prueba 2.

Además de efectuar un mayor número de pausas, se decide disminuir la cantidad de grafito por cada muestra ya que se pretende reducir el esfuerzo sufrido en el interior del recipiente para que, de esta manera, la muestra no se caliente tanto.

Por lo que, en la prueba 4, se decide cambiar dos de los parámetros de diseño iniciales. Uno de ellos es la masa inicial de grafito que pasa de 10-50 g a 10-30 g. Como resultado, y para mantener la relación entre bolas y muestra, el número de bolas utilizadas también es menor. El otro parámetro que, asimismo, se ha modificado es el tiempo de cada ciclo. Se selecciona como una duración de ciclo, suficiente para una molienda sin desgaste del equipo, como el tiempo de la primera prueba realizada. Para cumplimentar las horas totales de molienda, se realizan ciclos seguidos programados de 2 horas seguidos de 30 minutos de pausa.

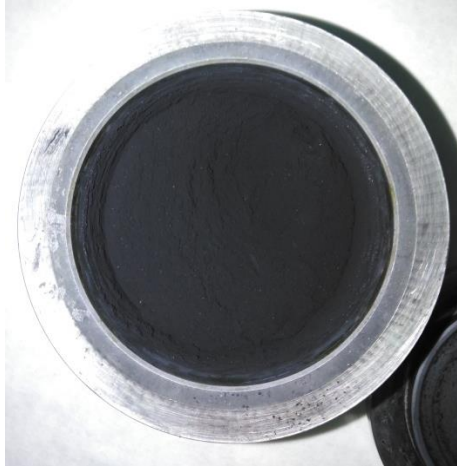


Figura 22 – Obtención del producto sintetizado sintetizado por molienda a partir de grafito.

Se ha optimizado, pues, la síntesis del derivado gráfitico, reduciendo la cantidad de grafito inicial a 10-30 gramos por molienda, así como realizando pausas de 30 minutos cada 2 horas por cada ciclo. Con esto se pretende reducir las fuerzas ejercidas en el interior del recipiente y generar un menor aumento de la temperatura.

El rendimiento de la molturación se ha controlado mediante la técnica físico-química de dispersión dinámica de la luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS por sus siglas en inglés). Se ha utilizado para evaluar la medida más probable de nanopartícula y la dispersión de medidas dentro de un grupo de nanopartículas.

➤ Prueba 1:

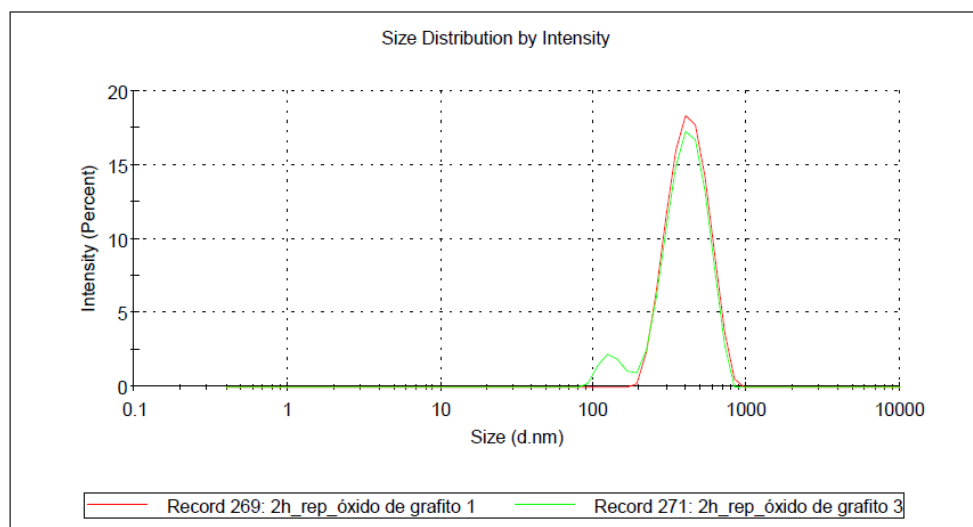


Figura 23 – Gráfica de distribución del tamaño de partícula para la prueba 1.

➤ Prueba 2:

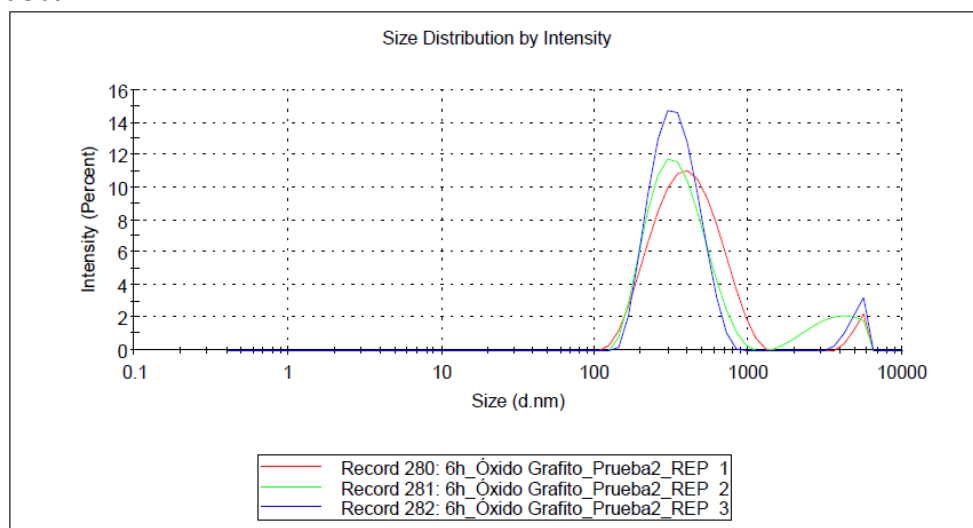


Figura 24 – Gráfica de distribución del tamaño de partícula para la prueba 2.

➤ Prueba 3:

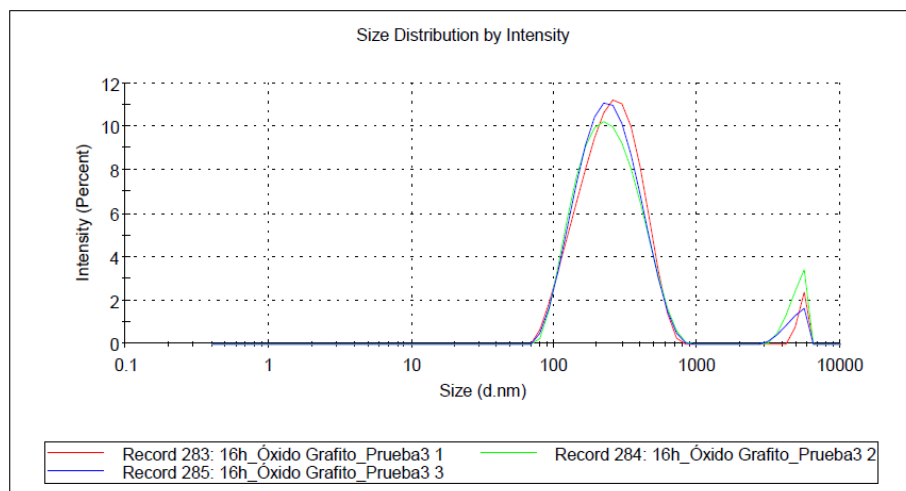


Figura 25 – Gráfica de distribución del tamaño de partícula para la prueba 3.

➤ Prueba 4:

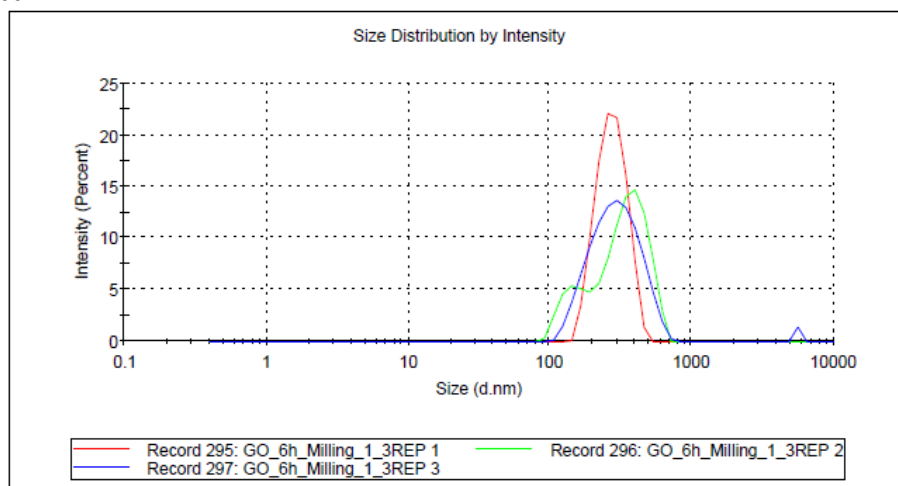


Figura 26 – Gráfica de distribución del tamaño de partícula para la prueba 4.

➤ Prueba 5:

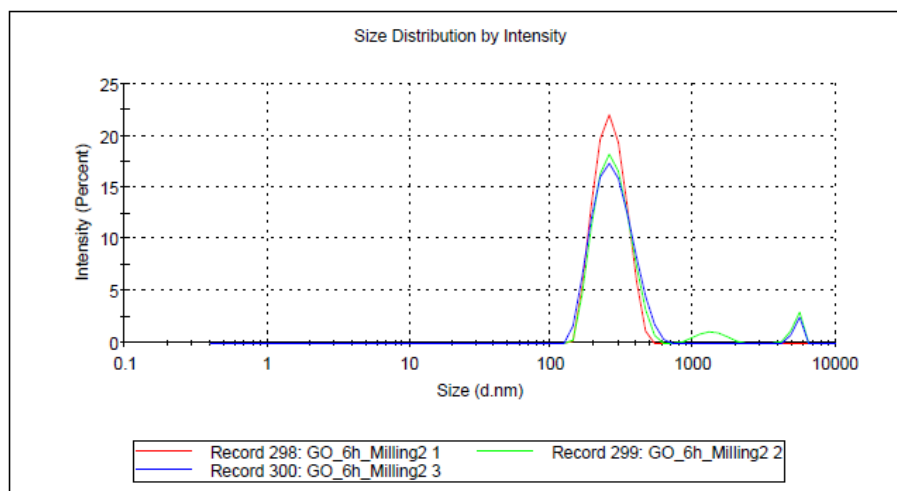


Figura 27 – Gráfica de distribución del tamaño de partícula para la prueba 5.

En la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos para determinar el tamaño de partícula de las pruebas de síntesis realizadas en el laboratorio.

Tabla 2. Valor medio del pico mayoritario para cada tiempo de molienda.

Prueba	Pico mayoritario (nm)
1	425,8
2	343,1
3	260,0
4	275,7
5	264,4

De los resultados obtenidos, se demuestra que no existe una gran diferencia de tamaño de partícula entre las pruebas 3, 4 y 5. Por lo que se observa que se ha optimizado la síntesis del derivado grafítico ya que se ha conseguido reducir el tamaño de partícula en el mismo rango que a tiempos mayores de molienda.

4. PRODUCCIÓN NUEVOS PROTOTIPOS WPC.

Los distintos retardantes de llama y sus concentraciones fueron seleccionados en función de las exigencias de los objetivos de los ensayos a realizar. Por una parte, se quería investigar el comportamiento al adicionar retardantes de llama comerciales, usados frecuentemente en la producción de WPC. Por ello, se escogen los aditivos como son un derivado de fosfato y un hidróxido metálico con una concentración similar a la recomendada por los fabricantes (perfiles 1 y 3 respectivamente). Además, se perseguía la comprobación de la **sinergia** de ambos compuestos al actuar en conjunto, a mismas concentraciones, en la misma probeta (perfil 2). Asimismo, se propuso estudiar el efecto de la adición de una arcilla común como

carga de relleno, para comprobar el comportamiento ignífugo que además puede conferirle otras propiedades de interés al producto acabado, sin comprometer las características mecánicas. Por ello, se decide reducir la cantidad de aditivo en el cuarto perfil. Por último, una de las líneas de investigación emergentes en retardantes de llama para composites de fibra-plástico es el uso de nanocompuestos de carbono. En el perfil 5, se deseaba estudiar el efecto del derivado grafitico junto con el compuesto de fosfato.

La aplicación deseada de los productos es obtener perfiles tipo construcción (decking) tanto para su uso interior y exterior, ya que como se mencionó en el entregable nº 1, casi dos tercios de la producción mundial de productos WPC están destinados al uso de revestimiento de suelos, terrazas y balcones (decking).

Se ha buscado un proceso de doble etapa, donde, primeramente, se realiza el “compounding” con una extrusora de doble husillo obteniéndose un granulado tipo granza de madera-plástico para, seguidamente, finalizar el moldeo con una extrusora monohusillo que le confiere la forma definitiva. Las exigencias de aditivación y conformado final de las muestras que se desean obtener hacen de este método el óptimo para garantizar la fabricación de perfiles correctamente estructurados.

Se han realizado 5 muestras de perfiles de distinta composición, cada una de ellas de aproximadamente 24 metros en total (algo más de un metro por cada probeta), con una forma rectangular.

El proceso de producción consta de una primera etapa denominada “compounding” por extrusora, donde se dosifica el polímero para ser fundido. En esta fase, se le añade el lubricante y agentes de acoplamiento necesarios para una buena extrusión y forma deseada. La temperatura durante la extrusión no debe de superar la temperatura de degradación de la celulosa, la cual será dosificada a continuación en la línea, por lo que aumenta la complejidad del proceso de fabricación. En esta etapa, el perfil de temperatura es descendente, ya que inicialmente la temperatura requerida es mayor (fundición polímero) que en las siguientes fases del mezclado (fibras y aditivos retardantes de llama). Además, uno de los puntos críticos es la humedad del derivado orgánico, por lo que se ha calentado la materia prima en un horno justo previo a la dosificación y controlado este parámetro. Tras la fundición del polímero, se dosifica la celulosa que entra en la extrusora seguido de los aditivos (en este caso los agentes ignífugantes). A la salida de la extrusora, el WPC es transformado en pellets para poder ser extruido posteriormente, dando la forma adecuada para las distintas aplicaciones (perfiles). Es en este instante donde se pueden observar las distintas características de las mezclas de los perfiles, ya que es posible detectar algunos defectos o si por el contrario está bien conformado.

En una segunda etapa de extrusión, se dosifican los pellets de WPC en la tolva de la extrusora con bomba de vacío. En este caso el perfil de temperatura en la extrusora es ascendente. Se calibra la salida del perfil y enfría con una cámara de agua. La velocidad de salida es el parámetro a controlar en este proceso.

4.1 EXTRUSIÓN EN DOS ETAPAS

En el compounding, los compuestos fueron mezclados en la extrusora con dos zonas de mezcla, para garantizar un buen mezclado y sin degradación de todos los componentes en la formulación (especialmente las fibras y los ignífugos).

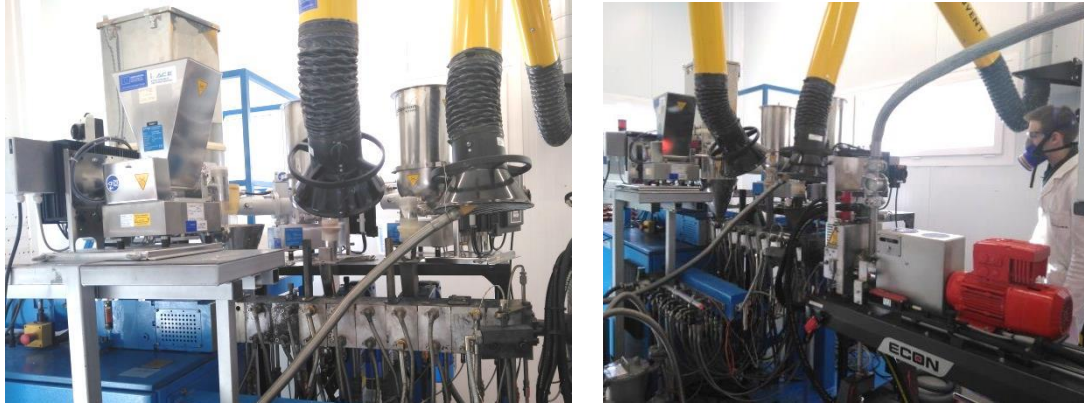


Figura 28 – Compounding en extrusora), con dosificadores gravimétricos de izquierda a derecha, alimentación principal, primer y segundo alimentador lateral.

Se emplearon dosificadores gravimétricos para la alimentación de los materiales a la extrusora. El polímero, lubricante y compatibilizante fueron incorporados a la tolva principal de la extrusora (izquierda, primera entrada) previa mezcla física de estos dos últimos. El derivado orgánico (previamente deshumidificado en horno) se dosifica por el primer alimentador lateral y los aditivos retardantes de llama por el segundo alimentador lateral (premezclado de estos al presentarse en polvo). El compuesto fue enfriado y cortado mediante un sistema de corte en cabeza bajo agua, obteniéndose pellets de WPC. Tras esto, la granza fue secada para eliminar la posible agua restante del proceso.

La segunda etapa de extrusión se realizó en una línea que consta de las siguientes cuatro partes, extrusora, cabezal, baño calibrador y de enfriamiento y por último el carro de arrastre de doble correa.

WOODPLASTFOC

Actividades desarrolladas WOODPLASTFOC 2018-2019

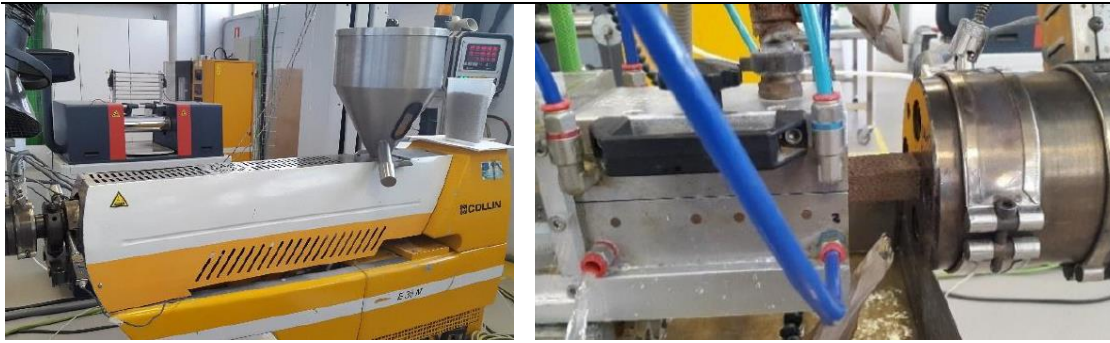


Figura 29 – Segunda etapa de extrusión: única tolva, salida cabezal y entrada al calibrador.



Figura 30 – Segunda etapa de extrusión: calibrador, baño de enfriado y carro de arrastre.



Figura 31 – Sección de los perfiles producidos (1.05 m de longitud).

Se utilizó una extrusora con diámetro determinado cuyo cabezal de sección rectangular le da la forma definitiva y pasa directamente al baño de enfriamiento (por inmersión) y calibrador externo mediante aplicación de vacío. Finalmente se controlan los parámetros del carro de

arrastre de doble correa para que la velocidad de salida garantice un buen conformado de la pieza (valores muy bajos ya que no se quiere el alargamiento de la pieza).

4.2 PERFILES ACABADOS

En el caso del compounding, el compuesto que presentó mejor mezclado en la extrusora fue el WPF-PM-01, seguido del WPF-PM-05. Para mejorar el acabado sería necesaria una optimización de la formulación (ajustes de lubricante, etc...). Evidentemente, la última granza producida (WPF-PM-05) es de color negro. En la figura 32 se pueden observar muestras de los pellets tras el proceso de compounding de cada una de las cinco formulaciones:

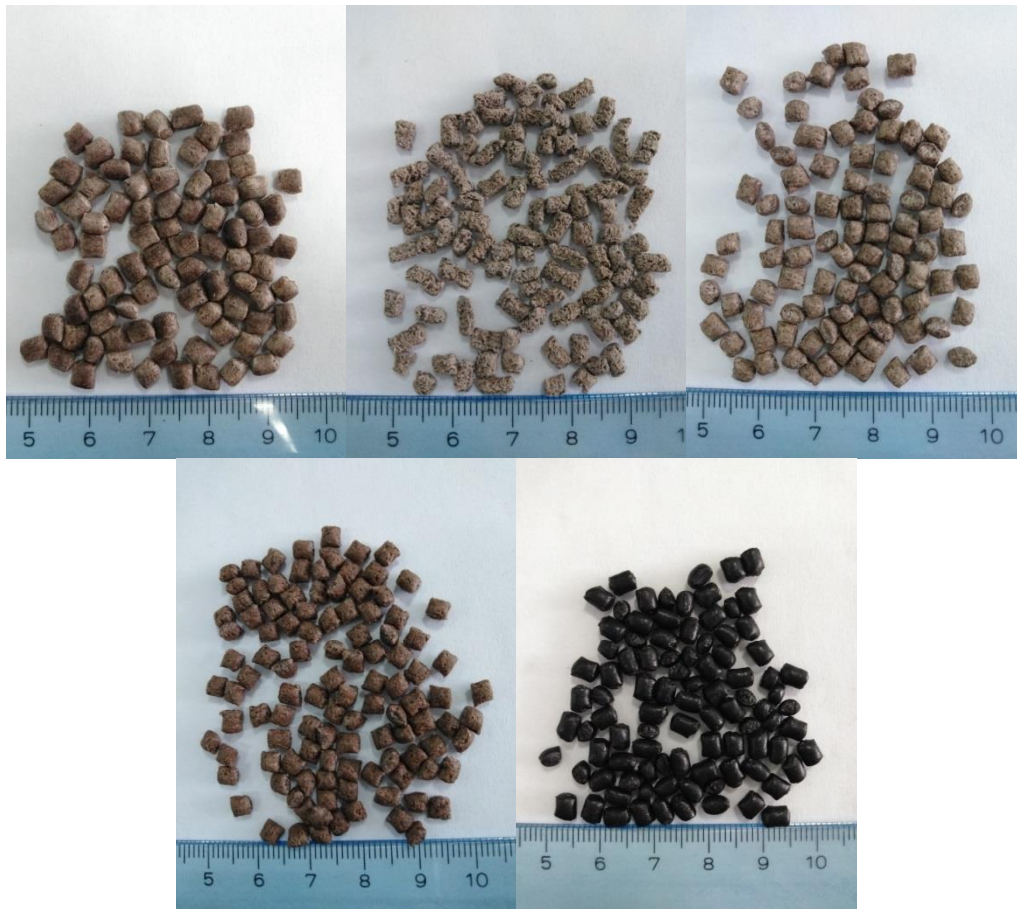


Figura 32 – Granzas obtenidas para las 5 formulaciones (desde 1 hasta 5 de izquierda a derecha y de arriba abajo).

En el caso de la extrusión final, los valores más bajos de los parámetros de respuesta registrados durante el proceso de extrusión (par motor y presión) son los de las muestras WPF-PM-01 y WPM-PM-05. Por lo que, finalmente, se puede concluir que los perfiles 1 y 5 son los menos costosos (a nivel energético) de extruir. Como se puede ver en las siguientes imágenes de los perfiles, el acabado de estos es muy bueno, teniendo que optimizar la formulación con respecto a los agentes de acoplamiento, lubricantes, etc... Para todos los perfiles a excepción del perfil 1.



Figura 33 – Obtención de perfiles WPC con aditivos ignífugos.



Figura 34 – Detalle de los acabados de los distintos perfiles producidos.

Paquete de trabajo 5 – Caracterización y comparación de propiedades de los nuevos productos WPC desarrollados.

Vinculado al trabajo desarrollado en este PT5, se han elaborado los **entregables 8,9 y 11**, en los que se plasman los resultados de la caracterización **físico-química** y análisis de resultados de los productos WPC desarrollados (**E8**), caracterización frente al **fuego (E9)**, además de realizar una **comparativa** y una **evaluación** del **cumplimiento** de los **requisitos técnicos** establecidos por la norma de marcado CE (**EN 15534**) dependiendo de las condiciones finales de uso de los nuevos Prototipos desarrollados y de los productos WPC comerciales, caracterizados de manera idéntica en el primer periodo del proyecto. (**E11**).

En el entregable 1 del anterior periodo se hizo una recopilación de todos los requisitos y métodos de ensayo de las distintas partes de la norma EN 15534. Durante la ejecución de la segunda anualidad se han producido cambios en alguna de las partes de dicha norma y se ha considerado conveniente recordar que las normas vigentes a fecha julio de 2019 para la norma EN 15534, que son las siguientes:

- **UNE-EN 15534-1:2014+A1:2018** – Compuestos a base de materiales de celulosa y de termoplásticos [comúnmente llamados compuestos de madera-plástico (WPC) o compuestos de fibra natural (NFC)]. Parte 1: Métodos de ensayo para la caracterización de los materiales y productos.
- **UNE-CEN/TS 15534-2:2008 EX** – Compuestos de madera-plástico (WPC). Parte 2: Caracterización de los materiales de WPC.
- **UNE-EN 15534-4:2014** – Compuestos a base de materiales de celulosa y de termoplásticos [comúnmente llamados compuestos de madera-plástico (WPC) o compuestos de fibra natural (NFC)]. Parte 4: Especificaciones para perfiles de cubiertas y baldosas.
- **UNE-EN 15534-5:2014** – Compuestos a base de materiales de celulosa y de termoplásticos [comúnmente llamados compuestos de madera-plástico (WPC) o compuestos de fibra natural (NFC)]. Parte 5: Especificaciones para perfiles de revestimientos y baldosas.
- **UNE-EN 15534-6:2014+A1:2018** – Compuestos a base de materiales de celulosa y de termoplásticos [comúnmente llamados compuestos de madera-plástico (WPC) o compuestos de fibra natural (NFC)]. Parte 6: Especificaciones para perfiles y elementos para cercas.

La variación producida en la norma **UNE-EN 15534-1:2014+A1:2018**, se centra exclusivamente en pequeñas modificaciones en el método de ensayo para la determinación del color, quedando inalterado el resto de texto (requisitos incluidos) y tablas contenidas y descritas en el entregable nº1.

La variación producida en la norma **UNE-EN 15534-6:2014+A1:2018**, se centra exclusivamente en pequeñas modificaciones en el método de ensayo de deformación debido a la exposición a la radiación térmica del sol, quedando inalterado el resto de texto (requisitos incluidos) y tablas contenidas y descritas en el entregable nº1.

5. RESULTADOS, COMPARATIVA Y CLASIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS WPC (COMERCIALES Y NUEVOS PROTOTIPOS).

5.1 RESULTADOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS ENSAYOS DE REACCIÓN AL FUEGO.

5.1.1 ÍNDICE DE OXÍGENO (LOI) (EN ISO 4589-2).

- **Prototipos del proyecto:**

Muestra	Concentración de oxígeno (%)
WPF-PM-01	17,6
WPF-PM-02	≈ 13,0
WPF-PM-03	≈ 14,0
WPF-PM-04	≈ 12,0
WPF-PM-05	18,0

- **Productos comerciales:**

Muestra	Concentración de oxígeno (%)
WPF-02-Baldosa-01	14,0
WPF-05-Baldosa-02	13,5
WPF-06-Baldosa-03	25,0
WPF-07-Baldosa-04	8,5

Discusión de los resultados:

Como se puede observar en la comparativa entre los prototipos del proyecto y los productos comerciales, existe una variabilidad en los resultados como consecuencia de la diferencia entre aditivos ignifugantes empleados en los prototipos del proyecto y las matrices poliméricas utilizadas en las muestras comerciales.

En el caso de los productos desarrollados, la referencia **WPF-PM-05** fue la que obtuvo mejor resultado. El perfil **WPF-PM-01** obtuvo también un buen resultado (17.55 %) cercano al valor de **WPF-PM-05**. En el ensayo de **WPF-PM-01** se observó la formación de una capa carbonosa intumesciente que dificultó el ataque del fuego.

En cambio, para las muestras **WPF-PM-04**, **WPF-PM-02** y **WPF-PM-03**, con un índice de oxígeno de ≈ 12.0 %, ≈ 13.0 % y ≈ 14.0 %, respectivamente, no se hallan diferencias significativas entre ambas con respecto a la determinación del índice de oxígeno como resultado del ensayo. Además, si nos remitimos a los datos adjuntos del ensayo en el entregable nº9, podemos observar que en concentraciones cercanas a la no ignición el criterio de fallo es debido a que se alcanza el tiempo máximo de persistencia de llama, no porque la

llama recorre la distancia estipulada como fallo. Teniendo en cuenta la composición de las probetas, se pueden extraer varias conclusiones de las probetas desarrolladas:

- El **aditivo derivado de fosfato** forma una capa de espuma intumescente durante el ensayo que disminuye la velocidad de la llama hasta cesar la ignición a % O₂ mayores que otros aditivos.
- El **producto de grafito**, gracias al tamaño de partícula del orden de nanómetros y su capacidad de formar capa carbonosa intumescente al producirse la ignición, mejora el comportamiento del WPC frente al fuego, aunque es posible que el aspecto final de color negro no sea el buscado en algunos productos finales.
- El **hidróxido metálico** produce burbujeo debido a la liberación de H₂O al aumentar el calor. Disminuye la cantidad de calor en la zona atacada, aunque tras comparar los resultados se puede apreciar como el efecto ignifugante es menor que el resto de los discutidos anteriormente.



Figura 35 – Probetas durante el ensayo de las composiciones WPF-PM-02 y WPF-PM-03.

- Las **arcillas minerales** se comportan débilmente como aditivo ignifugante en el perfil ensayado en el proyecto. Es posible que la cantidad de compatibilizante y/o lubricante en la composición no haya sido la adecuada y la arcilla se haya aglomerado en el polímero sin estar exfoliada y distribuida a lo largo de la matriz.
- Dado que el objetivo del proyecto era ensayar si los aditivos mejoraban las propiedades del material frente al fuego, a escala industrial sería necesaria una

optimización previa de la composición del perfil para mejorar sus propiedades retardantes de llama.

En cuanto a las muestras comerciales, la baldosa referenciada como **WPF-06-Baldosa-03** fue la que obtuvo un mejor resultado. Por el contrario, entre las baldosas **WPF-02-Baldosa-01** y **WPF-05-Baldosa-02** no se hallan diferencias significativas entre ambas, con respecto a la determinación de la concentración del índice de oxígeno. Si nos remitimos a los resultados expuestos en el entregable nº 2, la muestra **WPF-02-Baldosa-01** en concentraciones próximas a la no ignición el criterio de fallo es porque se alcanza el tiempo máximo de persistencia de llama, mientras que a concentraciones más elevadas el criterio de fallo es debido a que la llama recorre la distancia estipulada como fallo.

A diferencia de la muestra **WPF-02-Baldosa-01**, la probeta **WPF-05-Baldosa-02** a concentraciones de oxígeno más cercanas a la no ignición el criterio de fallo es por la distancia recorrida, la muestra **WPF-05-Baldosa-02** es más rápida, es decir recorre más distancia el frente de llama que la muestra **WPF-02-Baldosa-01** en un mismo periodo de tiempo, por lo que se puede extrapolar que es más peligrosa desde el punto de vista de propagación del fuego y a falta de comprobar con otros ensayos más adecuados y confirmar dicha hipótesis.

La muestra **WPF-07-Baldosa-04** obtuvo el peor resultado, inflamándose en presencia de concentraciones muy bajas de oxígeno.

Teniendo en cuenta las composiciones de las probetas, cabe destacar que la probeta con matriz polimérica halogenada es la que obtiene mejor resultado (probeta **WPF-06-Baldosa-03**), cosa que no es de extrañar, debido a las inherentes propiedades del halógeno como retardante, además de poder tener en su composición algún aditivo más que ayudara a frenar el avance de llama.

No se observaron diferencias entre las referencias **WPF-02-Baldosa-01** y **WPF-05-Baldosa-02**, aunque se intuye una mayor peligrosidad en la segunda referencia, dado que en el análisis de su composición se observa únicamente la presencia de polímero.

Aunque el peor resultado fue el obtenido por la referencia **WPF-06-Baldosa-03**, no se pueden extraer conclusiones, ya que se desconoce el porcentaje de polímero y de fibra de madera usado y por lo tanto no es comparable con los anteriores.

En el caso del índice de oxígeno, se ha realizado para poder tener un ensayo indicativo previo del posible comportamiento de los materiales en el panel radiante y poder realizar una correlación de resultados entre los dos ensayos (entregable 10). La norma de producto UNE-EN 15534 no exige este ensayo como obligatorio a realizar, pero se especifica que en caso de realizarse se debe hacer conforme a la norma EN ISO 4589-2.

5.1.2 PANEL RADIANTE (UNE-EN ISO 9239-1).

- **Prototipos del proyecto:**

	WPF-PM-01	WPF-PM-02	WPF-PM-03	WPF-PM-04	WPF-PM-05
Inflamación de la probeta (S/N)	SI	SI	SI	SI	SI
Tiempo de extinción de llama (s)	867	1800	1800	> 1800	1006
Distancia máxima de propagación de la llama (mm)	200	710	520	950	160
Atenuación de la luz (% x min)	187.46	453.07	261.86	737.92	134.42

(*) Clasificación provisional s/n UNE-EN 13501-1:2007 + A1:2010				
WPF-PM-01	WPF-PM-02	WPF-PM-03	WPF-PM-04	WPF-PM-05
B _{FL} -s1	E _{FL} -s1 o PEOR	D _{FL} -s1	E _{FL} -s1 o PEOR	B _{FL} -s1

- **Productos comerciales:**

	WPF-02-Baldosa-01	WPF-05-Baldosa-02	WPF-06-Baldosa-03	WPF-07-Baldosa-04
Inflamación de la probeta (S/N)	SI	SI	SI	SI
Tiempo de extinción de llama (s)	1800	Extinción forzada	725	Extinción forzada
Distancia máxima de propagación de la llama (mm)	420	910	60	910
Atenuación de la luz (% x min)	422,96	892,19	450,59	932,47

(*) Clasificación provisional s/n UNE-EN 13501-1:2007 + A1:2010			
WPF-02-Baldosa-01	WPF-05-Baldosa-02	WPF-06-Baldosa-03	WPF-07-Baldosa-04
C _{FL} -s1	E _{FL} -s2 o PEOR	B _{FL} -s1	E _{FL} -s2 o PEOR

Discusión de los resultados:

De nuevo, al igual que en el caso del ensayo del índice de oxígeno, se ha observado una diferencia en los resultados según la referencia ensayada como consecuencia de la variabilidad de aditivos ignifugantes empleados en cada una de las composiciones.

En la parte de productos desarrollados, el perfil referenciado como **WPF-PM-05** fue el que obtuvo mejor resultado frente al fuego en el ensayo del panel radiante, con un CHF de 9.9

kW.m^{-2} y una clasificación provisional **B_{FL}-s1**, al igual que la muestra **WPF-PM-01**, con un CHF de 9.3 kW.m^{-2} .

En el caso de la probeta **WPF-PM-05** el fuego se vio beneficiado por la apertura prematura de una de las juntas del montaje, favoreciendo una mayor velocidad de propagación en esa zona. Aun con esa circunstancia, el ignifugante fue capaz de evitar que la llama se propagara en gran medida por la junta, obteniendo así el mejor resultado de las 5 probetas ensayadas.

Por otra parte, en el caso de las muestras **WPF-PM-02**, **WPF-PM-03** y **WPF-PM-04**, cuyos resultados fueron los peores en el ensayo del índice de oxígeno (13.0 %, 14.0 % y 12.0 %), se han obtenido también las peores clasificaciones en el ensayo del panel radiante, como se puede observar en la tabla anterior. De hecho, el orden ascendente establecido en el índice de oxígeno en cuanto a resultados de % O_2 corresponde con el orden ascendente de CHF en el panel radiante, dando lugar en el entregable nº 10 a la investigación de una posible correlación de entre estos dos ensayos de reacción al fuego.

A partir de la observación del ensayo de cada una de las probetas y su composición, se pueden extraer varias conclusiones de los aditivos ignifugantes:

- El **compuesto des fosfato** tiene un efecto ignifugante de nuevo observable en el panel radiante, produciendo una capa espumosa en la superficie, como se puede apreciar en la Figura 36. Mejora en general el comportamiento frente al fuego de los materiales WPC formados por polímero / celulosa, si bien la sinergia **Fosfato/Grafito** incrementa todavía más esta propiedad.

Fotografías del ensayo del panel radiante:





Figura 36 – WPF-PM-01. Superior izquierda: Antes del ensayo; Superior derecha: Después del ensayo; Inferior: Detalle carbonización durante la ignición.

- El **compuesto de grafito** forma una capa carbonosa en la superficie de la probeta que dificulta que la llama penetre más allá de la superficie, haciendo que la combustión sea más lenta y acabe extinguiéndose antes de finalizar el ensayo.
- El **hidróxido metálico** no consigue retardar el avance de la llama, aunque se observó, al igual que en el ensayo de índice de oxígeno, el burbujeo del H_2O que reduce la temperatura de la superficie del material. Se puede concluir que no es suficientemente efectivo como ignífugo para los productos WPC. Además, su sinergia con el **derivado fosforado** empeora todavía más el comportamiento como ignífugo.





Figura 37 – WPF-PM-03. Superior izquierda: Antes del ensayo; Superior derecha: Después del ensayo; Inferior: Detalle propagación durante la ignición.

- La **arcilla** tiene un efecto muy limitado como ignífugante en el ensayo del panel radiante. Podemos concluir que es necesario realizar una optimización previa de la formulación antes de emplear este aditivo como retardante de llama. La problemática en este compuesto químico surge por el hecho de que es una arcilla inorgánica con escasa compatibilidad con la matriz polimérica. Como resultado de ello si no se realiza una buena compatibilización previa (lubricante y compatibilizante correctos y en el % idóneo), se pueden formar agregados del aditivo ignífugo en vez de estar dispuestos en láminas embebidas en la matriz polimérica, y no formar una capa intumescente ante el ataque de una llama.

Si comparamos los resultados de los perfiles desarrollados y las referencias comerciales ensayadas, podemos ver como se cumple el mismo orden que en el ensayo del índice de oxígeno. Sin embargo, podemos extraer las siguientes conclusiones de este ensayo:

- Por una parte, la diferencia observada en el LOI entre **WPF-05-Baldosa-02** (13,5 %) y **WPF-07-Baldosa-04** (8,5 %) no se aprecia en el ensayo del panel radiante, ya que en las dos se obtiene una clasificación provisional: **E_{FL}-s2 o PEOR**.
- Además, como se podía esperar, la muestra comercial **WPF-06-Baldosa-03** formada por un polímero halogenado es la que ha obtenido mejor clasificación provisional en el ensayo del panel radiante (**B_{FL}-s1**), dado que la matriz empleada tiene ya de por sí propiedades inherentes frente al fuego. Este ensayo mide la producción de humos, pero no la toxicidad de éstos, donde la emisión de gases halogenados en esta muestra es un factor de peligrosidad por la intoxicación que pueden generar rápidamente en espacios interiores.
- Sin embargo, la clasificación provisional antes citada se ha obtenido también con los perfiles desarrollados **WPF-PM-01** y **WPF-PM-05** sin necesidad de utilizar una matriz o un aditivo halogenado. Este resultado abre la puerta a introducir en el mercado la idea de desarrollar materiales WPC sin necesidad de utilizar componentes halogenados en

fórmula, para poder alcanzar este resultado (mejor clasificación posible frente al fuego para revestimiento de suelos).

En el caso del ensayo de panel radiante, la norma de producto UNE-EN 15534 no exige este ensayo como obligatorio a realizar, pero se especifica que en caso de hacerse se debe realizar conforme a la norma EN ISO 9239-1.

Por el contrario, el Código Técnico de Edificación (CTE) en España, sí que establece unos requisitos mínimos de las soluciones constructivas para poder instalarse en los edificios. Como hemos visto anteriormente en el punto 1.6, los criterios de clasificación mínima están delimitados según la situación donde se encuentre el sistema constructivo. De esta manera, los productos ensayados se podrán colocar para revestimiento de suelos en:

- **WPF-PM-01:** Zonas ocupables, pasillos y escaleras protegidos, espacios ocultos no estancos y aparcamientos y recintos de riesgo especial.
- **WPF-PM-02:** Zonas ocupables (necesita ensayo complementario).
- **WPF-PM-03:** Zonas ocupables.
- **WPF-PM-04:** Zonas ocupables (necesita ensayo complementario).
- **WPF-PM-05:** Zonas ocupables, pasillos y escaleras protegidos, espacios ocultos no estancos y aparcamientos y recintos de riesgo especial.
- **WPF-02-Baldosa-01:** Zonas ocupables, pasillos y escaleras protegidos.
- **WPF-05-Baldosa-02:** Zonas ocupables (necesita ensayo complementario).
- **WPF-06-Baldosa-03:** Zonas ocupables, pasillos y escaleras protegidos, espacios ocultos no estancos y aparcamientos y recintos de riesgo especial.
- **WPF-07-Baldosa-04:** Zonas ocupables (necesita ensayo complementario).

5.2 RESULTADOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS.

5.3.1 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN. MÓDULO DE ELASTICIDAD (UNE EN 310:1994).

- **Prototipos del proyecto:**

		WPF-PM-01	WPF-PM-02	WPF-PM-03	WPF-PM-04	WPF-PM-05
Resistencia a la flexión (N/mm ²) (longitudinal)	Media	11,5	10,2	11,8	10,8	12,7
	Desv. estándar	0,7	1,0	0,5	0,2	0,8
Módulo de elasticidad (N/mm ²) (longitudinal)	Media	1090	1010	1180	1100	1040
	Desv. estándar	84	72	57	48	136
Carga máxima de rotura por flexión (N)	Media	230	204	235	217	254
	Desv. estándar	14	20	10	4	15

- **Productos comerciales:**

		WPF-01-Perfil-01	WPF-02-Baldosa-01	WPF-03-Perfil-02	WPF-07-Baldosa-04
Resistencia a la flexión (N/mm ²) (longitudinal)	Media	52,9	20,2	34,5	7,765
	Desv. estándar	0,5	1,0	1,0	0,5
Módulo de elasticidad (N/mm ²) (longitudinal)	Media	6330	4150	4560	674
	Desv. estándar	56	130	105	17
Carga máxima de rotura por flexión (N)	Media	732	375	469	535
	Desv. estándar	7	19	14	33

Discusión de los resultados:

Atendiendo al valor del módulo de elasticidad de los materiales ensayados, es lógico que el resultado más elevado sea el del prototipo WPF-PM-05 ya que es el que menor proporción de retardante de llama contiene. Sin embargo, los resultados de los prototipos 1 y 3 también ofrecen comportamientos similares.

Además, el peor resultado pertenece al prototipo **WPF-PM-02** en el que el retardante de la llama es una combinación de fosfato e hidróxido metálico, de lo que se deduce que ha habido un problema de compatibilidad entre ambos retardantes de llama. El efecto de la arcilla como retardante de llama no es la mejor opción para la mezcla de polímero y fibras de madera.

En comparación con los productos comerciales, tienen un resultado peor debido a que en el caso de estas últimas, los fabricantes emplearon por lo general un menor porcentaje de madera en comparación con nuestros perfiles logrando un aumento en la resistencia a la flexión. Además, las formulaciones comerciales han pasado por un proceso previo de optimización para poder soportar una mayor carga máxima sin atender en ocasiones a propiedades de reacción al fuego como se ha realizado en los prototipos del proyecto.

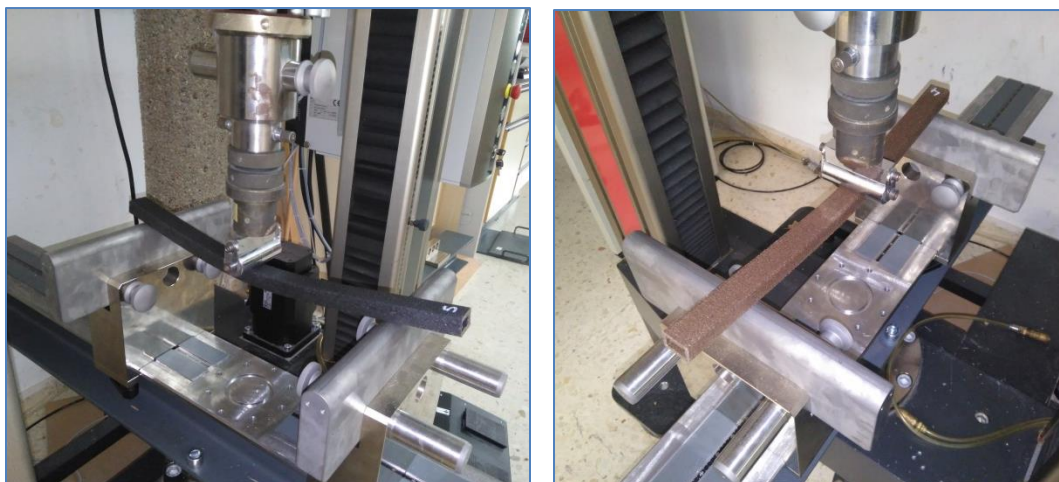


Figura 38 – Izquierda: Muestra WPF-PM-05 durante el ensayo de flexión.
Derecha: Muestra WPF-PM-04 durante el ensayo de flexión.

5.3.2 ENSAYO RESISTENCIA AL DESLIZAMIENTO (ENSAYO DEL PÉNDULO) (UNE EN 15676).

- **Prototipos del proyecto:**

	WPF-PM-01	WPF-PM-02	WPF-PM-03	WPF-PM-04	WPF-PM-05
Clase Resistencia resbaladidad	2	3	3	3	3

- **Productos comerciales:**

	WPF-07- Baldosa-04	WPF-06- Baldosa-03	WPF-05- Baldosa-02	WPF-02- Baldosa-01
Clase Resistencia resbaladividad	3	3	1	2

Discusión de los resultados:

En el caso del ensayo de resistencia al deslizamiento, todos los prototipos del proyecto serían aptos según la norma UNE-EN-15534-4:2014 donde se exige Clase > 1. De las probetas comerciales solamente el producto WPF-05-Baldosa-02 no cumpliría la clasificación mínima. Dichas diferencias dependen mayoritariamente del diseño del producto, así como de su rugosidad superficial.

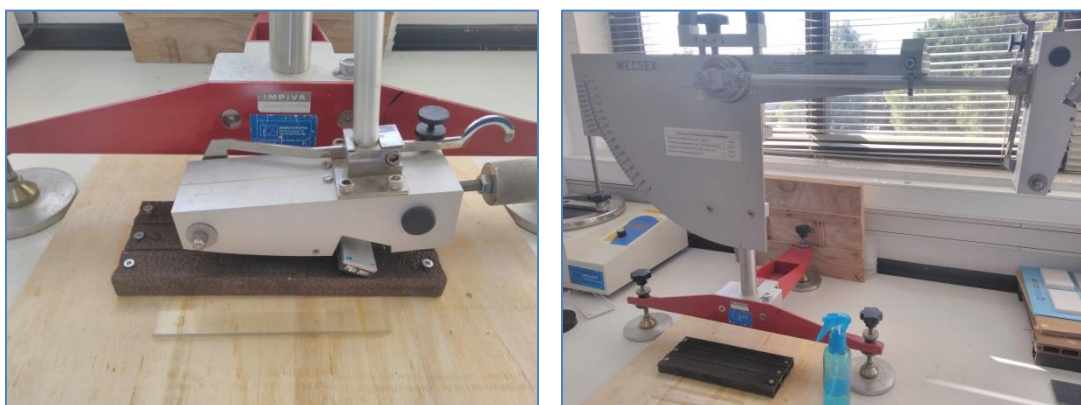


Figura 39 – Muestras WPF-PM-02 y WPF-PM-03 durante el ensayo de deslizamiento.

Teniendo en cuenta el Código Técnico de la Edificación (CTE), y más concretamente en el DB SUA (Documento Básico – Seguridad Utilización y Accesibilidad), en su sección 1: Seguridad frente al riesgo de caídas, los suelos se clasifican, en función de su valor de resistencia al deslizamiento R_d , de acuerdo con lo establecido en la tabla 1.1:

Tabla 1.1: Clasificación de los suelos según su resbaladividad	
Localización y características del suelo	Clase
$R_d \leq 15$	0
$15 < R_d \leq 35$	1
$35 < R_d \leq 45$	2
$R_d \leq 45$	3

La tabla 1.2 indica la clase que deben tener los suelos, como mínimo, en función de su localización. Dicha clase se mantendrá durante la vida útil del pavimento.

Tabla 1.2: Clase exigible a los suelos en función de su localización	
Localización y características del suelo	Clase
Zonas interiores secas	
-superficies con pendiente menor que el 6 %	1
-superficies con pendiente igual o mayor que el 6 % y escaleras	2
Zonas interiores húmedas, tales como las entradas a los edificios desde el espacio exterior ⁽¹⁾ , terrazas cubiertas, vestuarios, baños, aseos, cocinas, etc.	
-superficies con pendiente menor que el 6 %	2
-superficies con pendiente igual o mayor que el 6 % y escaleras	3
Zonas exteriores. Piscinas ⁽²⁾ . Duchas	3
⁽¹⁾ Excepto cuando se trate de accesos directos a zonas de <i>uso restringido</i> . ⁽²⁾ En zonas previstas para usuarios descalzos y en el fondo de los vasos, en las zonas en las que la profundidad no exceda de 1,50 m.	

Por lo tanto, todos los nuevos productos desarrollados en la segunda anualidad del proyecto alcanzan el grado más alto en el ensayo de resbaladicidad, pudiendo ser instaladas incluso en zonas exteriores (piscinas y duchas), a excepción del **WPF-PM-01**, cuyo uso quedaría limitado a las zonas interiores húmedas con desnivel igual o inferior al 6 % y zonas interiores secas, si bien cumple con el requisito básico de la norma de marcado CE (EN 15534), mencionado anteriormente (Clase >1).

5.3 DURABILIDAD A LOS AGENTES BIOLÓGICOS

El comportamiento de los materiales tipo WPC, en condiciones de exterior, frente a los ataques biológicos es importante a la hora de caracterizar las muestras ya que pueden llegar a mermar las propiedades físico-mecánicas del material. Se llevó a cabo los ensayos determinados por la norma UNE-ENV 12038:2002 (Durabilidad de la madera y de los materiales derivados de la madera. Tableros derivados de la madera. Método de ensayo para determinar la resistencia a los hongos basidiomicetos xilófagos) según especificación técnica CEN/TS 15534-1:2007 (Compuestos de madera-plástico. Parte 1: Métodos de ensayo para la caracterización de los materiales y productos de WPC) ANEXO D (Resistencia de los materiales de WPC al ataque de basidiomicetos destructores de la madera).

5.4.1 DURABILIDAD A LOS AGENTES BIOLÓGICOS. ENSAYO PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LOS HONGOS BASIDIOMICETOS XILÓFAGOS.

El **método de ensayo** sigue el procedimiento descrito por la norma **UNE-EN 15534-1:2014+A1**: "Compuestos a base de materiales de celulosa y de termoplásticos [comúnmente

llamados compuestos de madera-plástico (WPC) o compuestos de fibra natural (NFC)]. Parte 1: Métodos de ensayo para la caracterización de los materiales y productos” apartados 8.5.2 “Resistencia a los hongos basidiomicetos”.

El método de ensayo se basa en la puesta en contacto de las muestras de ensayo con diferentes especies y cepas de hongos basidiomicetos xilófagos especificados en la norma, que se adjuntan a continuación. El objetivo es la comprobación de la resistencia del material frente a estos tipos de hongos, tras un proceso de incubación de 16 semanas bajo condiciones controladas de laboratorio de $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ de temperatura y $70\% \pm 5\%$ de humedad. Para poder corroborar la validez del ensayo, se ha realizado un examen de virulencia con probetas de control a las cepas empleadas, obteniendo en todas ellas un resultado positivo para poder utilizarse.

Hongo de ensayo	Tipo de pudrición	Cepa
<i>Coniophora puteana</i> (Schumacher ex Fries) Karsten	Cúbica	BAM 15
<i>Gloeophyllum trabeum</i> (Persoon ex Fries) Murrill	Cúbica	BAM 109
<i>Coriolus versicolor</i> (L.) Quélet	Fibrosa	CTB 863A

Se ha realizado una comparativa de durabilidad a los agentes biológicos entre los productos comerciales y los prototipos del proyecto con el fin de poder ver diferencias de comportamiento y determinar, en primera aproximación, que productos son más indicados para poder colocarse en exterior. Dado que la matriz de todos los prototipos desarrollados es la misma (celulosa+polímero), se decidió realizar el ensayo de durabilidad a agentes biológicos en una única muestra (prototipo **WPF-PM-02**).

- **Prototipos del proyecto:**

Hongo de ensayo	% Pérdida de masa (media)
<i>Coniophora puteana</i>	1,6
<i>Coriolus versicolor</i>	0,9
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	0,7

➤ **Inspección visual:**

Hongo de ensayo	Extensión del ataque	Distribución del ataque
<i>Coniophora puteana</i> BAM 15	Probetas cubiertas	Ataque general
<i>Gloeophyllum trabeum</i> BAM 109	Desarrollo débil sobre las probetas	Ataque en la base de las probetas
<i>Coriolus versicolor</i> CTB 863A	Probetas totalmente cubiertas	Ataque general

• **Productos comerciales:**

Hongo de ensayo	Pérdida de masa media %	
	WPF-02-Baldosa-01	WPF-09-Decking-01
<i>Coniophora puteana</i> BAM 15	1,6	0,8
<i>Gloeophyllum trabeum</i> BAM 109	1,2	1,1
<i>Coriolus versicolor</i> CTB 863 A	0,7	0,9

Las probetas sometidas a ensayo deben considerarse como completamente resistentes al ataque de los hongos basidiomicetos xilófagos si:

- La pérdida media de masa de las probetas es inferior a una fracción de la masa del 3 %, y
- Como máximo una probeta haya sufrido una pérdida superior a una fracción del 3 % de la masa pero inferior a una fracción del 5 % de la masa.

Si las pérdidas de masa medias son superiores a una fracción del 3 % de la masa, se calcula el índice de sensibilidad a la degradación (ISD), calculado mediante el cociente entre la pérdida de masa de las probetas de ensayo y la pérdida de masa media de las probetas de control dimensional. Los valores de ISD indican la misma resistencia a la degradación que la madera utilizada para las probetas control de dimensiones. Las probetas que tengan los valores de ISD más bajos son más resistentes al ataque.

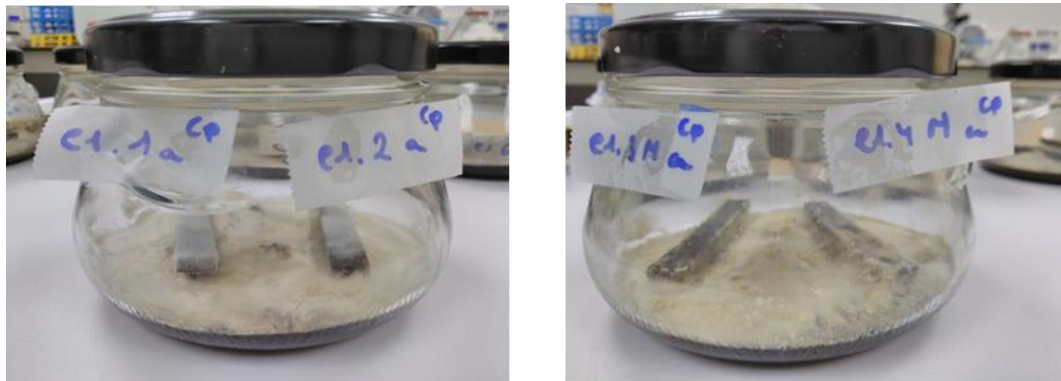


Figura 40 – Ensayos agentes biológicos (*Coniophora puteana*).

Discusión de los resultados:

Como se puede observar en los resultados obtenidos, tanto el prototipo analizado como las probetas comerciales ensayadas la primera anualidad del proyecto, presentan una cierta resistencia al ataque de agentes biológicos. En particular, de los hongos xilófagos basidiomicetos, que se alimentan de celulosa y lignina, presente en la madera (matriz celulósica).

Por tanto, y a partir de los resultados obtenidos en los ensayos, tanto los prototipos del proyecto como los productos comerciales analizados son resistentes al ataque de los hongos xilófagos. Es por ello que se pueden utilizar como clase de uso tipo 3 para emplear en exterior por encima del suelo, según especificación UNE EN 15534-4:2014.

5.4 DURABILIDAD AL ENVEJECIMIENTO Y LA HUMEDAD

5.5.1 SOLIDEZ A LA LUZ.



Figura 41 – Muestras tras 250 horas de exposición, abajo, comparadas con sus respectivas muestras de control, arriba.

- **Prototipos del proyecto:**

Muestra	Valoración tras 250 horas
WPF-PM-01	3
WPF-PM-01	1
WPF-PM-03	1
WPF-PM-04	3
WPF-PM-05	5

- **Productos comerciales:**

Muestra	Valoración tras 250 horas
WPF-01	5
WPF-02	5
WPF-03	5
WPF-04	5
WPF-05	5
WPF-06	3
WPF-07	4
WPF-08	5
WPF-09	5

En este ensayo se observó una gran diferencia entre los productos comerciales y los prototipos del proyecto tras 250 horas de exposición a la luz. Mientras que solamente dos de las nueve probetas ensayadas en la primera anualidad tuvieron cambios de color notables tras el ensayo, en el caso de los productos desarrollados solamente el **WPF-PM-05** fue el que mantuvo el color inicial, mientras que el resto de probetas sufrió un cambio en la coloración, debido a la ausencia de un filtro ultravioleta aditivado en formulación.

En la norma UNE-EN 15534-4:2014, establece que se debe declarar ΔL^* , Δa^* , Δb^* a partir de este ensayo, como se informa en la siguiente tabla:

250 h					
	Muestra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Variación de COLOR	WPF-PM-01	10,80	0,77	5,27	12,04
	WPF-PM-02	16,31	0,32	3,96	16,79
	WPF-PM-03	16,45	0,12	4,38	17,02
	WPF-PM-04	13,34	0,34	6,10	14,67
	WPF-PM-05	-0,10	0,03	0,07	0,13

5.5.2 ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL, QUV.

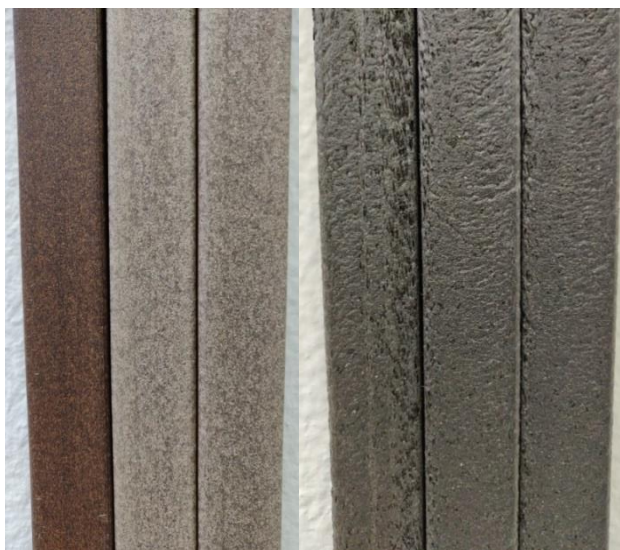


Figura 42 – Muestras WPF-PM-01 y WPF-PM-05 tras 168 horas de exposición a envejecimiento artificial en QUV. La réplica de control y las dos réplicas envejecidas de cada muestra.

- **Prototipos del proyecto:**

		168h			1008h		
	Muestra	$\Delta 20^0$	$\Delta 60^0$	$\Delta 85^0$	$\Delta 20^0$	$\Delta 60^0$	$\Delta 85^0$
Variación de BRILLO	WPF-PM-01	0,43	0,88	-1,02	0,75	1,10	-1,60
	WPF-PM-02	0,40	0,45	-0,03	0,63	0,70	-0,10
	WPF-PM-03	0,37	0,57	-0,03	0,60	0,92	-0,08
	WPF-PM-04	0,50	0,35	-0,08	0,47	0,60	-0,10
	WPF-PM-05	0,08	0,12	0,30	0,20	0,30	0,32

	168h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Variación de COLOR	WPF-PM-01	21,3	-1,89	0,83	21,4
	WPF-PM-02	22,6	-1,83	0,56	22,68
	WPF-PM-03	18,77	-2,02	-1,33	18,92
	WPF-PM-04	16,61	-1,95	1,05	16,76
	WPF-PM-05	2,16	0,07	0,17	2,17

Variación del COLOR	1008h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
	WPF-PM-01	45,17	-5,14	-3,06	45,56
	WPF-PM-02	44,22	-4,04	-2,01	44,45
	WPF-PM-03	41,38	-5,22	-5,91	42,12
	WPF-PM-04	33,76	-5,66	-4,26	34,52
	WPF-PM-05	0,7	0	0,25	0,76

- **Productos comerciales:**

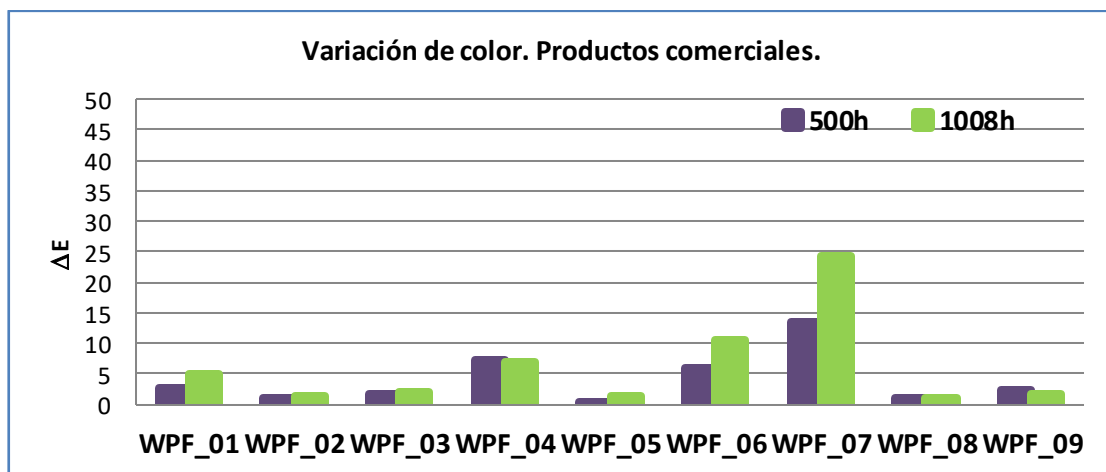
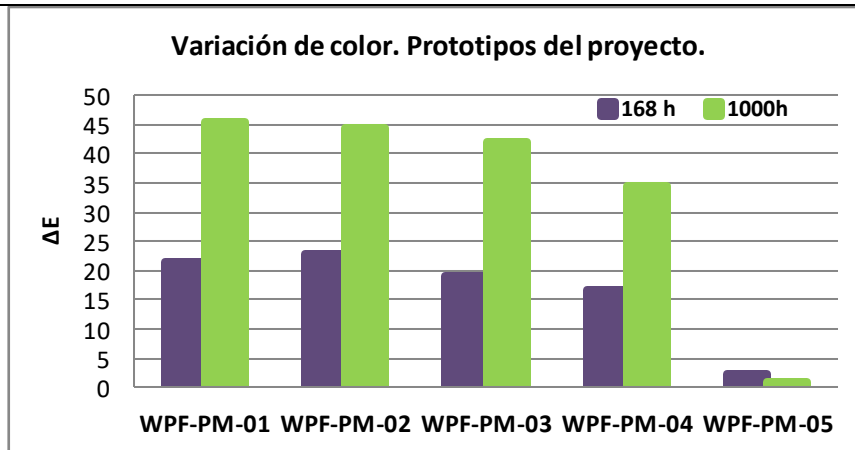
		Exposición 500 h			Exposición 1008 h		
	Muestra	$\Delta 20^0$	$\Delta 60^0$	$\Delta 85^0$	$\Delta 20^0$	$\Delta 60^0$	$\Delta 85^0$
Variación de BRILLO	WPF-01	0,00	-0,27	-0,23	0,00	-0,37	-0,20
	WPF-02	0,00	-0,33	-1,23	0,00	-0,37	-0,77
	WPF-03	0,00	-0,23	-0,93	0,00	-0,10	1,20
	WPF-04	-3,27	-21,60	-34,00	-3,57	-24,53	-36,17
	WPF-05	3,43	23,43	30,43	-0,57	-5,53	-5,07
	WPF-06	-0,10	-0,13	-0,20	-0,10	-0,27	-0,03
	WPF-07	0,23	-0,02	-0,80	0,33	-0,13	-1,47
	WPF-08	-0,10	-0,20	3,07	-0,13	-0,87	-1,90
	WPF-09	-0,03	-0,10	0,10	-0,10	-0,77	-0,30

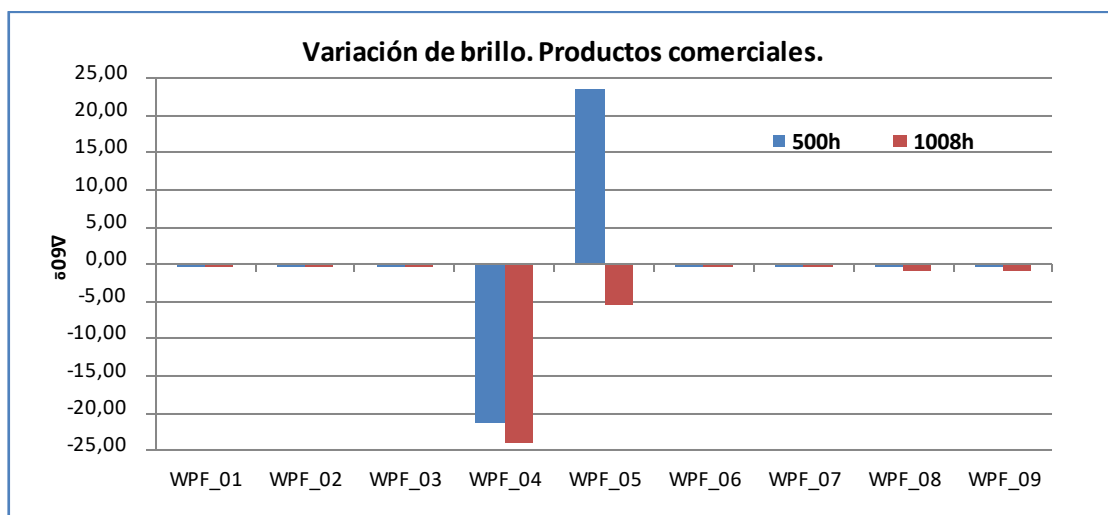
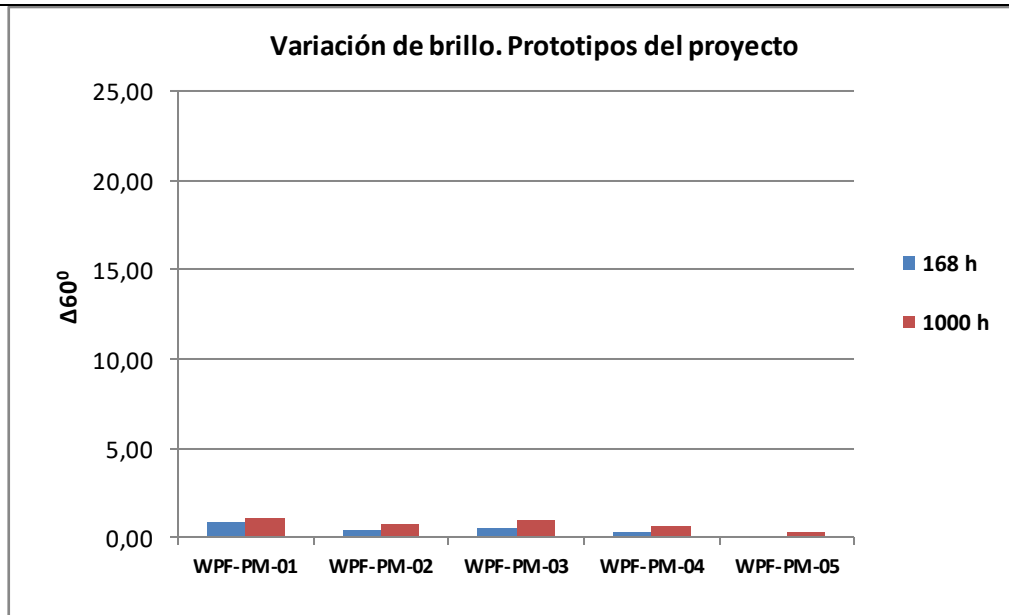
	500 h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Variación de COLOR	WPF-01	-0,33	2,11	1,39	2,55
	WPF-02	0,22	0,27	0,15	1,13
	WPF-03	0,95	0,83	1,23	1,76
	WPF-04	7,06	0,29	1,06	7,14
	WPF-05	0,00	-0,46	0,00	0,46
	WPF-06	-3,89	2,22	4,13	6,09
	WPF-07	9,75	-3,35	-8,88	13,60
	WPF-08	-0,98	0,03	0,08	1,00
	WPF-09	-2,10	0,62	-1,12	2,46
	1008 h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
	WPF-01	-3,39	2,60	2,56	4,98
	WPF-02	1,24	0,33	0,07	1,36
	WPF-03	0,67	1,17	1,42	1,95
	WPF-04	6,73	0,30	0,80	6,78
	WPF-05	-1,10	-0,62	0,68	1,44
	WPF-06	-7,81	3,40	6,25	10,56
	WPF-07	19,34	-6,35	-13,29	24,31
	WPF-08	-1,08	-0,10	-0,09	1,10
	WPF-09	-0,37	0,60	-1,60	1,75

Discusión de los resultados:

Como cabía esperar, en el envejecimiento artificial también se ha evidenciado en los prototipos la falta de un aditivo que proteja al material de las injerencias climáticas en condiciones de uso exterior. A continuación se representa la variación de color para cada probeta. Si comparamos las figuras entre ellas, vemos como en general los prototipos tienen mayor cambio de color tras el envejecimiento que los productos comerciales. Existen excepciones como el material **WPF-07-Baldosa-04** que también sufría cambio de color en el envejecimiento a 60°, como ya hemos visto antes, el **WPF-PM-05** que de nuevo en el envejecimiento artificial tampoco sufre cambio de color. Si nos fijamos en las tablas, al cambiar el ángulo de incidencia vemos que son otras probetas las afectadas, como se ve marcado en azul.

También vemos como el brillo varía muy distinto de una familia de muestras a otra. Dado que partimos de una superficie muy mate en el caso de los prototipos, éstos no han perdido mucho brillo con el envejecimiento ya que partían de muy poco, como podemos ver en las gráficas.





A partir de estos resultados, para poder realizar una declaración de prestaciones de un producto WPC para perfiles o baldosas, la norma UNE EN 15534-4:2014 establece que hay que se debe declarar ΔL^* , Δa^* , Δb^* a partir de este ensayo, como indican las tablas anteriores.

5.5.3 ENVEJECIMIENTO NATURAL.

Aunque no se puede realizar la comparación porque los tiempos de envejecimiento natural han sido distintos (3 meses en nuevos prototipos y 6 meses en muestras comerciales), se evidencia que la falta de un aditivo UV comentado anteriormente, ponen de manifiesto peores resultados en los prototipos desarrollados que en las muestras comerciales.



Figura 43 – Muestras WPF-PM-01 y WPF-PM-05 tras 3 meses de exposición natural. La réplica de control y las dos réplicas envejecidas de cada muestra.

5.5 ENSAYOS DE FORMALDEHÍDO

- **Prototipos del proyecto:**

Muestra	Emisión de formaldehído (mg/h·m ²)
WPF-PM-01	0,1
WPF-PM-01	0,1
WPF-PM-03	0,1
WPF-PM-04	0,1
WPF-PM-05	0,1

- **Productos comerciales:**

Muestra	Valoración tras 250 horas
WPF-01	0,3
WPF-02	0,2
WPF-03	0,2
WPF-04	0,1
WPF-05	1,2
WPF-06	0,1
WPF-07	0,1
WPF-08	0,1
WPF-09	0,1

Discusión de los resultados:

Únicamente una muestra comercial obtuvo un valor elevado de emisión de formaldehído. El resto de muestras (comerciales y nuevos prototipos), obtuvieron valores muy bajos que conducen a pensar que podrían ser empleados para la fabricación de enseres con uso interior de vehículos.

5.6 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA / ACUMULACIÓN DE CALOR



Figura 44 – Muestra WPF-PM-01 durante el ensayo de conductividad térmica.

- **Prototipos del proyecto:**

Muestra	Conductividad térmica (W/m·K)
WPF-PM-01	0,201
WPF-PM-01	0,140
WPF-PM-03	0,183
WPF-PM-04	0,172
WPF-PM-05	0,204

- **Productos comerciales:**

Muestra	Conductividad térmica (W/m·K)
WPF-01	0,169
WPF-02	0,270
WPF-03	0,318
WPF-04	0,176
WPF-05	0,061
WPF-06	0,095
WPF-07	0,141
WPF-08	0,252
WPF-09	0,234

Discusión de los resultados:

La conductividad térmica está directamente relacionada con la composición polimérica de los productos WPC. Las probetas WPF-01, WPF-04 presentaron valores similares ya que ambas contienen plástico halogenado en su composición, mientras que otras muestras cuyo polímero base es común (WPF-02, WPF-03 WPF-08 y WPF-09) se agrupaban perfectamente en un estrecho rango de valores. Destacar que los nuevos prototipos, al tener composiciones muy similares de plástico y fibra de celulosa, presentan valores típicos de productos cuyo polímero base es el mismo polímero.

Los valores más bajos de conductividad térmica son los obtenidos para las muestras por la muestra WPF-05, WPF-06 y WPF-07, por lo que acumularan mucho calor cuando sean expuestas a la radiación.

Paquete de trabajo 6 – Difusión del proyecto

Vinculado al trabajo desarrollado en este PT6, se ha elaborado el **entregable 13 (E13)** que tiene por título: Difusión realizada en el año 2018-19, donde se detallan todas las acciones llevadas a cabo.

La difusión realizada se estructura del siguiente modo:

1. Medios de difusión

- Web de AIDIMME – [Información del desarrollo del proyecto WOODPLASTFOC](#)
- Newsletters y Blogs. Difusión del proyecto WOODPLASTFOC

ACTUALIDAD AIDIMME Nº 65 Noviembre 2018.- [AIDIMME participó en la V FIRE ENGINEERING CONFERENCE](#)

ACTUALIDAD AIDIMME Nº 71 Marzo 2019.- [Mejora de las propiedades ignífugas de los materiales compuestos de madera y plástico en función del uso final](#)

ACTUALIDAD AIDIMME Nº 77 Junio 2019.- [El Laboratorio del Fuego de AIDIMME investiga el comportamiento frente al fuego de nuevos productos de madera](#)

2. Espacios y eventos de difusión

- Cartel y panel informativo sobre el proyecto en las instalaciones de AIDIMME
- Panel informativo en las instalaciones de AIDIMME
- [En feria HÁBITAT VALENCIA](#)
- [V Fire Engineering Conference Workshop](#)

3. Redes Sociales

- [Facebook AIDIMME](#)
<https://www.facebook.com/aidimme.InstitutoTecnologico/photos/a.611047182382426/1223082644512207/?type=3&theater>
<https://www.facebook.com/aidimme.InstitutoTecnologico/photos/a.611047182382426/1295963570557447/?type=3&theater>
<https://www.facebook.com/aidimme.InstitutoTecnologico/photos/a.611047182382426/1372625802891223/?type=3&theater>
- [Twitter AIDIMME](#)
<https://twitter.com/AIDIMME/status/1068403366324256768>
<https://twitter.com/AIDIMME/status/1106215898141114370>

<https://twitter.com/AIDIMME/status/1144120830391197696>

- [INSTAGRAM AIDIMME](#)

Paquete de trabajo 7 – Transferencia y promoción de resultados

Vinculado al trabajo desarrollado en este PT7, se ha elaborado el **entregable 14 (E14)** que tiene por título: **Hoja de ruta para la transferencia y promoción de los resultados**, donde se detallan todas las acciones llevadas a cabo.

En este paquete de trabajo se elaborará una hoja de ruta donde se consideran aspectos tales como:

- Análisis DAFO del mercado potencial.
- Tabla de resultados y usos.
- Modelos de negocio para la futura transferencia y promoción de resultados.
- Eventos y medios de difusión más adecuados para la transferencia y promoción de resultados.
- Líneas de investigación futura propias y en colaboración con las empresas valencianas.

Para evaluar el impacto del proyecto, se han llevado a cabo reuniones periódicas con las empresas colaboradoras con objeto de poder medir el grado de implantación de los resultados que se vayan obteniendo, disponiendo de una evaluación progresiva del impacto.

El análisis de dicha evaluación servirá para refinar el plan de promoción y transferencia de resultados con objeto de ampliar el impacto al resto de potenciales usuarios identificados.