

DESINK

Desarrollo de tintas funcionales basadas en micro y nanocargas para aplicación como recubrimientos en distintos sectores industriales memoria de actuación

PROYECTO EN COLABORACIÓN:



NÚMERO DE EXPEDIENTE:

IMDECA/2016/54

PROGRAMA:

PRODEIT – Programa de proyectos en colaboración

ACTUACIÓN:

Plan de ayuda a Institutos Tecnológicos

DURACIÓN:

Enero 2016 – Diciembre 2017

Resultados anualidad 2016

1. **Objetivo.**

Incluir la justificación de la necesidad, nivel tecnológico y grado de innovación. Además, una especial mención a la justificación del carácter no económico de las actividades realizadas.

Objetivo

El objetivo general del proyecto es el desarrollo de nuevos recubrimientos transparentes para protección de superficies que sean imprimibles por inkjet y/o aplicables por pulverización, en el caso de superficies cerámicas y suelos derivados de la madera, y flexo, en el caso de materiales plásticos, con prestaciones técnicas mejoradas para la protección al desgaste de superficies y mejora de la barrera de los envases. Para ello se desarrollarán recubrimientos a base de cargas minerales micro y nanométricas y de grafeno convenientemente funcionalizado.

Justificación de la necesidad

En las **zonas con alto tránsito peatonal**, zonas comerciales o públicas, se requieren materiales con **elevadas prestaciones técnicas**, especialmente de **resistencia frente al desgaste**. Actualmente existen suelos, tanto de cerámica como de materiales de madera que alcanzan resistencias elevadas, pero sus procesos de fabricación tienen asociados una serie de inconvenientes (material, poca flexibilidad, coste, COVs, etc), diferentes para cada uno de los dos sustratos, que con la impresión inkjet se superan en parte, de ahí el interés por esta tecnología, aunque no se han conseguido resistencias elevadas para zonas de tránsito elevado.

Por otro lado, los materiales más empleados en el **envasado alimentario** son los materiales plásticos, dado su bajo coste y peso, pero presentan el inconveniente de su relativa **elevada permeabilidad a gases**, lo cual disminuye la vida útil de los alimentos que contienen. Para aumentar esta barrera, actualmente se utilizan sistemas multicapa de varios materiales, que tienen altos costes de producción y de materiales y añaden dificultad para su reciclaje.

Grado de innovación y nivel tecnológico

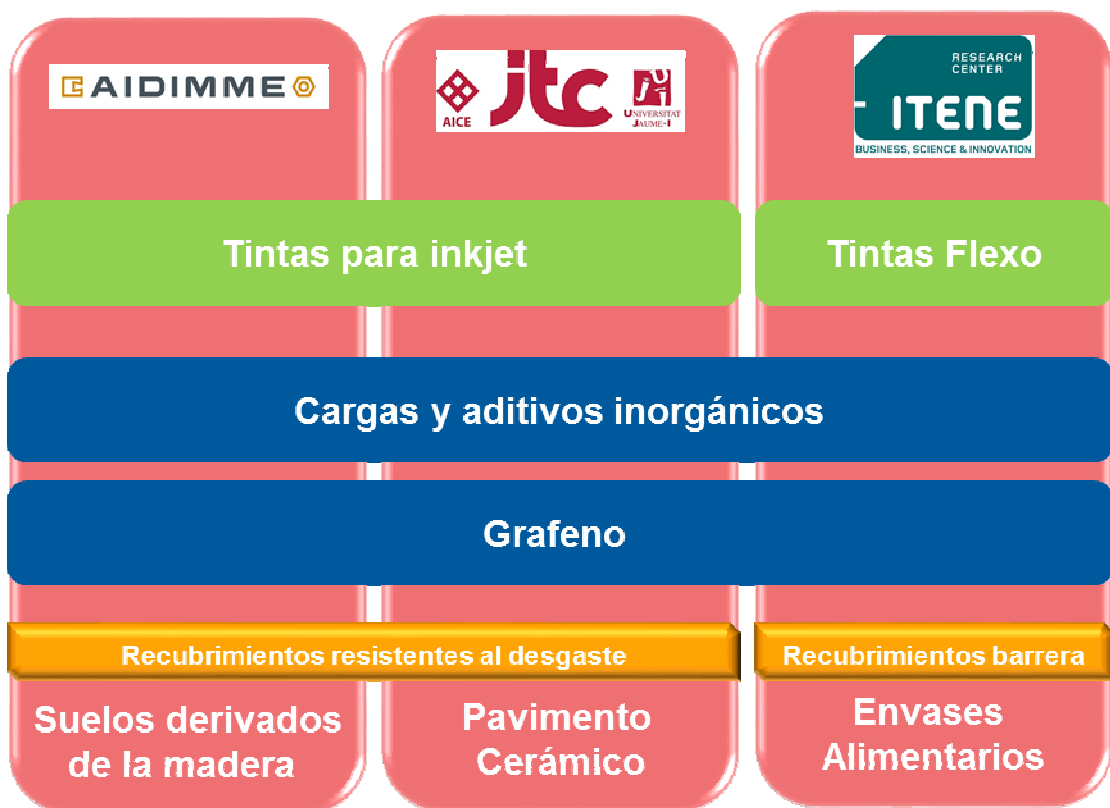
Con el objetivo de solucionar los problemas existentes en estas tres áreas claves del tejido productivo de la Comunidad Valenciana, en este proyecto se pretende desarrollar **recubrimientos funcionales que permitirán reducir el desgaste en baldosas cerámicas y suelos derivados de madera con diseños por impresión inkjet y mejorar la barrera a gases de los materiales plásticos de envase**.

Concretamente se pretenden desarrollar, **recubrimientos que contengan cargas de tamaño apropiado para cada aplicación, que mejoren las propiedades consideradas en este proyecto para cada material**. Para conseguir las propiedades requeridas se utilizarán cargas inorgánicas de distinto tamaño de partícula, así como grafeno (desarrollado durante el proyecto), con un tamaño de partícula y funcionalización adecuadas para su aplicación mediante los sistemas de impresión existentes en el mercado para aplicaciones inkjet y flexo.

En el caso de superficies cerámicas y suelos derivados de madera, se desarrollarán recubrimientos para aplicación mediante tecnología inkjet, reduciendo las pérdidas de producto y las emisiones de COVs asociados a la aplicación por pulverización (solo en productos en base disolvente), pero mejorando la resistencia al desgaste de los procesos

actuales con diseños por impresión inkjet, que por requisitos de mercado ha de ser elevada. En el caso de **suelos derivados de la madera, se trabajará además en el desarrollo de recubrimientos orgánicos en base agua**, evitando así la emisión de COVs, que contengan el mismo tipo de cargas que en los recubrimientos inkjet anteriores, para aumentar la resistencia al desgaste, pero que se puedan aplicar por pulverización, para **aumentar la versatilidad de las líneas de fabricación con tecnología inkjet** ya desarrolladas en el sector aunque para aplicaciones verticales decorativas con bajas resistencias mecánicas.

En el caso de los **recubrimientos barrera, estos serán aplicados por flexografía** y el reto radicarà en desarrollar la formulación matriz polimérica – nanoarcilla – grafeno más adecuada para poder ser aplicada por este sistema de impresión de forma que se puedan sustituir los actuales sistemas multicapa, asegurando una buena dispersión de los nanorefuerzos en las matrices poliméricas para que su efecto barrera sea más efectivo.



2. Resultados obtenidos.

Tabla 1. Resultados alcanzados en la primera anualidad del proyecto

RESULTADOS ESPERADOS 2016	RESULTADOS ALCANZADOS 2016
Establecimiento de los requerimientos de los recubrimientos y de las materias primas empleadas en su obtención en función de cada tipo de producto.	Se han establecido las características de los materiales que deben presentar para ser utilizados en aplicaciones inkjet y Flexografía para que den unos recubrimientos con propiedades adecuadas
Establecimiento de correlación entre los ensayos de desgaste utilizados en productos cerámicos y en suelos derivados de madera que permitan a su vez una correlación entre los ensayos de laboratorio y el desgaste por tránsito real.	Se han realizado ensayos sobre productos de madera y productos cerámicos. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, debido a la distinta evaluación del desgaste, no es posible establecer correlaciones entre los distintos métodos
La obtención de cargas minerales micro y/o nanométricas de características apropiadas (dureza y tamaño de partícula) para su uso como material de refuerzo en recubrimientos antidesgaste	Se han seleccionado cargas comerciales con las características apropiadas para sus distintos usos en el presente proyecto. Principalmente arcillas tipo montmorillonita y grafito
La obtención de grafeno con las características adecuadas (tamaño de partícula, grado de exfoliación, energía superficial)	Se ha trabajado en la obtención de grafeno basado en el método de exfoliación mecánica. Se ha llevado a cabo mediante técnicas de molienda en seco y en húmedo. Para esta última necesita de un agente como la melanina para su obtención. Se ha trabajado en la optimización del método y se han obtenido un bajo volumen de láminas pero se debe seguir trabajando para la obtención de un grafeno con mayor calidad.
La obtención de nanoarcillas convenientemente funcionalizadas para aplicar como nanorefuerzos en distintos recubrimientos poliméricos para aumentar las propiedades barrera de envases.	Obtención de nanoarcillas funcionalizadas mediante el modificador HD01 a diferentes porcentajes y su caracterización mediante difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica y estabilidad de las dispersiones en el medio del recubrimiento
La obtención de matrices de naturaleza inorgánica susceptibles de ser utilizadas en los recubrimientos barrera	Obtención de diferentes mezclas con los polímeros E1/P1 en diferentes disolventes donde se han realizado pruebas de solubilidad, acabado de recubrimiento, así como permeabilidad se encuentran

3. Actividades desarrolladas.

Para la consecución del objetivo principal y de los objetivos específicos del proyecto DESINK se han llevado las tareas principales organizadas en 7 paquetes de trabajo.

PT 1. Estado del arte y vigilancia tecnológica. Definición de los requisitos técnicos.

Responsable: AIDIMME

Participantes: ITC-AICE, ITENE

Los objetivos del siguiente paquete de trabajo son los siguiente:

- Establecer las características de los materiales a desarrollar en función de los cabezales inkjet existentes en el mercado que se están utilizando o que sean susceptibles de ser utilizados en la aplicación de recubrimientos sobre soportes cerámicos y de madera.
- Definir las especificaciones técnicas de los recubrimientos a desarrollar en función de su aplicación por flexografía (viscosidad, tensión superficial, concentración máxima de sólidos, etc.)

Este paquete de trabajo se ha realizado a lo largo de la anualidad 2016. Actualmente se encuentra finalizado.

T1.1 Recopilación de información sobre los cabezales inkjet. Establecimiento de los requisitos a cumplir por los nuevos recubrimientos protectores a desarrollar.

Participantes: ITC-AICE, AIDIMME

A partir de la recopilación de información mediante consultas bibliográficas y productos existentes en el mercado, se han establecido los requisitos que deben cumplir los nuevos recubrimientos protectores.

Existen en el mercado una gran variedad de cabezales de impresión por tecnología inkjet. La selección de un cabezal vendrá determinada por la precisión y productividad que se desee conseguir (correspondiendo el mayor tamaño de gota a la mayor productividad y menor definición)

La mayoría de los cabezales inkjet existentes en el mercado cerámico han sido diseñados para la deposición de tintas, por lo que funcionan con fluidos no acuosos (aunque algunos admiten cierto porcentaje de agua en su composición) y con tamaños de partícula inferiores a 1 μm , aunque en la actualidad algunos cabezales (K6/K61 de Kerajet) permiten trabajar con partículas de hasta 3 μm .

Para la aplicación de esmaltes se han de esmaltes existen cabezales capaces de descargar elevadas cantidades de suspensión (hasta 180-200 pL en algunos casos), pero en base solvente. La marca Xaar y Kerajet promocionan sus cabezales 001 y K8 respectivamente, capaces de trabajar con agua y de depositar gotas de hasta 200 nL en el primer caso y 300 nL en el segundo. No obstante, estos cabezales disponen de una vida útil muy corta.

En el caso de impresión sobre derivados de la madera, la tecnología es más reciente que en el sector cerámico y deriva de la experiencia de este, no existiendo mucha información al respecto, estando además protegida por patentes. Se han encontrado cabezales que funcionan

con pigmentación al agua, con disolventes no volátiles y con tintas de curado UV, y de fusión en caliente. Por otra parte, se ha recopilado también información sobre los equipos existentes en el mercado para la impresión sobre derivados de la madera, por ejemplo de fabricantes como BARBERAN, CEFLA FINISHING y HYMMEN. Se ha profundizado en la composición de las tintas y en sus parámetros de caracterización y control.

T1.2. Recopilación de la información sobre las materias primas existentes para el desarrollo de los recubrimientos finales protectores

Participantes: ITC-AICE, ITENE, AIDIMME

En la fabricación de baldosas cerámicas es habitual el empleo de un esmalte, denominado habitualmente “esmalte de protección” que, como su nombre indica, protege los diseños coloreados que cubren las baldosas. Este esmalte suele presentar aspecto transparente para no ocultar el diseño de la baldosa cerámica decorada sobre la que se aplica, pero sus propiedades técnicas son, habitualmente, insuficientes.

Este esmalte de protección es aplicado en forma de pulverización, por huecograbado y en algunos casos es aplicado por caída libre en forma de granilla. La composición de estos esmaltes de protección suelen ser composiciones que contiene materiales que desvitrifican fases cristalinas que contienen calcio en su composición.

Además de la información obtenida por contactos con empresas, se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica, indicándose a continuación un resumen de la información más relevante encontrada.

La mejora de las propiedades técnicas de los vidriados (entre las que se encuentra la resistencia al desgaste) se consigue incrementando la presencia de fases cristalinas de elevada dureza en el seno de la fase vítrea que constituye el vidriado. Este cambio en la composición del vidriado puede conseguirse de dos maneras diferentes:

- Mediante la adición de fases cristalinas refractarias de elevada dureza que permanecen insolubles y estables en la matriz vítrea (cargas)
- Mediante la desvitrificación de fases de refuerzo durante la cocción del esmalte (tales como circón, dióxido o β -espodumeno)

En el caso de recubrimientos para madera y derivados, se buscó información sobre los procesos y productos que se están utilizando para revestimientos de paredes con diseños mediante impresión inkjet, pero al tratarse de una tecnología reciente que todavía no está demasiado implantada en el mercado no se ha conseguido información detallada. Por otra parte, se ha recopilado información sobre los procesos de acabado para suelos, las resinas utilizadas, y las cargas minerales, así como aditivos orgánicos que se pueden utilizar para aumentar la resistencia al desgaste. Por otra parte, también se ha recopilado información sobre las diferentes materias primas necesarias y existentes para el desarrollo de los paquetes de trabajo 3 y 4.

En el desarrollo de **recubrimientos barrera** se ha recopilado información sobre los nanomateriales laminares que han dado buenas propiedades barrera al incorporarlos en nanocomposites poliméricos¹.

La dispersión de nanorefuerzos laminares en la matriz polimérica afecta a las propiedades barrera de un film homogéneo de polímero de dos formas. La primera forma es por la creación de un camino tortuoso para la difusión del gas. Puesto que los materiales de refuerzo son esencialmente impermeables, las moléculas de gas deben difundir alrededor de ellos en vez de tomar un camino recto perpendicular a la superficie del film. El resultado es un camino medio más largo para la difusión de gas a través del film con la presencia de nanorefuerzos Figura 1.

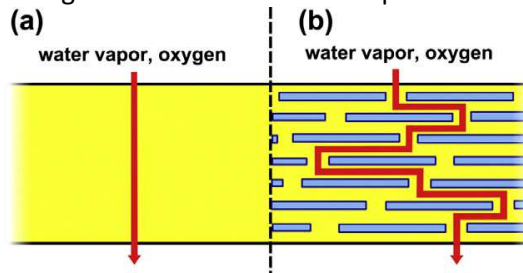


Figura 1. Ilustración del “camino tortuoso” creado por la incorporación de un nanomaterial laminar en un film de matriz polimérica.

Las arcillas laminares, desde un punto de vista mineralógico, engloban un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, inferior a 2 μm , por lo que el término arcilla tiene también connotaciones de tamaño de partícula².

Diferentes estudios³ muestran el uso de arcillas como agente de refuerzo en nanocomposites poliméricos. Se observa que las propiedades de las arcillas dependen de su estructura. Para la mejora de las propiedades barreras en envase se han utilizado diferentes cargas de tipo inorgánico en las que destacan las arcillas laminares tipo montmorillonita⁴.

Estudios recientes⁵, han mostrado al grafeno también como candidato para ser utilizado como nanorefuerzo laminar y así disminuir la permeabilidad de materiales poliméricos, ya que se considera una barrera bidimensional perfecta frente a la difusión de gases. Varios autores han demostrado una mejora en las propiedades barrera de los nanocomposites poliméricos conteniendo grafeno de hasta el 70% a muy bajas proporciones⁶.

En la Tabla 2 se muestra un resumen del sistema polímero/refuerzo inorgánico con las aplicaciones más interesantes.

En DESINK se estudiará la combinación de ambos materiales laminares, nanoarcillas y grafeno, para determinar si aumenta significativamente el efecto barrera si se dispersan de forma efectiva en la matriz del recubrimiento sobre sustratos de polipropileno orientado (OPP) 30 μm y polietileno tereftalato (PET) 12 μm .

¹ Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, 2210–2217 (2007)

² Galán-Huertos, 1990a; Grim, 1968

³ Okada y Usuki, 2006

⁴ C. Lotti, C.S. Isaac, M.C. Branciforti, R.M.V. Alves, S. Liberman, R.E.S. Bretas, Eur. Polym. J. 44 (2008) 1346

⁵ Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; Van Der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. NanoLett. 2008, 8, 2458.

⁶ B M Yoo, H J Shin, H W Yoon, H B Park, J. Appl. Polym. Sci. 2014, 131, 39628

Tabla 2. Relación entre el sistema polímero/refuerzo inorgánico con la característica principal que lo hace idóneo para una aplicación determinada.

Sistema	Característica destacable	Sector industrial	Referencia
PA66/HALS/CuCl ₂	Menor degradación ultravioleta		Cerruti et al., 2005 Woo et al., 2007
Epoxi/mmt	Mayor resistencia mecánica	Aeronáutica Automoción	Balakrishnan y Raghavan, 2003
Termoplásticos/ mmt	Disminución de peso		Zeng et al., 2005
Epoxi/ mmt	Aumento vida útil		Hackman et al., 2006
Poliretano /mmt	Mayor aislamiento	Construcción Ingeniería civil	Gao et al., 2005
Poliamida/ mmt			Gilman, 1997 Gilman, 1999
Polipropileno/ mmt	Menor flamabilidad	Electricidad Electrónica	Hong et al., 2005b
Termoplásticos/ TiO ₂	Absorbedores de O ₂		Lange et al., 2003 Ray et al., 2006
Biopolímeros/mmt	Mejora de las propiedades barrera	Envase alimentario	Xiao-e et al., 2004 Rhim et al., 2013
Termoplásticos/CN T	Carácter antimicrobiano		Kang, et al., 2007
Epoxi/mmt	Mayor permeabilidad	Envases y embalajes	Kojima et al., 1993
Termoplásticos/ mmt	Mayor resistencia en fibras	Textil	Joshi et al., 2005

mmt: montmorillonita

T1.3. Definición de las especificaciones técnicas de los recubrimientos barrera poliméricos a desarrollar

Participantes: ITENE

Para definir las especificaciones técnicas de los recubrimientos a desarrollar se tendrá en cuenta la forma de aplicación del nuevo recubrimiento, la mezcla de polímeros barrera y disolventes necesaria, así como los nanorefuerzos laminares más adecuados.

1.3.1. Forma de aplicación del recubrimiento

La forma de aplicación del recubrimiento será la Flexografía. La Flexografía es un método directo de impresión rotativa que utiliza planchas elaboradas en substratos resilientes de caucho o fotopolímeros. Las planchas se pegan a cilindros metálicos de diferente longitud de repite, entintados por un rodillo dosificador conformado por celdas, con o sin cuchilla dosificadora invertida (doctor blade) que lleva una tinta fluida de rápido secamiento a la plancha, para imprimir virtualmente sobre cualquier sustrato absorbente o no-absorbente. En En ITENE se dispone de equipo de flexografía para realizar recubrimientos como el que se muestra en la Figura 2.

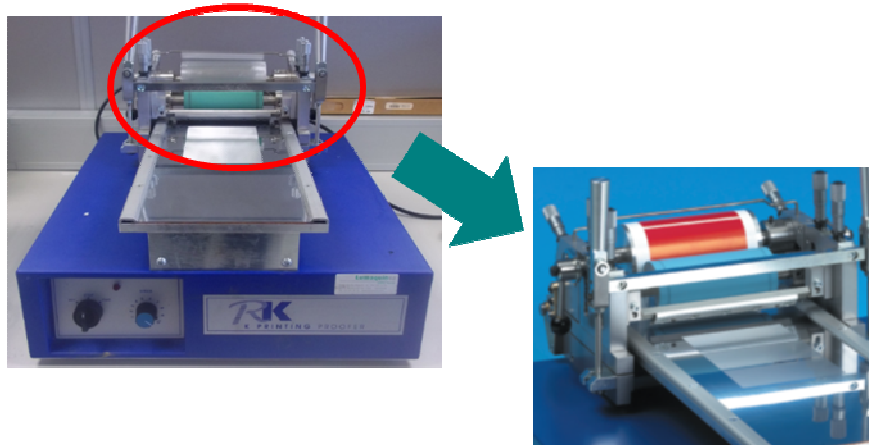


Figura 2. Equipo de aplicación de recubrimientos por flexografía; escala de laboratorio.

Los recubrimientos barrera aplicados sobre sustratos PET y OPP por flexografía supondrán como reto el desarrollar la formulación matriz polimérica-nanoarcilla-grafeno más adecuada para poder ser aplicada por este sistema de impresión de forma que se puedan sustituir los actuales sistemas multicapa, asegurando una buena dispersión de los nanorefuerzos en las matrices poliméricas para que su efecto barrera sea más efectivo.

Para poder ser aplicados por esta técnica, los recubrimientos deberán tener las siguientes especificaciones técnicas:

- La **Viscosidad** de la formulación del recubrimiento deberá estar entre 0,05-0,5 Pa.s
- La **Velocidad de Secado** deberá ser como máximo 1,5 veces el de la muestra control
- La **Deposición en Seco** deberá estar comprendida entre 1-1,5 g/m².

Además, la adhesión al sustrato deberá ser del 100% aplicando un trozo de cinta adhesiva y despegando de la muestra tal y como se describe en la norma ASTM F2252 / F2252M - 13e1.

1.3.2. Mezclas de Polímeros y disolventes

La selección de materiales polímeros adecuados vendrá determinada por su **permeabilidad a gases y al vapor de agua**. Generalmente, los materiales que son buena barrera al oxígeno, no lo son al vapor del agua y viceversa.

Un polímero “alta barrera” se refiere a valores de permeabilidad bajos, o muy bajos. Generalmente, los polímeros poseen un elevado volumen libre y un pobre empaquetamiento molecular, lo que favorece el paso de gases y vapores a su través. Para obtener una baja permeabilidad es necesario que la fracción de volumen libre sea lo menor posible y su densidad de energía cohesiva muy alta. Así, sus cadenas permanecerán fuertemente unidas e impedirán el paso de sustancias a su través. En la Figura 3 se resumen diferentes polímeros y sus propiedades barrera.






	 Oxígeno	 Agua	 Barrera a aceites y grasas	 Barrera UV	 Barrera a aromas o sabores
PROPIEDAD BARRERA					
MATERIAL	EVOH PVDC Polyamides Polyester Selar® HB (LCP) Metallized Polyester (SiO ₂) _x Aluminium PGA	Polyethylene Ionomer (Surlyn) Polypropylene EVA Selar PA (aromatic polyamide) Aluminium PVdC	Ionomers (Surlyn) EVOH HDPE Polyamides Polypropylene Aluminium	Aluminium Metallized OPET and OPP Aromatic Polyamides	BOPP PVdC coated OPET or BOPP Polyamides Metallized Aluminium PVDC EVOH

Figura 3. Resumen de polímeros y aplicaciones funcionales que presentan para las propiedades barrera

La permeabilidad a un determinado compuesto puede verse afectada por la presencia de otros. Por ejemplo, el alcohol etilen-vinílico (EVOH) exhibe excelentes resultados barrera a oxígeno en condiciones secas. Sin embargo, en condiciones muy húmedas (> 75% humedad relativa) su velocidad de transmisión de oxígeno puede verse aumentada en un orden de magnitud debido al hinchamiento del polímero por la presencia de moléculas de agua.

1.3.3. Funcionalizaciones necesarias de los nanorefuerzos laminares

Las arcillas laminares utilizadas como agentes de refuerzo en nanocomposites de matrices poliméricas necesitarán un tratamiento superficial, debido a la incompatibilidad existente entre el carácter hidrofóbico del polímero y el hidrofílico de la arcilla⁷.

Por ello, las arcillas empleadas deben ser tratadas superficialmente en un proceso denominado organofilización, en el cual los cationes de cambio inorgánicos son sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga (ver Figura 4).

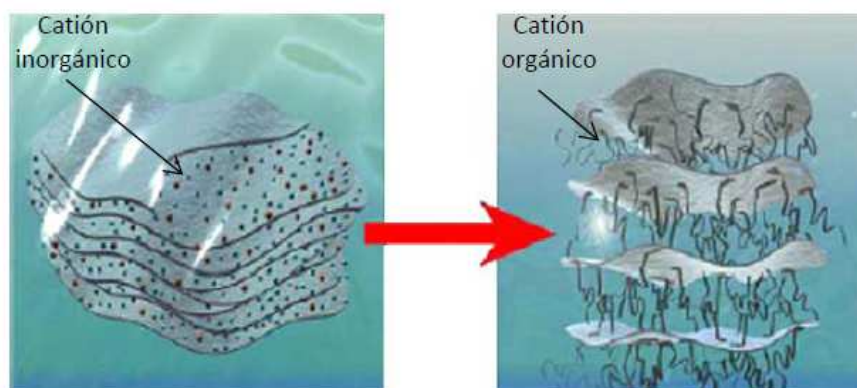


Figura 4. Esquema de la reacción de cambio de cationes en una arcilla tipo bentonita.

De este modo la arcilla pasa de ser organofóbica a presentar afinidad por las moléculas orgánicas. Con este proceso el espaciado basal de la arcilla queda modificado. La separación entre capas y la afinidad con el polímero, depende de la molécula utilizada. Los compuestos orgánicos de uso más frecuente son los basados en sales cuaternarias catiónicas de amonio (de bromo, de cloro), surfactantes no iónicos (polietilen-glicol éter, anhídrido maleico, sales cuaternarias de fósforo) y algunas biomoléculas (proteínas, enzimas, amino ácidos). En la Tabla

⁷ Paiva et al., 2008; Pavlidou y Paspapryrides, 2008

3 se muestran diferentes nanorefuerzos con diferentes modificadores orgánicos atendiendo a la matriz polimérica donde van a ser dispersados.

Tabla 3. Algunas arcillas especiales utilizadas como agentes de refuerzo en diferentes sistemas polímero/arcilla.

Arcilla (fabricante)	Modificador	Matriz	Referencia
Sepiolite (Henan Chemical)	Sal de amonio	Poliuretano	Chen et al., 2012
Sepiolite (Tolsa)	Sal de amonio	Ácido poliláctico	Fukushima et al., 2012
Na-mmt (Kunimine industries)	Cloruro de octadecilamonio	Polipropileno	Hasegawa et al., 2000
Sepiolite (Henan Chemical)	Sal de amonio	Polivinil alcohol	Huang et al., 2012
Montmorillonita K-10 (Aldrich)	Cloruro de dodecilamonio	Resina epóxica	Park et al., 2002
Na-mmt (Nanocor)	Cloruro de decadecilamonio Cloruro de dodecilamonio Cloruro de tetradecilamonio	Polietileno tereftalato	Sánchez-Solís et al., 2004
Ca-mmt (Nanjing Tangshan Clay Factory - China)	Cloruro de octadecilamonio	Poliamida 6	Shishan et al., 2004
Na-mmt(Southern Clay)	Éteres corona	Poliestireno	Yao et al., 2002
Na-mmt (Southern Clay)	Sal de amonio	Polietileno y polipropileno	Zhang et al., 2006

Por tanto, dependiendo de la selección de los polímeros se elegirán los modificadores más adecuados. Así mismo, el método de obtención del nanocompuesto dependerá también del medio donde va a dispersarse pudiendo tener⁸:

- Polimerización “in situ”. Es el proceso convencional en la síntesis de nanocompuestos a base de materiales termoestables modificados con nanocargas.
- Mezclado en solución. Donde se utilizan disolventes polares para favorecer las interacciones polímero-nanocarga.
- Mezclado en fundido. Para sistemas en los que se utilicen materiales termoplásticos con nanocargas

En lo que se refiere al uso del grafeno como nanocarga laminar, hay diferentes estudios⁹⁻¹⁰ que muestran su obtención a partir de la **exfoliación mecánica del grafito** para llegar a sus capas y obtener el grafeno para ser utilizado como nanocarga en matrices poliméricas.

En la exfoliación mecánica, la resistencia que hay que vencer son las fuerzas de atracción por van der Waals entre *flakes* de grafeno adyacentes. En general hay dos rutas para exfoliar el grafito y llegar a las escamas de grafeno y son, fuerza normal y fuerza lateral.

Otra ruta auxiliar es el efecto de la fragmentación durante la exfoliación. Véase. Figura 5.

⁸ R. A. Vaia, H. Ishii and E. P. Giannelis, Chemistry of Materials 5 (12) (1993)

⁹ J. N. Coleman, Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 3680-3695

¹⁰ X. Cui, C. Zhang, R. Hao and Y. Hou, Nanoscale, 2011, 3, 2118-2126

La fuerza generada por la técnica de exfoliación puede también romper partículas grandes de grafito o láminas de grafito en otras más pequeñas. Que esto tenga lugar no es deseable para alcanzar grandes áreas de grafeno. Por otro lado, este método facilita la exfoliación ya que escamas de grafito pequeñas son más fácilmente exfoliables que las de mayor tamaño debido a que las fuerzas de interacciones por van der Waals son menores entre las capas en escamas de menor tamaño.

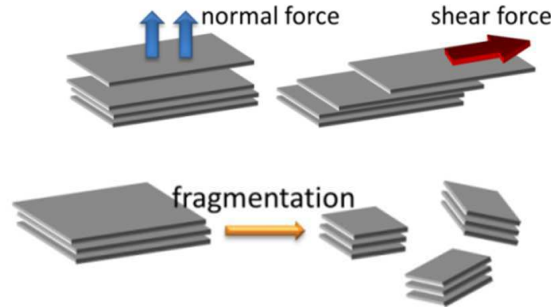


Figura 5. Dos rutas de exfoliación mecánica para la exfoliación del grafito en escamas de grafeno y la ruta auxiliar para su fragmentación.

Con el objetivo de mejorar la dispersión y evitar aglomeraciones del grafeno según el medio en el que se encuentre se requerirá aplicar una funcionalización de sus láminas.

Lu Yang et al¹¹ llevaron a cabo la funcionalización hidroxílica del grafeno (G-OH) mediante exfoliación del polvo de grafito en un molino de bolas con la presencia de hidróxido potásico (K-OH).

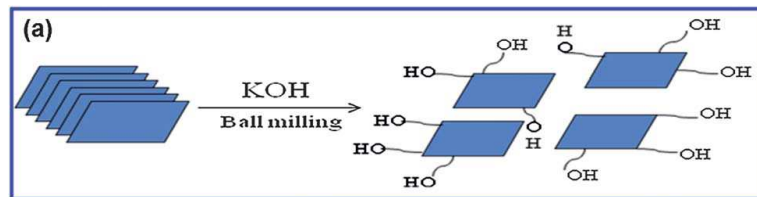


Figura 6. Esquema de la formación de G-OH por molienda en molino de bolas.

Después de realizar la búsqueda bibliográfica los materiales seleccionados para el desarrollo del recubrimiento serán los que se muestran en la Tabla 4

Tabla 4. Materiales seleccionados para el desarrollo del recubrimiento

DISOLVENTE	POLÍMERO	REFUERZO
Agua	E1	Arcillas naturales tipo MMT
Etanol	P1	Arcillas tipo MMT Modificadas
Acetonitrilo	PMXD6	Grafeno
Isopropanol	PMMA	Grafeno funcionalizado

Dado que no existe un polímero puro que exhiba todas las propiedades mecánicas y barrera requeridas para cada aplicación de envasado alimentario, se emplearán mezclas de polímeros y nanofuerzos como una matriz de experimentos.

¹¹ Lu Yan, Mimi Lin, Chao Zeng, Zhi Chen, Shu Zhang, Xinmei Zhao, Aiguo Wu, Yaping Wang, Liming Dai, Jia Qu, Mingming Guo and Yong Liu. Electroactive and biocompatible hydroxyl- functionalized graphene by ball milling. J. Mater. Chem., 2012, 22, 8367.

PT 2. Establecimiento de las propiedades de los materiales existentes

Responsable: AIDIMME

Participantes: ITC-AICE, ITENE

T2.1. Recopilación de muestras

Participantes: ITC-AICE, ITENE, AIDIMME

El objetivo de esta tarea era seleccionar muestras comerciales de pavimentos cerámicos, suelos de materiales derivados de madera empleados en distintos ambientes con diferente tránsito peatonal, así como materiales barrera multicapa comúnmente utilizados por la industria.

Muestras cerámicas

Se ha recopilado información sobre materiales sometidos a ensayos de desgaste en los laboratorios del ITC-AICE durante este último año. De entre ellos se han seleccionado una serie de muestras para llevar a cabo su caracterización. De este modo se disponía de los desgastes típicos observados en las baldosas cerámicas debidos al tránsito peatonal. En la siguiente figura se adjunta una fotografía de tres baldosas con desgaste característicos: (manchado, eliminación de decoración y pérdida de brillo).



Figura 7. Fotografías de algunas de las muestras cerámicas representativas del tipo de desgaste.

Con el objeto de complementar los resultados se ha procedido a seleccionar baldosas comerciales, las cuales han sido sometidas al ensayo de desgaste, dichas baldosas también eran de diferente tipología (acabado superficial) y distintos soportes (porcelánico y gres rojo), siendo todas ellas para uso como pavimento cerámico. Las fotografías de algunas de estas piezas se adjuntan en la siguiente tarea.

Muestras de madera y derivados

Se seleccionaron diferentes tipos de materiales utilizados en suelos y en revestimientos de paredes, representativos de los materiales disponibles comercialmente:

- Laminados (suelos): 3 laminados de fabricantes diferentes y calidades distintas.

- Madera barnizada (suelos): 2 suelos multicapa acabados con chapas de especies de madera diferentes, roble y wengué, con proceso de barnizado distintos, pertenecientes también a proveedores diferentes, además de un proceso de acabado industrial para suelos de madera aplicado en las instalaciones de AIDIMME sobre tablero contrachapado de nogal.
- Impresión digital (revestimientos de paredes): dos muestras con acabado decorativo mediante impresión inkjet de proveedores diferentes, con sustrato base distinto, y protección final del acabado muy diferente, disponibles comercialmente para el revestimiento de paredes en interior.

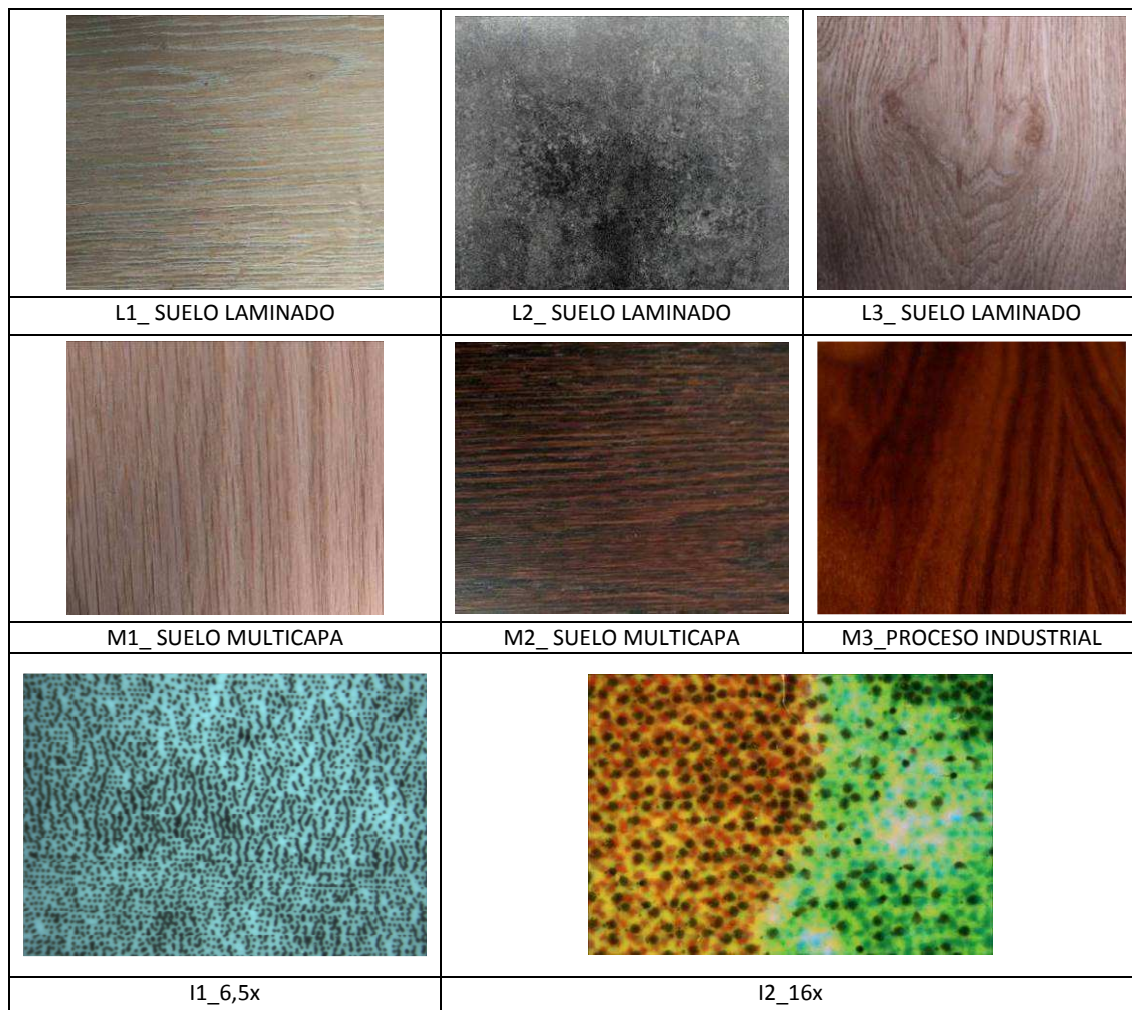


Figura 8. Muestras seleccionadas sector madera y derivados.

Inicialmente se caracterizó el brillo de cada muestra, y se analizaron mediante espectroscopia FTIR la capa superficial en todas las muestras y las diferentes capas en las muestras impresas.

Muestras de materiales barrera multicapa.

Con el objetivo de establecer los requisitos de los recubrimientos a desarrollar en el proyecto se han seleccionado diferentes materiales barrera multicapa utilizados en envase alimentario comercialmente. Entre ellos, tenemos materiales de envases de productos lácteos, snacks así como productos de bollería. Así pues, los materiales multicapa utilizados han sido:

polipropileno biorientado/policloruro de vinilideno/polietileno (BOPP/PVDC/PE), BOPP metalizado, polipropileno/policloruro de vinilideno/sellante de baja temperatura (PP/PVDC/LTS) y polietileno tereftalato (PET) aluminizado. Estos materiales tienen inconvenientes como son un diseño complicado, altos coste de procesado y además resultan materiales poco sostenibles debido a que son difícilmente reciclados.

En la Figura 9 se muestra un ejemplo de los films seleccionados.



Figura 9. Ejemplos de films utilizados como material barrera en envase alimentario.

Para evaluar el efecto barrera al oxígeno y al vapor de agua se realizarán estudios de permeabilidad y los valores se tomarán como criterio para establecer los requerimientos de los nuevos recubrimientos.

T2.2. Evaluación de prestaciones técnicas de los productos comerciales de pavimentos cerámicos y suelos de madera

Participantes: ITC-AICE, AIDIMME

Pavimentos cerámicos

Las piezas seleccionadas fueron sometidas al ensayo de resistencia al desgaste por tránsito peatonal, el cual se describe en el entregable E2.1. A continuación únicamente se incluyen las fotografías de las piezas más representativas. Se han seleccionado cuatro piezas dado que presentan un deterioro diferente cuando se someten al ensayo de resistencia al tránsito peatonal: pérdida de brillo, pérdida de la decoración, manchado de la superficie desgastada y sin ningún daño.

Todas las piezas ensayadas fueron sometidas a su caracterización mediante la realización de un mapa topográfico en la zona desgastada y no desgastada, así como una observación mediante MEB, también de ambas zonas en superficie y en sección transversal (Entregable 2.1). En la siguiente figura se expone un resumen de los resultados más representativos de los distintos tipos de desgaste.





Referencia	Resultado ensayo desgaste	Fotografía
B1. Gres porcelánico pulido	Pérdida de brillo 125 rev.	
M2. Gres de cocción roja con acabado mate rugoso	Pérdida acusada de la decoración 500 rev.	
PA1. Gres extrudido con acabado mate	Manchado 10.000 rev	
1A. Gres porcelánico con acabado mate rugoso	>10.000 rev	

Figura 10. Muestras seleccionadas sector madera y derivados.

La realización de los mapas topográficos (Figura 11) ponía de manifiesto que el desgaste a que se sometía la superficie producía un aplanamiento de la misma (Figura 12). Se logró encontrar relaciones entre diferentes variables y el parámetro distancia máxima de pico (S_p) (Figura 13 y Figura 14).

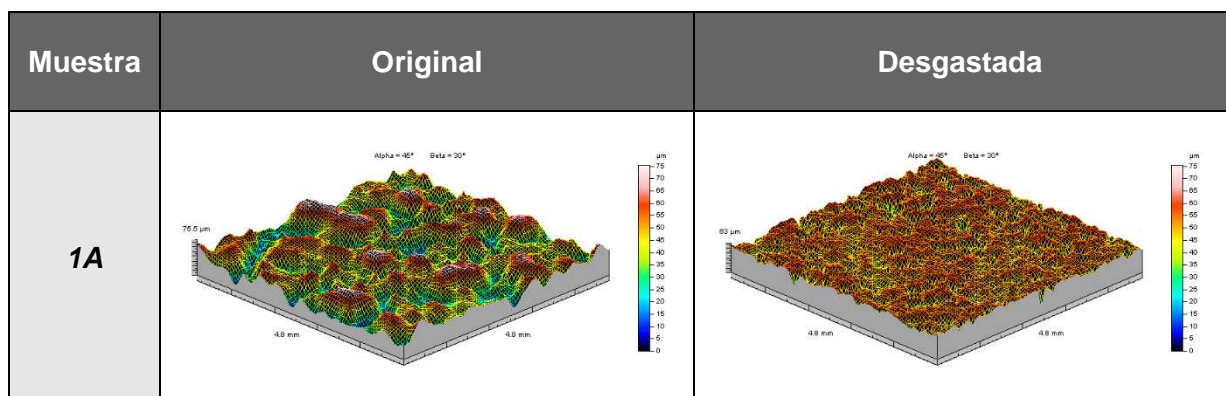


Figura 11. Mapas topográficos de una muestra cerámica previa y posteriormente al desgaste.

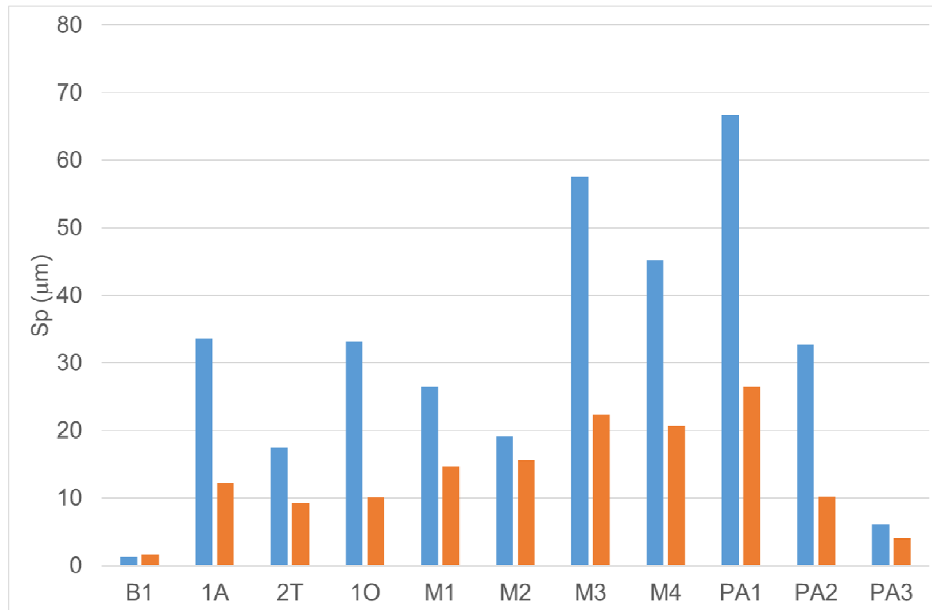


Figura 12. Variación del parámetro Sp (distancia de pico máxima de la superficie) con el desgaste para cada una de las muestras ensayadas.

A continuación, se muestran las relaciones entre diferentes variables y el parámetro Sp. Como puede observarse, la variación de la distancia máxima de pico de la superficie se disminuye progresivamente a medida que se va sometiendo la muestra a etapas del ensayo de abrasión, Figura 13. Figura 12 Para aquellas piezas que habían sido sometidas a 10.000 revoluciones se cumple que la variación de Sp con el desgaste disminuye a medida que aumenta el valor de Sp (Figura 14). Lo cual indica que el mecanismo de desgaste es el de abrasión, donde se va eliminando material. En este caso la cantidad de material eliminado depende de la dureza del esmalte y de las características del abrasivo utilizado.

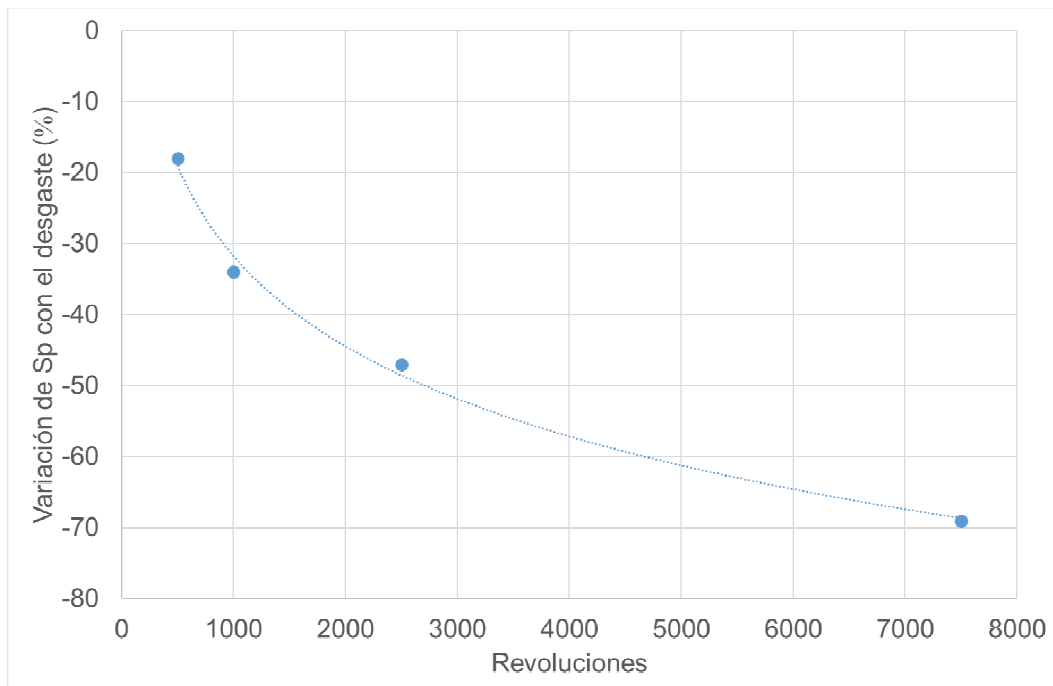


Figura 13. Variación de la distancia de pico máxima de la superficie, expresada como % respecto a la superficie original, con las revoluciones a que se ha sometido cada muestra.

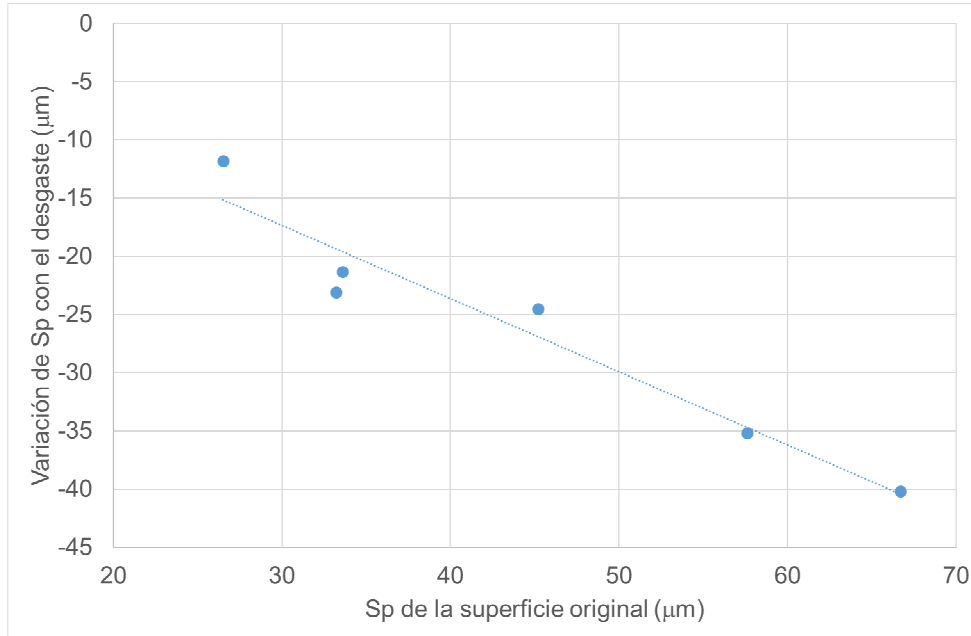


Figura 14. Variación de la distancia de pico máxima de la superficie con el desgaste en función de la distancia de pico máxima de la superficie original.

Mediante la caracterización microestructural, utilizando el MEB; se ha podido establecer cuál es el daño que produce el ensayo de desgaste en las superficies cerámicas. SE han observado diferentes piezas, indicándose a continuación únicamente los correspondientes a una pieza, que muestran, de modo general el daño que se produce habitualmente en las piezas cerámicas.

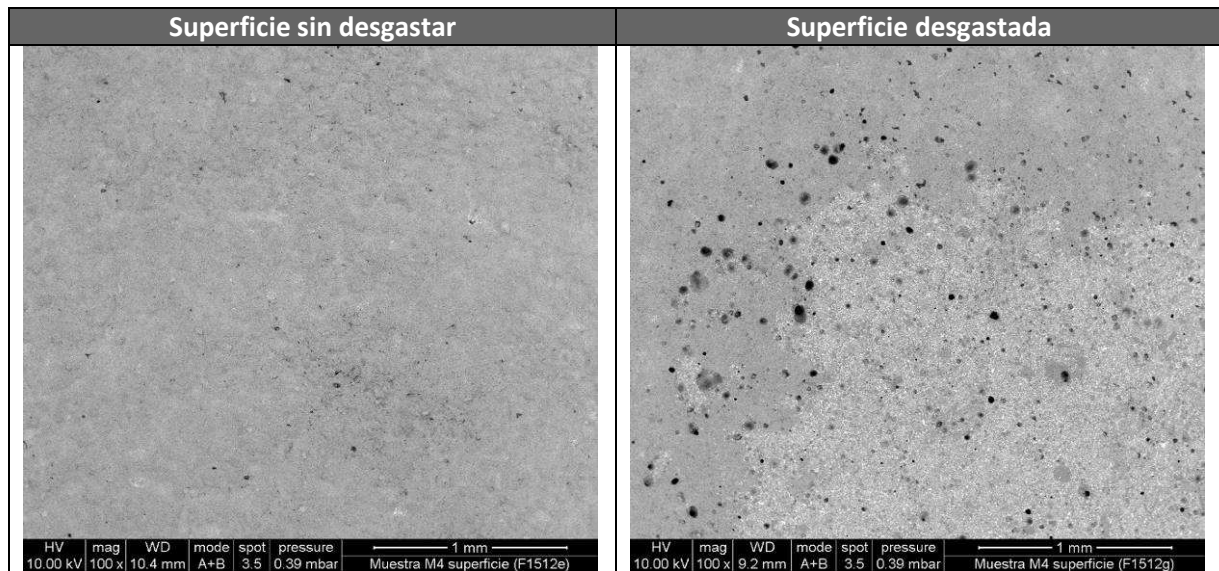


Figura 15. Sección transversal de la muestra M4, en una zona con y sin desgaste, al MEB.

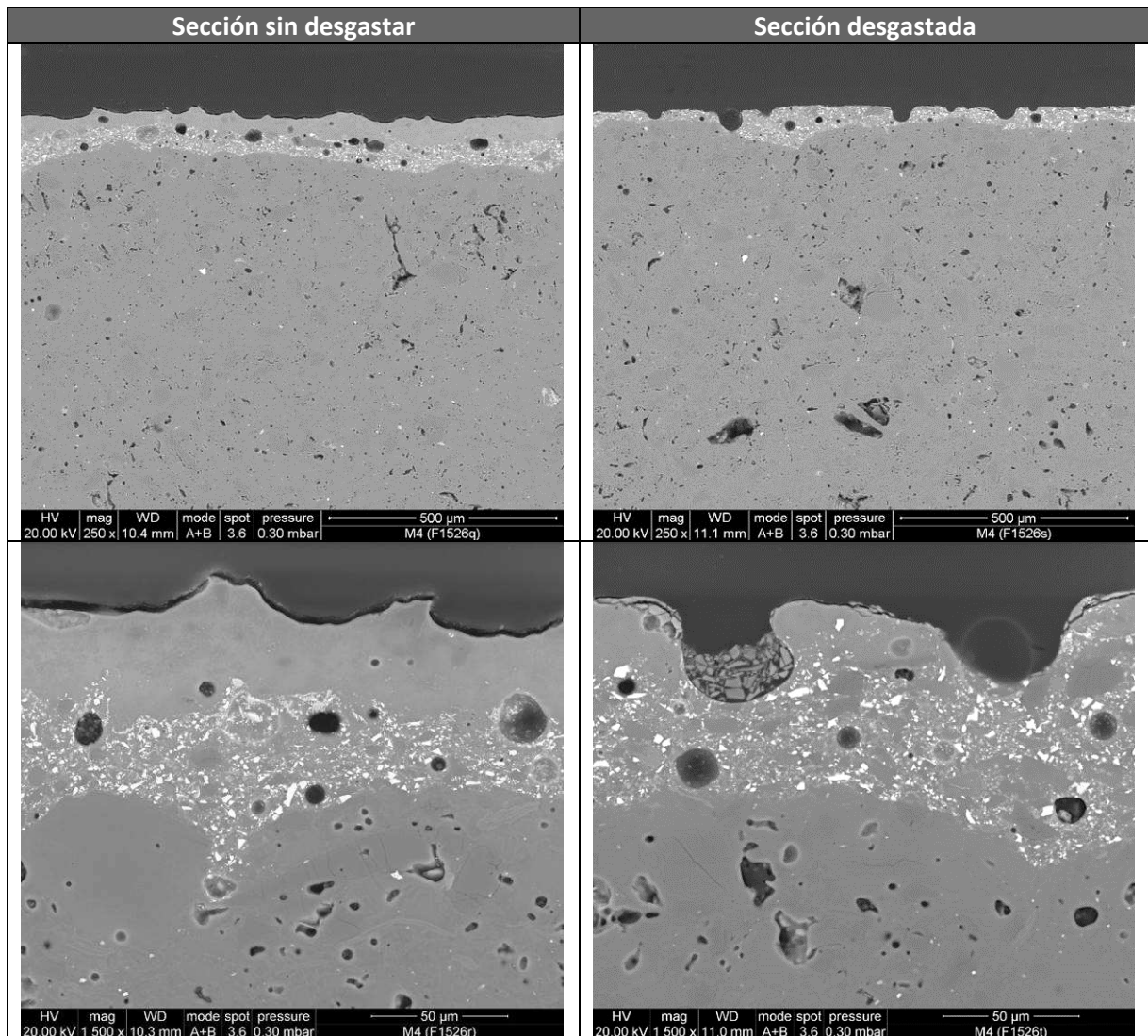


Figura 16. Sección transversal de la muestra M4, en una zona con y sin desgaste, al MEB.

En las figuras anteriores se puede observar que el deterioro consiste en la apertura de la porosidad interna, la eliminación de la capa de esmalte de protección, siendo la porosidad puntos débiles que favorecen la progresión del desgaste.

Materiales de madera y derivados

Los resultados que se indican a continuación son un resumen de todos los resultados presentados en el entregable E2.1.

En el caso de los suelos fabricados con madera o materiales derivados de la madera, entre los que se incluyen los suelos laminados, existen dos métodos normalizados distintos para determinar o valorar la resistencia a la abrasión o desgaste dependiendo del material. Los dos métodos, utilizan el mismo equipo TABER pero con diferente material abrasivo: mediante el uso de papeles abrasivos normalizados, para suelos laminados y revestimientos de tipo HPL para suelos (normas UNE EN 13329 y UNE EN 438-2) o mediante chorro de arena para suelos barnizados. Existe una norma reciente para resistencia a la abrasión con chorro de arena para

suelos laminados impresos pero con resina aminoplástica como protección, por lo que de momento se deja fuera del alcance de este proyecto (UNE EN 13686 y UNE EN 15468).

En esta tarea, hemos querido comparar ambos métodos, realizando los dos ensayos a los dos tipos de muestras de suelos seleccionadas, parqué multicapa y laminados, así como a las muestras impresas que no se comercializan para suelos sino para revestimientos de paredes, al no darles la tecnología existente suficiente resistencia.

Estos ensayos se han realizado no solo con la finalidad de caracterizar la muestra, sino también para seleccionar el método y clasificación más adecuado para los suelos con diseños inkjet que se quieren desarrollar en este proyecto y, que tienen una composición diferente de los suelos que se están comercializando. En el caso de las muestras impresas, aun sabiendo que no se comercializan para suelos se han realizado los mismos ensayos para verificar la resistencia de la tecnología actual, y determinar el grado de mejora necesario.

En las siguientes tablas se resumen algunos de los resultados obtenidos.

Tabla 5. Resumen de resultados y clasificación del ensayo de resistencia a la abrasión por chorro de arena.

MUESTRA	Número de ciclos	Resistencia al desgaste (UNE EN 14354)	Adecuación a uso (UNE EN 14354)
L1	>7 000	WR 3	Comercial intenso
L2	>7 000	WR 3	Comercial intenso
L3	>7 000	WR 3	Comercial intenso
M1	1 000	WR 0	Doméstico moderado
M2	1 000	WR 0	Doméstico moderado
M3	5000	WR 2	Comercial moderado
I1	600	No clasificable	No clasificable
I2	400	No clasificable	No clasificable

Tabla 6 Resultados muestras, materiales derivados de la madera, seleccionados para la comparación de métodos. Resistencia a la abrasión según UNE EN 13329 de las muestras de materiales derivados de la madera estudiados.

Muestra	IP	Clase
L-1 (laminado)	5700	AC4
L-2 (laminado)	8900	AC6
L-3 (laminado)	3400	AC3
M1 (barnizado)	50	No clasificable
M2 (barnizado)	50	No clasificable
M3 (barnizado)	1000	AC1
I-1 (diseño impreso)	50	No clasificable
I2 (diseño impreso)	10-25	No clasificable

A modo de ejemplo se muestran imágenes de algunas de las muestras:



Figura 17. Muestras de laminados sintéticos, L1, L2, L3, una vez alcanzado el punto inicial de desgaste.

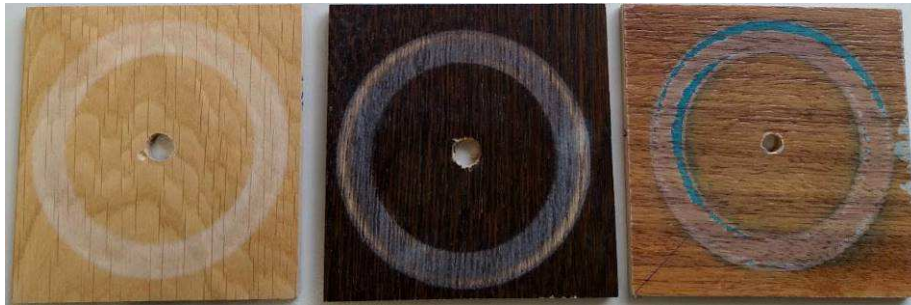


Figura 18. Muestras de suelos multicapas o maderas barnizadas, M1, M2, M3 una vez alcanzado el punto inicial de desgaste.

Pero además se ha realizado un tercer ensayo para evaluar el desgaste por fricción, mediante un método interno desarrollado a partir de la norma de solidez del color al frote en tejidos UNE EN ISO 105-X12 y de la norma de resistencia al frote de pinturas plásticas UNE EN ISO 11998. El ensayo se realiza utilizando como material abrasivo un estropajo en seco, Scotch-Brite® (UNE EN ISO 11998). Nos permite evaluar la resistencia al microrayado, que es otra de las manifestaciones del desgaste por fricción. Para evaluar el desgaste se ha evaluado la variación de brillo a determinados ciclos de ensayo, cada 250 ciclos hasta un máximo de 1000 ciclos.

Ejemplo de algunas muestras ensayadas:

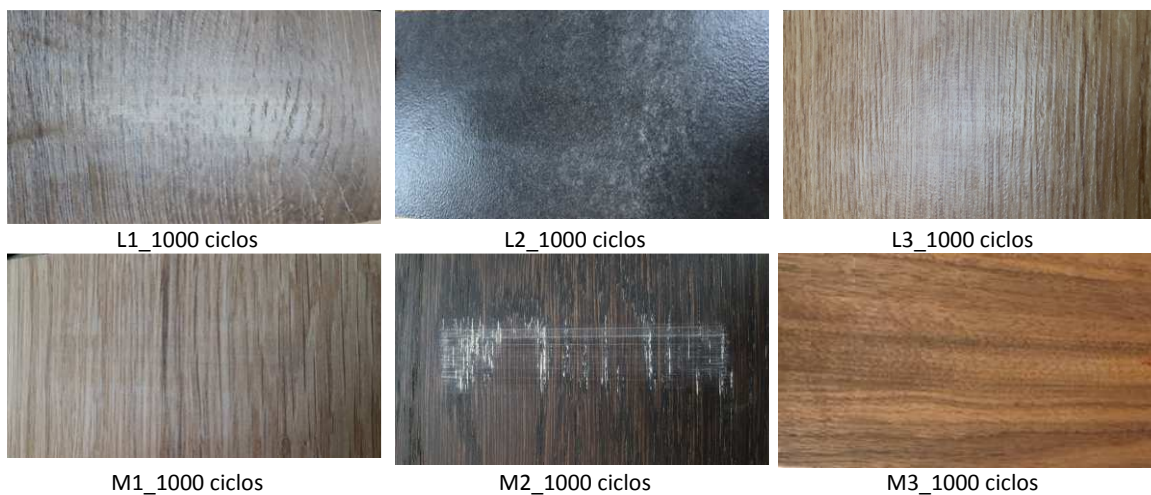


Figura 19. Aspecto de los diferentes tipos de muestras tras 1000 ciclos de frote con estropajo en seco.

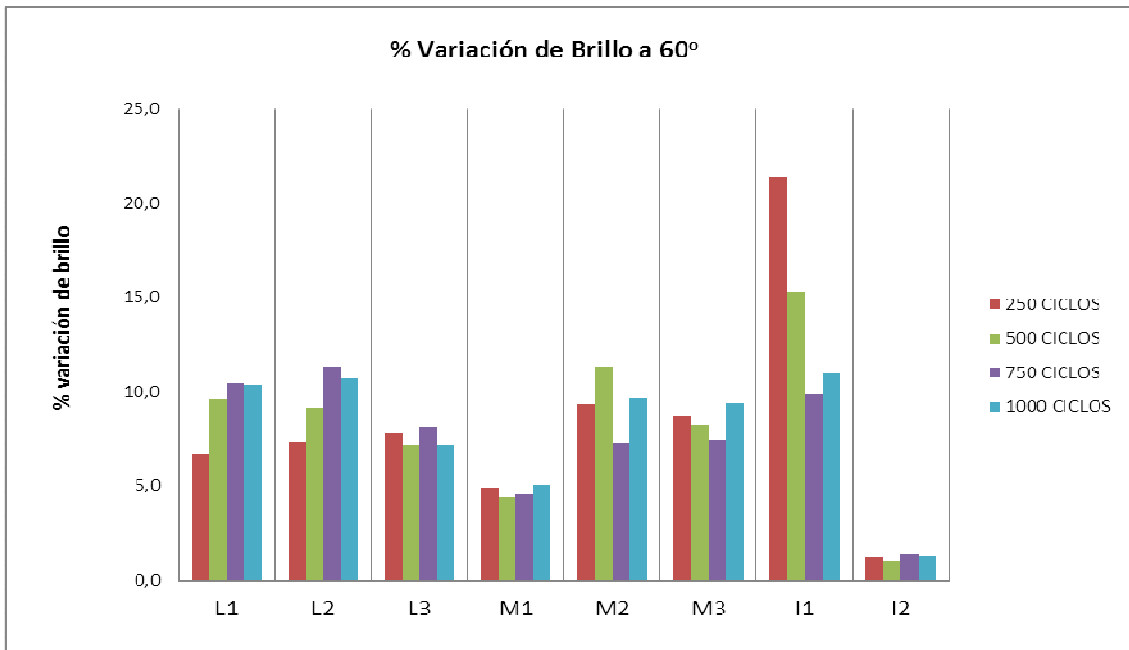


Figura 20. Representación del % de variación de brillo para los distintos intervalos de evaluación.

Aunque la finalidad principal es desarrollar procesos de acabado con elevada resistencia al desgaste, también son requisitos solicitados, otras resistencias mecánicas como la resistencia al rayado, y al impacto, así como, la resistencia a productos químicos o manchado, además de la no resbaladidad y la reacción al fuego por lo que para cada una de estas superficies se han valorado estas propiedades que podrían verse afectadas en función de las bases orgánicas y de las cargas inorgánicas utilizadas en los nuevos desarrollos.

En la siguiente tabla se resumen algunos de los resultados obtenidos, y a continuación se muestran, a modo de ejemplo, algunas imágenes de cada ensayo.

Tabla 7. Resumen de otras propiedades diferentes a la resistencia al desgaste caracterizadas para materiales de madera y derivados.

MUESTRA	Impacto	Rayado (N)	Raspadura (Fa (N))	Solidez a la luz	Resbaladidad	Fuego
L1	IC-2	6,0	> 20	5	1	Bfl-s1
L2	IC-3	2,0	> 20	5	1	Bfl-s1
L3	IC-4	5,0	> 20	5	1	Bfl-s1
M1	IC-2	2,0	5,9	3-4	1	Bfl-s1
M2	IC-3	2,0	3,8	3-4	2	Cfl-s1
M3	IC-2	2,0	8,4	4	1	Bfl-s1
I1	No clasificable	2,0	12,5	5	1	Bfl-s1
I2	IC-3	1,5	7,9	5	0	Dfl-s1

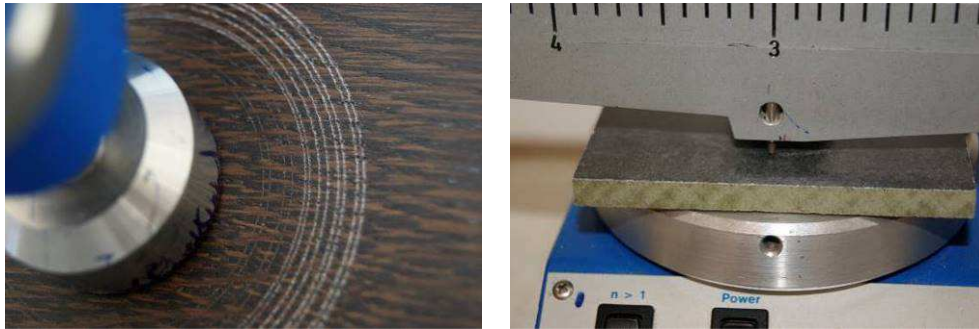
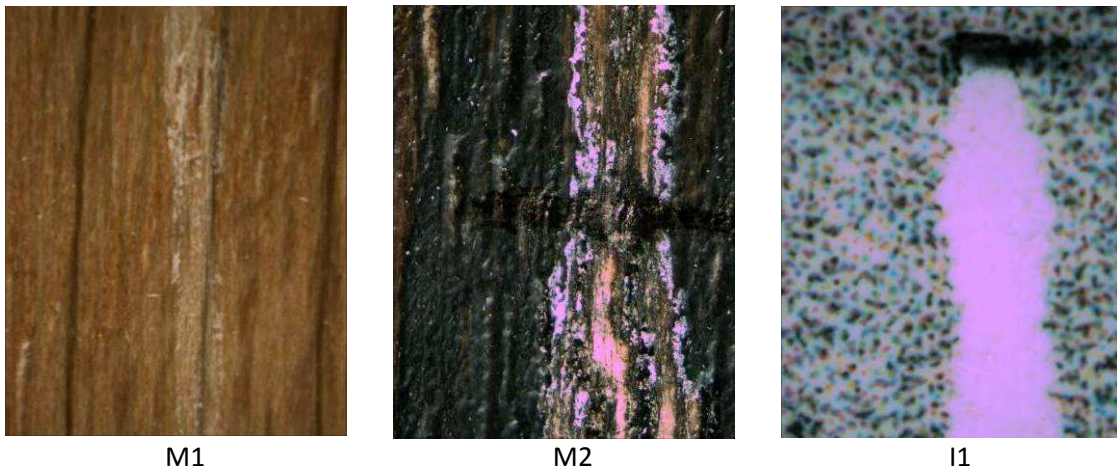


Figura 21. Detalle del ensayo de resistencia al rayado según UNE EN 438-2



M1

M2

I1

Figura 22. Rayado hasta el sustrato en las muestras M1, M2 y I1



Figura 23. Muestra impresa I1. El problema en esta muestra, no clasificable, es que desde alturas de caída relativamente bajas, aunque no se produce grieta, si que el diámetro de la huella es mayor de 10 mm, valor que establece la norma como límite.

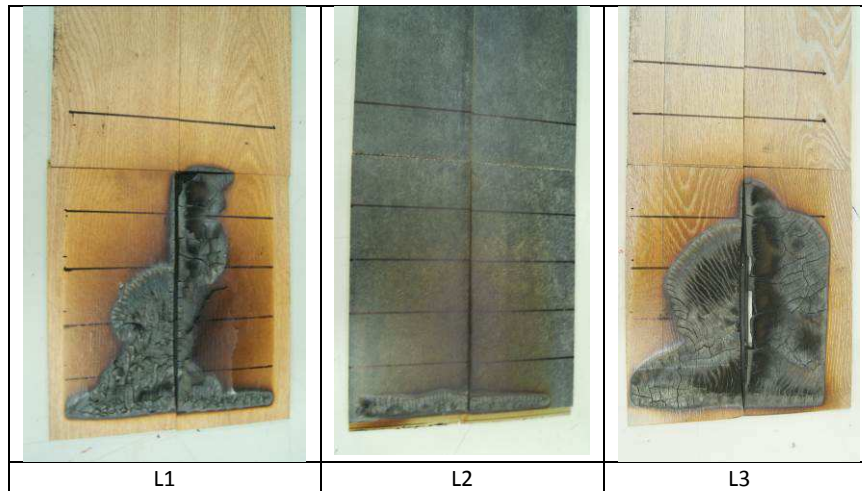


Figura 24. Estado de las muestras de laminados sintéticos tras el ensayo de panel radiante.

Comparación entre métodos de ensayo para determinar resistencia al desgaste

Con esta actividad no se ha pretendido comparar resistencias de materiales, pues sabemos de partida en función de los materiales, que son diferentes, si bien, insistimos en que no siempre la demanda del usuario final se basa en la resistencia, por ejemplo, si bien es conocido que los suelos de madera barnizados son menos resistentes que los laminados o los cerámicos, existe un alta demanda en el sector de mercado que prefiere naturalidad, y calidez además de contribuir a la utilización de materiales sostenibles . Lo que se ha pretendido es comparar los métodos, para, por una parte, verificar hasta qué punto no son comparables, y por otra parte, ir adquiriendo datos que nos permitan identificar el método más adecuado para los materiales que se con diseño impreso que se quieren desarrollar en este proyecto y que no cuentan con una norma específica. La que existe se basa en diseños impresos directamente mediante inkjet con protección de una resina que no de un recubrimiento orgánico y que aplica a una tecnología de fabricación diferente de la que nos ocupa en este proyecto.

En el caso de las muestras de madera y derivados, las muestras seleccionadas corresponden a materiales de grupos diferentes con resistencias de partida distintas, además de que en cada grupo podemos encontrar calidades varias. En el sector de los suelos de madera y derivados, se diferencia entre los tipos de materiales utilizados en la fabricación del suelos para exigirles unos requisitos concretos en base a una normativa diferente en cada caso, al ser conscientes de que no son materiales comparables en cuanto a resistencias pero tampoco en cuanto a calidez, aspecto, naturalidad, o sostenibilidad, pesando todos estos factores en la demanda o selección por parte del usuario o cliente final.

Se ha visto, por una parte, que para este tipo de muestras no existe una correlación entre los diferentes métodos de ensayo. Por otra parte, vemos que el método con lija S-42 para suelos laminados, permite diferenciar entre diferentes calidades de ese tipo de materiales, y deja clara la diferencia de comportamiento entre laminados y materiales con recubrimiento orgánico, pero no permite diferenciar entre diferentes calidades dentro de las muestras con recubrimiento orgánico.

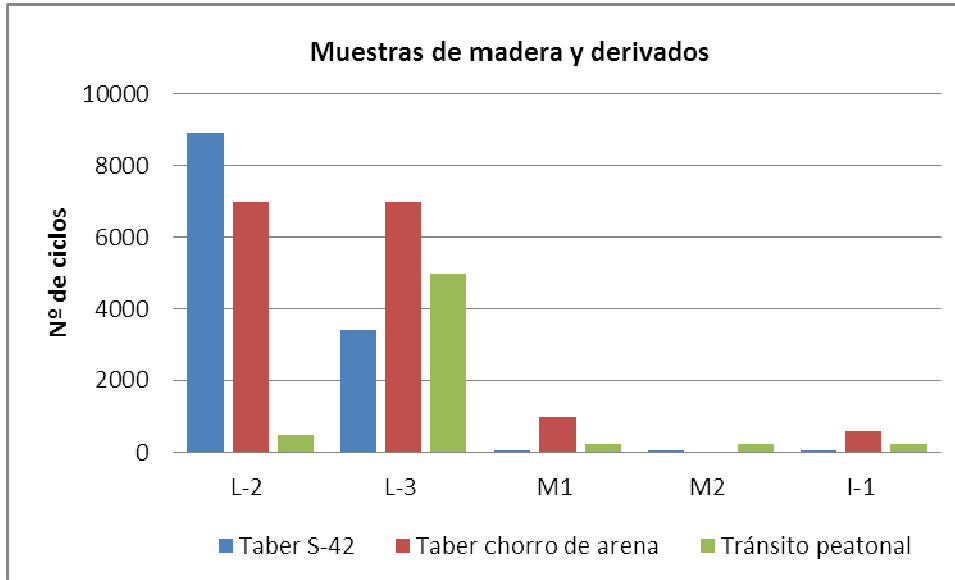


Figura 25. Comparativa resultados resistencia a la abrasión de diferentes métodos de ensayo. Muestras de madera y derivados.

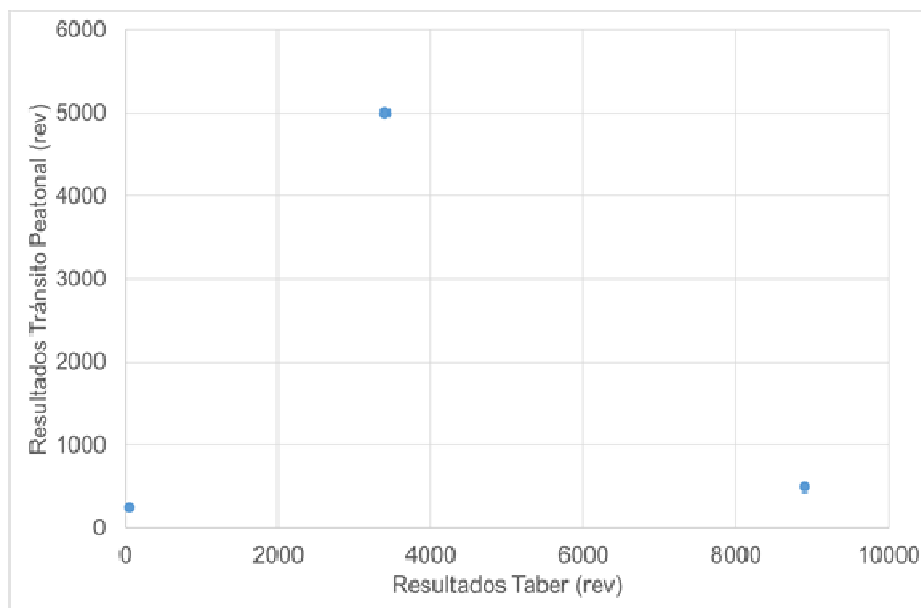


Figura 26. Correlación ensayo abrasión S-42 y tránsito peatonal para muestras de madera y derivados.

Con, el ensayo por chorro de arena ocurre todo lo contrario, y no permite diferenciar entre calidades de muestras con altas resistencias. Finalmente, con el ensayo de tránsito peatonal utilizado en pavimentos cerámicos, ocurre al igual que con el ensayo de abrasión con las lijas S-42, que no permite diferenciar comportamientos o calidades en las muestras con recubrimiento orgánico, pero además en el caso de las muestras de laminados sintéticos se detecta que la resistencia es la contraria a la obtenida con el ensayo propio de suelos laminados, lija S-42.

La misma comparativa entre resultados de los diferentes métodos de abrasión se realiza con las muestras de pavimentos cerámicos. Verificándose que tampoco existe una correlación entre los tres métodos para este tipo de muestras.

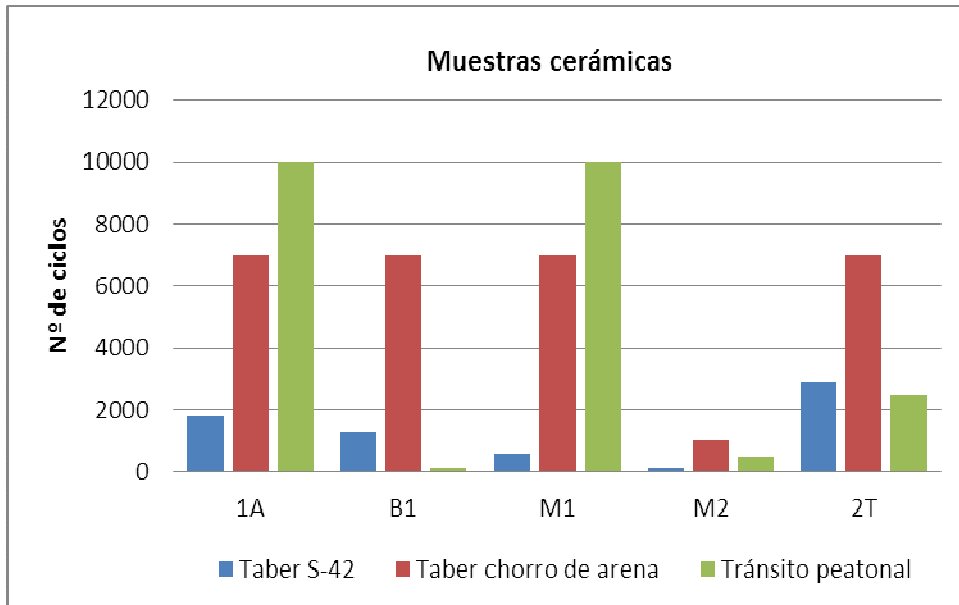


Figura 27. Comparativa resultados resistencia a la abrasión de diferentes métodos de ensayo. Muestras de pavimentos cerámicos.

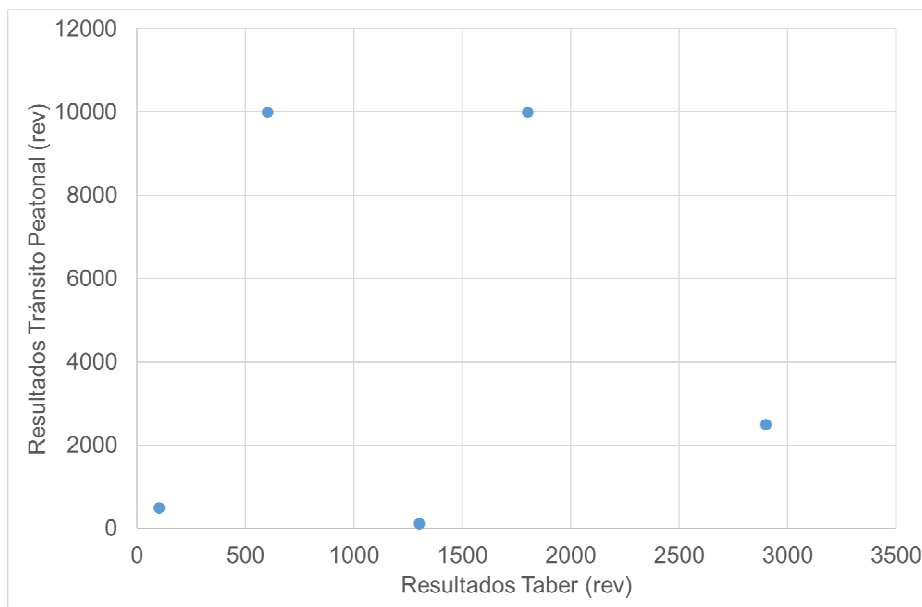


Figura 28. Correlación ensayo abrasión S-42 y tránsito peatonal para los pavimentos cerámicos



Figura 29. Muestras cerámicas, resistencia a la abrasión UNE EN 13329, lija S-42



Figura 30. Muestras de madera y laminados, resistencia a la abrasión UNE EN 13329, lija S-42

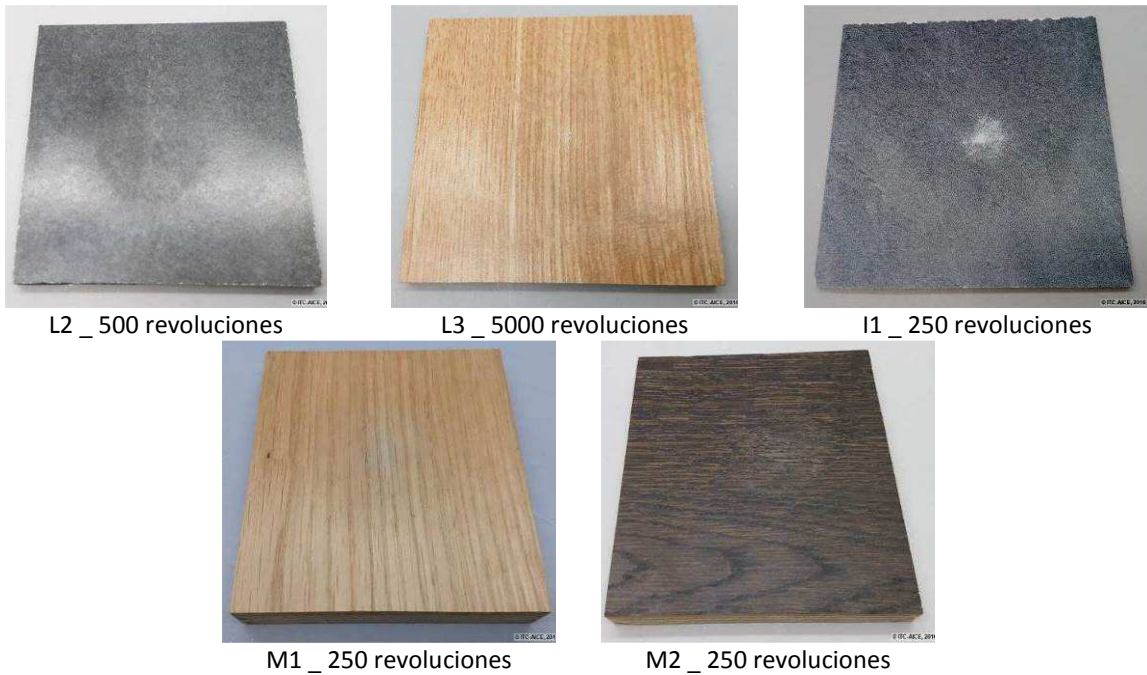


Figura 31. Muestras de madera y derivados para uso en suelos tras el ensayo de tránsito peatonal utilizado en el sector cerámico.

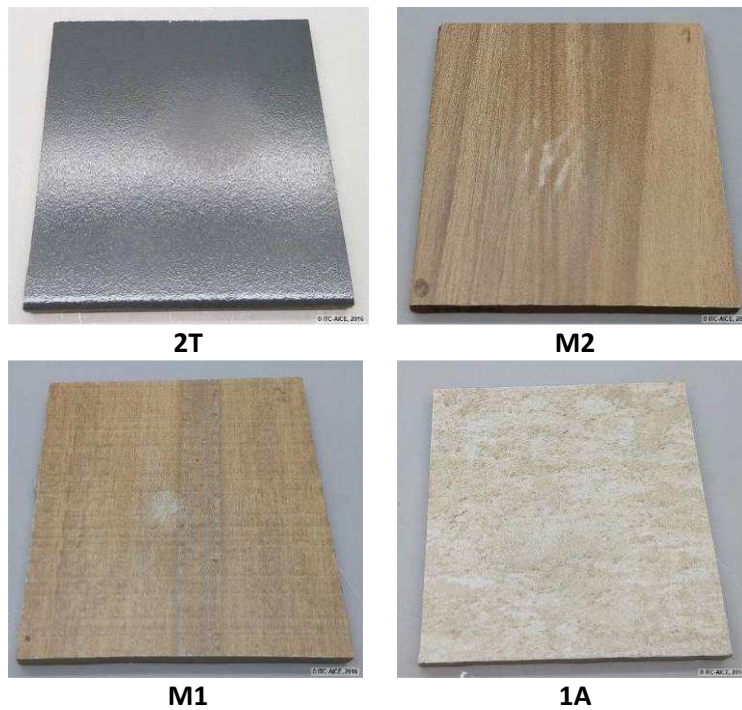


Figura 32. Muestras de suelos cerámicos tras el ensayo de tránsito peatonal utilizado en el sector cerámico.

T2.3. Propiedades barrera de films poliméricos comerciales seleccionados

Participantes: ITENE

Para medir las propiedades barrera de los films multicapa comerciales se utilizaron los equipos de permeabilidad Oxtran 2-21 para medir la permeabilidad al oxígeno y Permeatran W 3-33 para la permeabilidad al vapor de agua, ambos de la marca MOCON, Véase la Figura 33 .

Para la determinación de la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) para films en ambiente seco se siguió norma ASTM D3985-05 y en ambiente con humedad relativa (HR) controlada se siguió la norma ASTM F1927-14 empleando un sensor columbimétrico. La determinación de la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) a través de los films se realizó empleando un sensor de infrarrojos descrito en la norma ASTM F1249.



Figura 33. Equipos de permeabilidad utilizados en ITENE

En primer lugar, se tomó un sacabocados de área 12,636 cm² y se cortó con este un disco del film a medir.

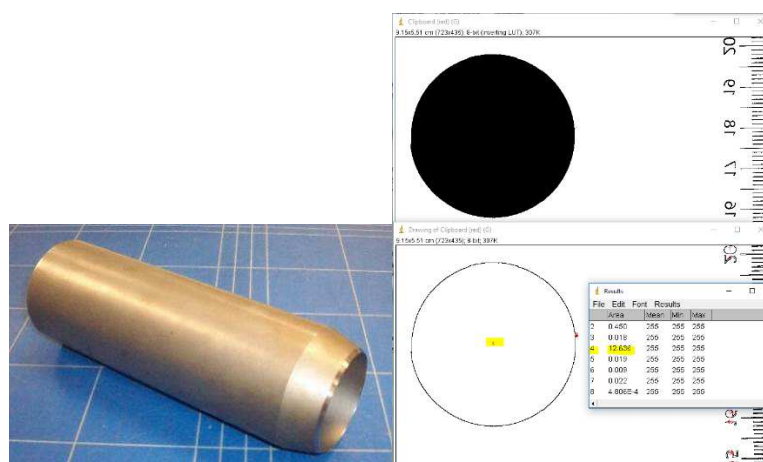


Figura 34. Sacabocados de 12 cm² e imagen del cálculo del área de medida.

Se pesó para conocer el gramaje de recubrimiento en el caso de que tuviera y, a continuación, se enmascaró a 4.941 cm² con máscaras de aluminio adhesivas. Y se midió su espesor.



Figura 35. Film con recubrimiento enmascarado tras todo el proceso de medida.

La velocidad de transmisión al oxígeno (OTR) se determinó tras equilibrar la muestra en un ambiente con unas condiciones de temperatura y HR determinadas. Se considera ambiente seco aquel en el que la HR se encuentra por debajo del 1% y ambiente con HR controlada aquel en el que la HR se encuentra comprendida entre 35-90 %. (En el caso de este proyecto 90%).

Se montó un film o lámina en cada celda del equipo, a presión atmosférica. Por una parte de la celda circula un gas portador para purgarla y por la otra parte circula gas de ensayo (O₂ con una pureza mínima del 99.95%). El oxígeno que atraviesa el film es recogido por el gas portador, que lo dirige hacia un sensor columbimétrico que produce una corriente eléctrica. Esta corriente es proporcional a la cantidad de oxígeno que fluye al detector por unidad de tiempo. Véase en la Figura 36

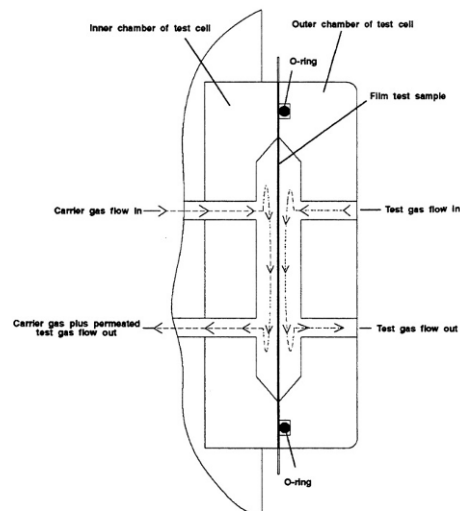


Figura 36. Esquema de una celda de medida de los equipos de permeabilidad utilizados.

Una vez enmascarado el film y montadas las dos réplicas se midieron a la vez por módulo (con el recubrimiento mirando hacia el gas portador). Se preparó el programa introduciendo en el mismo la referencia de la muestra, área de la máscara y espesor. Además, se introdujeron los parámetros de ensayo; 23 °C, 60 minutos de examen, 4 horas de acondicionamiento, re-Zero cada 4 ciclos y 100% de concentración de gas de ensayo en el caso de OTR.

Antes de arrancar el ensayo se rellenaron los depósitos de agua para la generación de humedad relativa tanto para OTR HR como para WVTR. Se dejó que estabilizaran las celdas al flujo adecuado 5 minutos antes de arrancar el ensayo. En el caso de WVTR las condiciones de ensayo fueron; 38°C, 60 min de examen, 1 hora de acondicionamiento, re-zero cada 4 ciclos, 90% HR, Flujo y calibrado a 10 sccm. El criterio de finalización de test fue que el valor de OTR o WVTR obtenido en el último ciclo de ensayo (n) con respecto al valor obtenido 3 ciclos antes no difirieron significativamente ni siguieron una tendencia significativa en ninguna dirección.

Tabla 8. Permeabilidades de diferentes films comerciales

Muestra	Espesor aprox (micras)	OTR media	PO2 media	WVTR media
Film OPP sin recubrimiento	30	1142,94	36255,72	4,489
Film PET sin recubrimiento	13	118,26	1418,28	36,659
Film comercial queso (BOPP/PVDC/PE)	64	2,10	134,46	3,407
Film comercial papas (BOPPmet)	42,5	24,31-	602,12-	3,27
Film bollería (PP/PVDC/LTS)	25	13,08	327,09	2,97
Film Bollería / Aluminio	37,5	15,91	596,31	0,47

Después de analizar los resultados de los materiales comerciales según la Tabla 8 se determina que la permeabilidad WVTR en PET deberá estar en el rango de 6-8 g/m²/día y en BOPP: 3 g/m²/día; mientras que la permeabilidad al oxígeno (OTR) deberá ser menor a 2.00 cc/m². Por otro lado, los aspectos a mejorar con los nuevos recubrimientos barrera se centrarán en dos puntos principalmente:

- A. Mejora de las Propiedades Barrera en un 50%. Se pretende disminuir la permeabilidad al oxígeno y vapor de agua un 50% respecto del valor del film polimérico (BOPP y PET).
- B. Mejora del impacto ambiental de los nuevos recubrimientos.

Se combinarán combinar silicatos laminares y grafeno para conseguir films de nanocomposites poliméricos mejorados que permitan prolongar la vida útil de los alimentos envasados utilizando materiales más fáciles de procesar y más sostenibles, evitando el uso de éstos sistemas multicapa. Por otro lado, los solventes utilizados en los recubrimientos protectores deberán ser escogidos desde un punto de vista medioambiental.

T2.4. Establecimiento de los requisitos a alcanzar con los nuevos recubrimientos

Participantes: ITC-AICE, ITENE, AIDIMME

Pavimentos cerámicos:

Para alcanzar una clasificación H6 las piezas cerámicas deben llevar un esmalte de protección de espesores comprendidos entre las 20 y las 50 μm . La ausencia de porosidad en todas las capas va a favorecer una mayor resistencia al desgaste por dos razones, porque el material no se va a manchar y porque la presencia de porosidad es un punto débil por donde puede progresar el desgaste. Dado que el brillo es una propiedad que se considera en este tipo de desgaste, los acabados brillantes van a presentar siempre una menor resistencia, por lo que se aconseja un acabado mate.

Suelos con diseño mediante impresión inkjet a partir de materiales derivados de la madera

En base a los resultados obtenidos en el estudio de las muestras comerciales de diferentes tipos estudiadas, de los dos grupos de productos que se están utilizando en la fabricación de suelos en el sector de madera y derivados, y del tercer grupo de muestras con acabado decorativo mediante impresión inkjet pero comercializadas para uso vertical con bajos requisitos técnicos, si bien el objetivo más ambicioso, que no se descarta, sería conseguir nuevos materiales con impresión inkjet con resistencias similares a las de los laminados sintéticos, teniendo en cuenta las resistencias de la tecnología inkjet aplicada a materiales derivados de la madera actualmente, conseguir que pasen de no clasificables a clasificables, será el primer objetivo, intentando aumentar al máximo las resistencias mecánicas, para conseguir clasificaciones altas. Viendo los resultados obtenidos en las muestras ensayadas, conseguir resistencias similares a las de la muestra M3, pero con mejores resistencias químicas, sería más que satisfactorio para aumentar la versatilidad de esta tecnología en el sector de la madera. Pero no hay que olvidar que el problema de base es que los procesos de acabado actuales con elevadas resistencias, por ejemplo el utilizado en la muestra M3, y que sirven para aplicación sobre madera no sirven para ser aplicados sobre diseños inkjet debido a la falta de transparencia que provoca la disminución de la definición del diseño, principalmente porque son procesos de acabado que llevan incorporados elevados porcentajes de alúmina para mejorar la resistencia a la abrasión o desgaste.

Objetivos que nos planteamos en base al estado del arte y a los resultados obtenidos:

- Objetivo 1: procesos de acabado clasificables, adecuados para diseños con impresión inkjet, mínimo, uso doméstico moderado.
- Objetivo 2: procesos de acabado para uso comercial moderado, adecuados para diseños con impresión inkjet.

Materiales de envase

Para establecer los requisitos a alcanzar con los nuevos recubrimientos barrera se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

- **Normativa** para materiales en contacto alimentario
- **Tipo de aplicación** del recubrimiento
- Valores de **permeabilidad a los gases**
- **Coste** de la nueva solución

Después de realizar el estudio de los aspectos a considerar determinamos que en el caso de los recubrimientos barrera para materiales de envase, se deberá cumplir, como requisito legal, la aprobación para contacto alimentario mediante los certificados FDA y EFSA. Por tanto, los polímeros y aditivos utilizados en la funcionalización de los nanorefuerzos deberán ser aptos para contacto alimentario.

En lo referente a la aplicación, el recubrimiento deberá ser imprimible y compatible con la laminación en envase alimentario. Por otro lado, se pretende que el recubrimiento disminuya la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua en un 50% con un coste dentro de los rangos según mercado de cada producto.

PT 3. Desarrollo de las matrices de los recubrimientos finales protectores

Responsable: ITC-AICE

Participantes: AIDIMME, ITENE

T3.1. Desarrollo de las matrices cerámicas

Participantes: ITC-AICE

Se ha trabajado en dos líneas, una de ellas en mejorar el empaquetamiento de la capa cruda y la otra en conocer la influencia del tipo de matriz en la resistencia al desgaste por tránsito peatonal del vidriado. A continuación, se indica un resumen del trabajo realizado hasta el momento.

Optimización del empaquetamiento de la capa cruda.

Se ha trabajado con una frita cerámica, teniendo como objetivo conseguir una distribución de tamaño de partícula inferior a las $3\mu\text{m}$, dado que es el mayor tamaño con el que se puede trabajar con inkjet sin problemas.

Se ha determinado la influencia del tamaño de los elementos de molienda sobre la distribución final. Se han hecho mezclas de frita molturada con distintas distribuciones para conseguir una distribución más amplia. Todos los ensayos realizados han dado lugar a distribuciones muy estrechas que tras la aplicación y cocción producían problemas de agrietamiento.

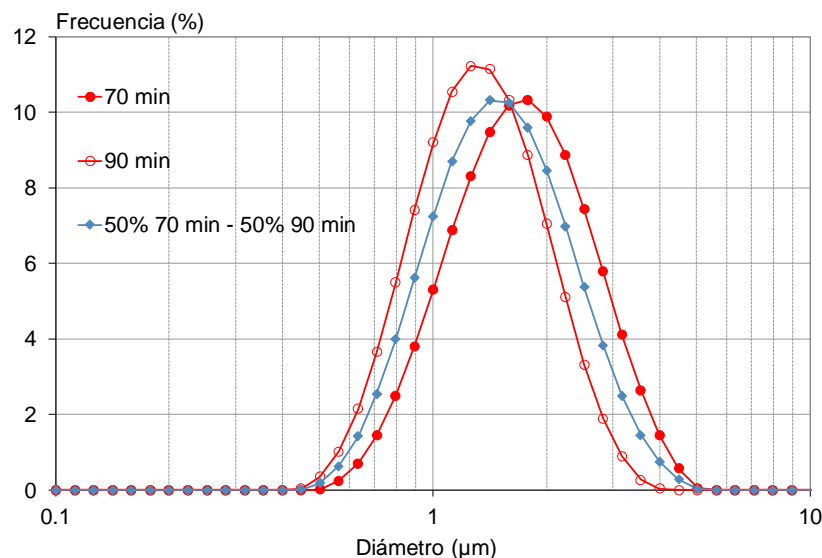


Figura 37. Distribución de tamaño de partícula.

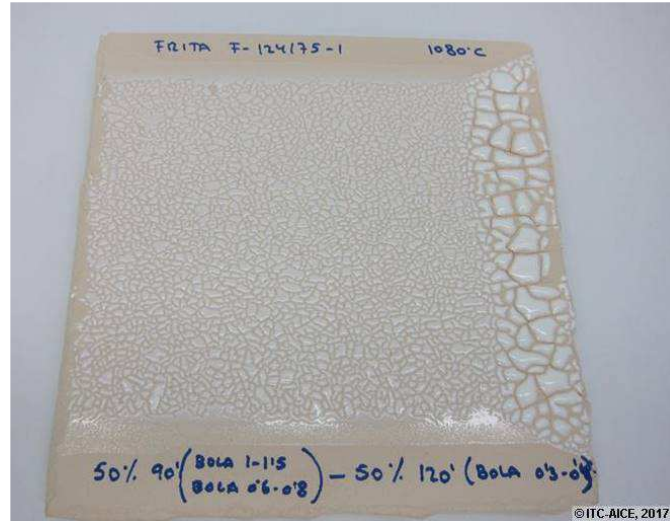
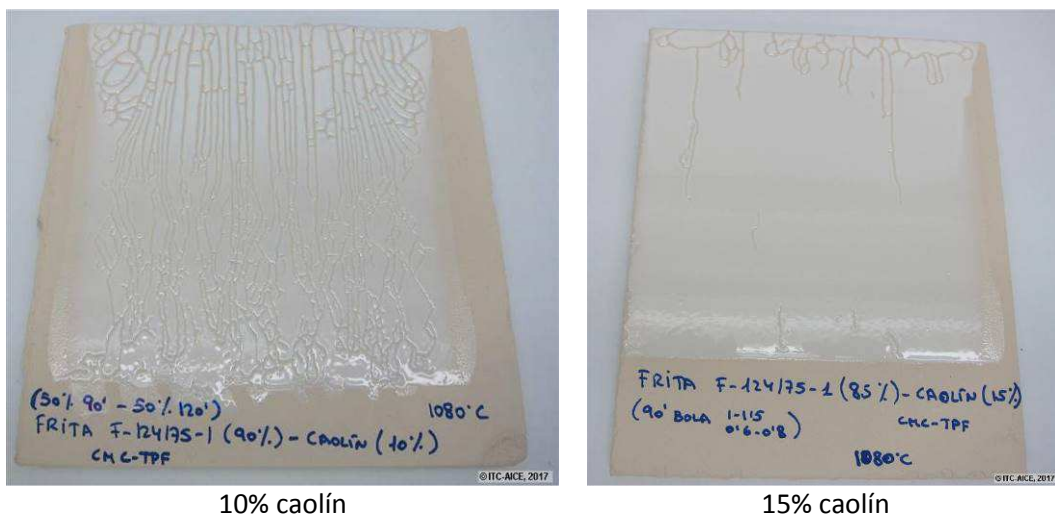


Figura 38. Ejemplo de aplicación realizada.

Se han realizado adiciones de caolín, fumed silica y óxido de cinc, no consiguiendo en ningún caso llegar a eliminar las grietas presentes en la capa continua de esmalte. Los mejores resultados se obtuvieron con la adición de caolín. Esta materia prima se caracteriza por presentar pequeño tamaño de partícula, conferir resistencia mecánica a la capa cruda debido a que mejora el empaquetamiento. No se consiguieron eliminar completamente las grietas con adiciones de caolín de hasta el 15% (fotografías adjuntas).



10% caolín

15% caolín

Figura 39. Ejemplo adiciones de caolín.

Influencia del tipo de matriz.

Se ha trabajado con distintos tipos de fritas que dan lugar a vidriados brillantes con y sin cristales en su seno, y vidriados mates, ensayándose distintas cantidades de fases cristalinas en su seno mediante el mezclado de fritas de diferente naturaleza.

Referencia	Resultado ensayo desgaste	Fotografía
Esmalte transparente brillante	Pérdida de brillo 125 rev	
Esmalte blanco brillante	Pérdida de brillo 250 rev	
Esmalte mate	> 10.000 rev	
Esmalte 75 mate- 25 Nefelina	> 10.000 rev	
Esmalte 50 mate- 50 nefelina	> 10.000 rev	

Se realizaron ensayos sobre productos pulidos. Los esmaltes pulidos habían sido preparados con materiales que daban lugar a vidriados con y sin cristales. El resultado fue el mismo para todos. Se producía una pérdida de brillo cuando se sometían a 125 rev. Independientemente del tipo de esmalte utilizado en su preparación.

T3.2. Desarrollo/selección de las matrices orgánicas para aplicación sobre madera

Participantes: AIDIMME

Esta tarea se inició en junio de esta anualidad, con la selección, contacto con proveedores y adquisición de materias primas, finalizará en abril de 2017. Inicialmente cuando se planteó este proyecto, se pensó en procesos finales con recubrimientos orgánicos en base acuosa con la finalidad de evita o minimizar la emisión de COV's, pero con la información obtenida en el PT1, se vio, que la transparencia del recubrimiento era fundamental, y que esta se podía conseguir más fácilmente con procesos en base disolvente que con productos en base agua, para no renunciar al objetivo de un proceso sostenible, pero tener más garantías de éxito en la consecución de resultados en este proyecto, se decidió incorporar matrices orgánicas de altos sólidos y de curado UV con las que se garantiza la baja emisión de COV's en un orden similar a las de los productos en base agua, que siempre llevan coalescentes.

Las matrices orgánicas se han caracterizado mediante espectroscopia FT-IR y calorimetría DSC o foto-DSC según el caso y se determina su contenido en sólidos, y su viscosidad, como propiedades características pero también de control de producto, y el contenido en cenizas para determinar el porcentaje de cargas de relleno. Por otra parte, y sobre muestras aplicadas inicialmente se mide el brillo, se valora la transparencia, la resistencia a choques térmicos, y si los parámetros anteriores son adecuados entonces se evalúa la variación de brillo como consecuencia del frote en seco, y todo ello para en etapas posteriores, estudiar la influencia de la adición de las diferentes cargas. Los resultados se presentarán en el entregable 3.1. en la próxima anualidad.

Resumen de resultados obtenidos:

Tabla 9. Resumen de algunos de los resultados obtenidos en la caracterización de matrices orgánicas.

	Viscosidad (s)	Contenido en sólidos	Contenido en cenizas	Contenido en cenizas
PO_F	85	43	14,86	12,14
PO_A	63	36	8,94	6,82
P1_F	1560-1600	99,5	10,99	10,79
P1_A	540-580	100	13,81	13,38
P2_F	600-660	100	0,05	0,03
P2_A	360-380	99,5	16,40	15,81

Los espectros FT-IR nos sirven para caracterizar las matrices y los análisis mediante calorimetría diferencial de barrido, como caracterización inicial, y en la tarea 4.2, para ver si la adición de cargas modifica algunas de las propiedades del producto base. A continuación a modo de ejemplo se da el espectro FT-IR comparativo de los productos P2_F y P2_A, muestra seca, que nos indica que tienen la misma naturaleza química, pero difieren ligeramente en la zona de la huella dactilar, lo que indica propiedades diferentes.

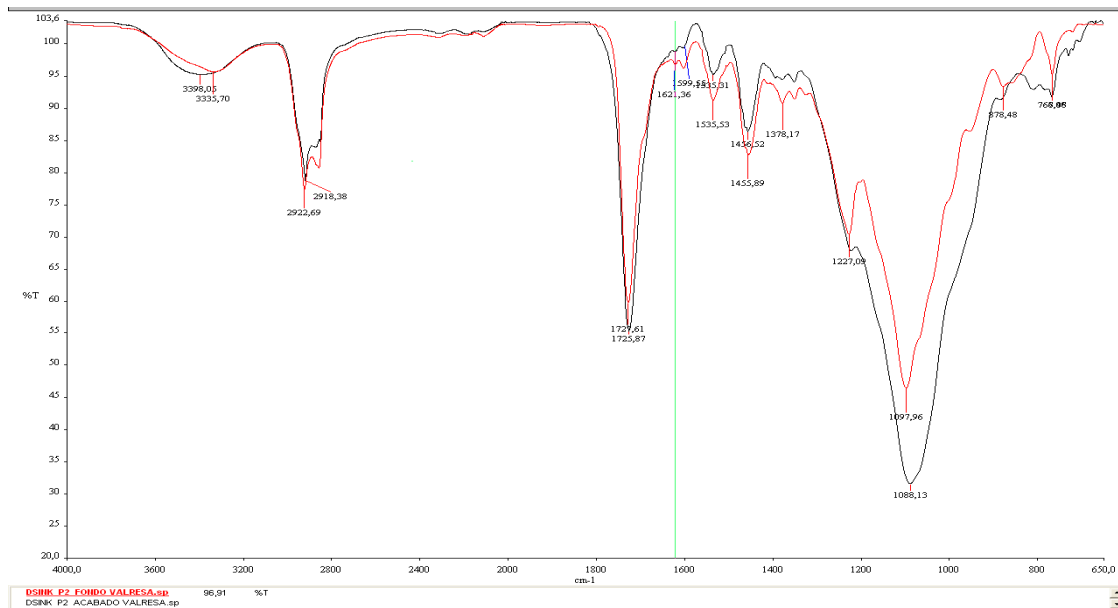


Figura 40. FT-IR comparativo de las matrices P2_F y P2_A

En base a los resultados previos obtenidos, en esta tarea y en la tarea 4.3 relacionada con la determinación del intervalo óptimo de cargas se han descartado las matrices orgánicas en base acuosa inicialmente seleccionadas pero se continúa trabajando con las de altos sólidos de curado UV. Por otra parte, y teniendo en cuenta la información recopilada en el paquete de trabajo 1 relacionada con la tecnología y materias primas de protección con recubrimientos orgánicos, se van a probar nuevas bases orgánicas de altos sólidos, que pensamos son las que pueden dar resultados más altos de resistencia al desgaste.

T3.3. Desarrollo/selección de matrices orgánicas para aplicación sobre films poliméricos

Participantes: ITENE

El desarrollo de matrices orgánicas para aplicación sobre films poliméricos se basará en la realización de diferentes mezclas con los polímeros y disolventes que aparecen en la Tabla 10 y que fueron seleccionados en el PT1.

Tabla 10. Disolventes y polímeros utilizados en el desarrollo de los nuevos recubrimientos barrera

DISOLVENTE	POLÍMERO
Agua	E1
Etanol	P1
Acetonitrilo	MXD6
Isopropanol	PMMA

Para ello, previamente se estudiaron diferentes tipos de matrices tipo E1 con diferentes porcentajes de etileno, así como mezclas de E1/P1 de distinto contenido en sólidos totales (4-13%). Dado que por bibliografía se conoce que esta composición presenta buena barrera al oxígeno, pero no en condiciones de alta humedad relativa (ej. 90%) así como una débil barrera al agua, se pretende mejorar dichas limitaciones añadiendo un tercer componente que confiera mayor carácter hidrofóbico y/o mejora compatibilización de los componentes en la composición.



Figura 41. Obtención de matrices orgánicas como base de recubrimiento

Para preparar el recubrimiento base en primer lugar se mezclaron las matrices poliméricas el E1 y P1 con el disolvente requerido y se mantuvo en agitación a diferentes temperaturas para alcanzar la disolución de ambos polímeros. Se necesitaron distintos tiempos de mezclado y condiciones de temperatura para obtener una óptima disolución de la granza de cada polímero en los disolventes. En la Tabla 11 se muestran las condiciones de mezclado empleadas y finalmente las que se han seleccionado como óptimas (2h, 90°C, agitación magnética).

Tabla 11. Condiciones de mezclado de matrices poliméricas

Tiempo	Temperatura	Agitación
0,5 h	25°C	Magnética
1 h	70°C	Magnética
1 h	90°C	Magnética
1,5 h	90°C	Magnética
2 h	90°C	Magnética

La metodología estudiada para cada una de las formulaciones planteadas ha sido por un lado caracterizar la mezcla en cuanto a viscosidad (copa Ford nº4) y estabilidad (con la colaboración del IATA) y por otro, la aplicación de la misma por recubrimiento sobre sustratos de PET y OPP para evaluar su funcionalidad. En concreto, se ha utilizado un sistema automático aplicador de varillas de 10 µm . Elcometer 4340, según podemos observar en la Figura 42.



Figura 42. Equipo Elcometer 4340

Se aplicó el recubrimiento sin temperatura y sin vacío en el equipo a la máxima velocidad del equipo (11). La disolución se mantuvo siempre en agitación.

Cuando el recubrimiento fue sobre el sustrato de OPP se le aplicó un tratamiento corona (3 pasadas para alcanzar la tensión superficial de 41 dyn) mientras que en el PET aplicamos el recubrimiento siempre sobre la cara interna.

El secado se realizó a temperatura ambiente durante 1 hora, excepto las disoluciones que solo llevaban la matriz E1 que necesitaron para un buen acabado secarse la sobre placa a 60 grados durante 2 minutos. Una vez secos los recubrimientos se guardaron en bolsas selladas de aluminio.

Con los recubrimientos obtenidos, se ha estudiado gramaje, adhesión y permeabilidad (OTR 0%HR y WVTR 90%HR) con el fin de comparar los resultados respectivamente, con los requisitos de impresión flexografía identificados en el PT1 y con las propiedades barrera de los sustratos PET y OPP sin recubrimiento.

A continuación, se muestra el estado de los resultados obtenidos al respecto con las matrices poliméricas estudiadas.

Componentes	Ref	%(p/p) sólidos total	Polímero 1	%(p/p) Polímero 1	Polímero 2	%(p/p) Polímero 2	Viscosidad - copa Ford nº4 (seg)	SUSTRATO	Adhesión	Gramaje g/m2	OTR 0%HR	WVTR 90%HR
Sustrato solo	OPP	-	-	-	-	-	-	OPP	-	-	1142,94	
Sustrato solo	PET	-	-	-	-	-	-	PET	-	-	118,256	
E1	D1	13,00	E-29	13,00	-	-	28,23	PET	no	4,000	0,25	En curso
E1	D1	13,00	E-29	13,00	-	-		OPP	sí	4,171	2,71	En curso
E1	D2	13,00	E-44	13,00	-	-	23,34	PET	no	3,400	40,00	En curso
E1	D2	13,00	E-44	13,00	-	-		OPP	sí	3,233	45,42	En curso
E1	D32	13,00	E-25	13,00	-	-	23,63	PET	no	5,100	0,58	En curso
E1-P1	D26	10,00	E-29	7,50	P-98	2,500	23,91	PET	no	0,371	En curso	En curso
E1-P1	D16	5,00	E-29	3,85	P-98	1,154	14,36	PET	no	0,149	En curso	En curso
E1-P1	D18	5,00	E-25	3,85	P-98	1,154	12,57	PET	no	0,514	En curso	En curso
E1-P1	D30	10	E-25	7,5	M 4-98	2,5	15,16	PET	no	1,244	En curso	En curso
E1-P1	D33	4	AQ 4104	3,4	ML 4-98	0,6	20,34	PET	no	3,119	En curso	En curso

Una vez completadas las pruebas en curso, se estudiará la necesidad de incorporar a la formulación de recubrimiento un tercer compuesto que permita una mejora de barrera al agua al conferir mayor hidrofobicidad. Esta necesidad ya se pronostica dado que matrices poliméricas de buena barrera al oxígeno como se están estudiando en la presente anualidad son susceptibles al agua y por tanto pierden así prestaciones. Para ello, se han seleccionado como posibles promotores de hidrofobicidad compuestos como poliamida, polimetacrilato de metilo y dispersiones de copolímeros de etileno.

Así, en el marco del PT3, las pruebas de solubilidad, acabado de recubrimiento, así como permeabilidad se encuentran en curso y estarán en línea con la incorporación de las cargas funcionales de arcillas y grafeno para obtener el recubrimiento barrera con las prestaciones objetivo, tareas que se desarrollarán en la próxima anualidad del proyecto.

PT4. Desarrollo de las cargas y aditivos inorgánicos para los recubrimientos finales protectores

Responsable: ITENE

Participantes: ITC-AICE, AIDIMME

T4.1. Selección de las cargas y obtención de partículas inorgánicas para la mejora de la resistencia al desgaste en cerámica y madera

Participantes: ITC-AICE, AIDIMME

Pavimentos cerámicos

Se han seleccionado diferentes tipos de cargas, las cuales se han introducido en una composición de un recubrimiento cerámico estándar de pavimento cerámico.

Las cargas seleccionadas fueron:

- Dos muestras de diferente superficie específica de alúmina ($d_{50}= 0,5\mu\text{m}$)
- Silicato de circonio ($d_{50}= 0,5\mu\text{m}$)
- Zirconia estabilizada con Ytria
- Cuarzo ($d_{90}=4 \mu\text{m}$)
- Óxido de cinc nanométrico (suministrado por ITENE)
- Óxido de silicio nanométrico (suministrado por ITENE)
- Óxido de titanio nanométrico (suministrado por ITENE)

En el caso de los materiales cerámicos se seleccionó un esmalte del tipo de los utilizados habitualmente en la fabricación de pavimento y se les adicionó un 3% de las cargas consideradas.

Los resultados pusieron de manifiesto que el esmalte seleccionado presentaba una elevada resistencia al desgaste y que las cargas no conseguían modificarla. Debido a ello se procedió a introducir dichas cargas en un esmalte tipo transparente brillante.



Figura 43. Esmalte de pavimento tomado como referencia tras el desgaste

El esmalte estaba compuesto por una fritada mate, nefelina y caolín, por lo que se pone de manifiesto que para la obtención de esmalte resistentes al desgaste no es necesario el uso de cargas, es suficiente con esmaltes mates obtenidos por desvitrificación de fases cristalinas.

Suelos de madera y derivados

En esta tarea, inicialmente, se buscaron dispersiones de Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 , para las pruebas iniciales de mezcla de la tarea 4.2., básicamente para ver si la adición de cargas modificaba el comportamiento de las matrices orgánicas base, mientras se iban seleccionando las cargas para mejorar las resistencias al desgaste. Por otra parte, ITC e ITENE nos proporcionaron las cargas que utilizaríamos en la tarea 4.2 para preparar formulaciones con cargas de distinta dureza y que presentaran un tamaño de partícula adecuado a los cabezales existentes en el mercado, incluyendo materiales de tamaño nanométrico. Las cargas seleccionadas, como estaba inicialmente previsto han sido partículas de cuarzo, alúmina, silicato de circonio y circona estabilizada, debido a que con ellas se cubre un rango amplio de durezas, y como cargas de tamaño nanométrico de momento se ha trabajado con nanoarcillas modificadas, intercambio catiónico con modificación de HDTA con base etanol agua.



Figura 44 Extracto seco de las dispersiones seleccionadas inicialmente para pruebas de cambio de aspecto de las matrices orgánicas.



Circona TZ-3Y5



Silicato de circonio



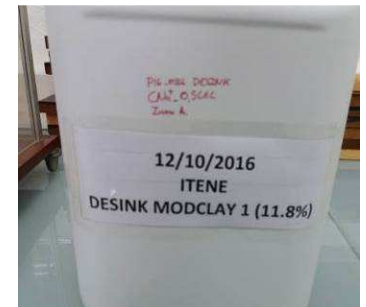
Alúmina reactiva



Alúmina calcinada



Cuarzo



Nanoarcillas modificadas

Figura 45. Cargas seleccionadas para aumentar la resistencia al desgaste

Se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo de sobremesa de AIDIMME, que sirve para caracterizaciones básicas iniciales, y se han intentado caracterizar mediante FT-IR pero estos últimos resultados no se han considerado apropiados. A continuación se muestra una secuencia de imágenes SEM a modo de ejemplo.

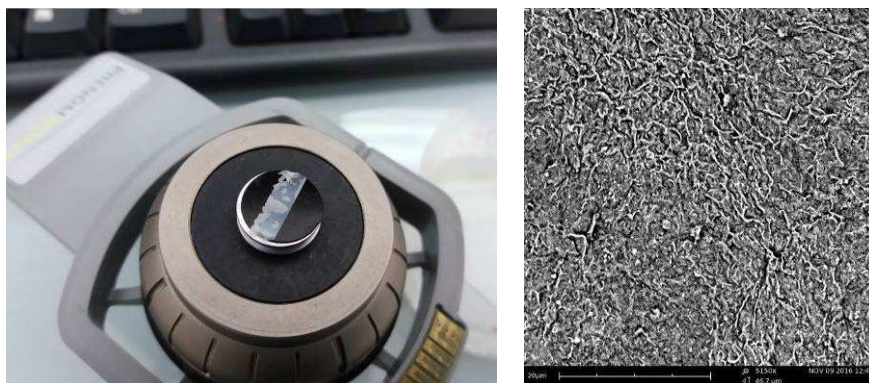
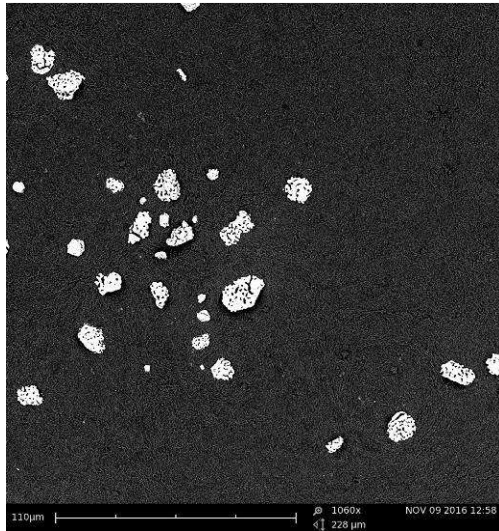
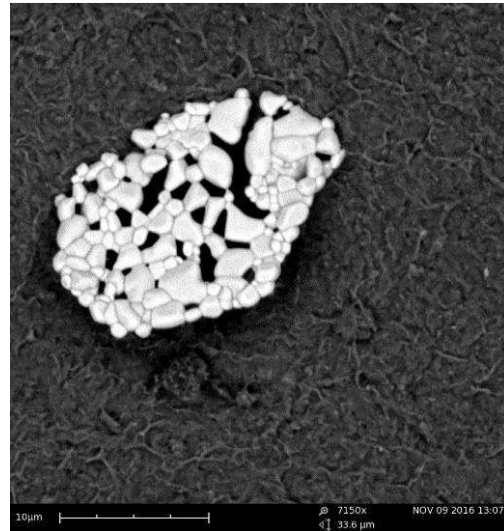


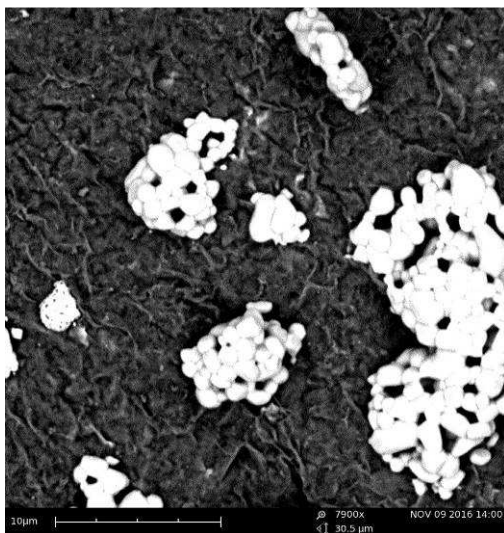
Figura 46. Izquierda. Muestra de película de la dispersión de nanoarcillas tras evaporación del disolvente en el portaprobetas especial para SEM. Derecha, SEM nanoarcillas modificadas_5150x. Zona sin aglomerados visibles.



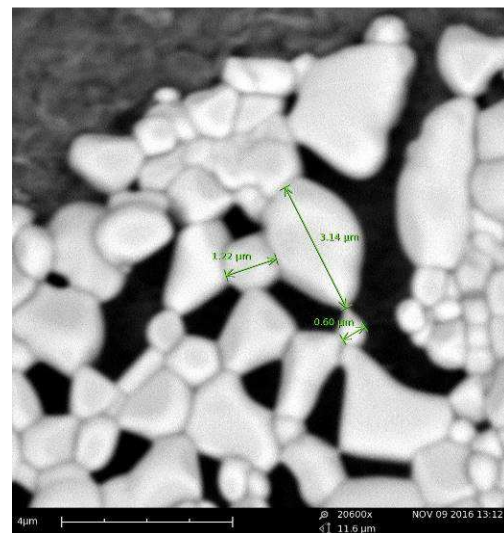
SEM_nanoarcillas modificadas 1060x



SEM_nanoarcillas modificadas 7150x



SEM_nanoarcillas modificadas 7900x



SEM_nanoarcillas modificadas 20600x

Figura 47. Caracterización de nanoarcillas mediante microscopia SEM con equipo de sobremesa.

T4.2. Funcionalización de nanoarcillas para la mejora de las propiedades barrera de los polímeros seleccionados

Participantes: ITENE

La buena dispersión de las láminas de arcilla seleccionadas en el PT1 en matrices hidrofóbicas, se logra mediante la funcionalización de la superficie polar del silicato con compuestos hidrofóbicos, típicamente sales de amonio cuaternarias conteniendo largas cadenas alifáticas como se ha mencionado en el PT1.

Se han utilizado nanoarcillas con capacidad de intercambio catiónico (CEC) diferente. CEC es la cantidad de iones de carga positiva (cationes) que puede admitir un mineral de arcilla o un material similar en su superficie de carga negativa, expresada como mili-ion equivalente por 100 g, o más comúnmente como miliequivalente (meq) por 100 g.

Durante esta primera anualidad nos hemos centrado en la funcionalización de las arcillas por intercambio catiónico utilizando como modificador una sal de amonio cuaternario HD01. La silanización se realizará por tanto en la segunda anualidad del proyecto. En la Figura 48 se muestra un esquema de los dos tipos de funcionalización objeto de estudio.

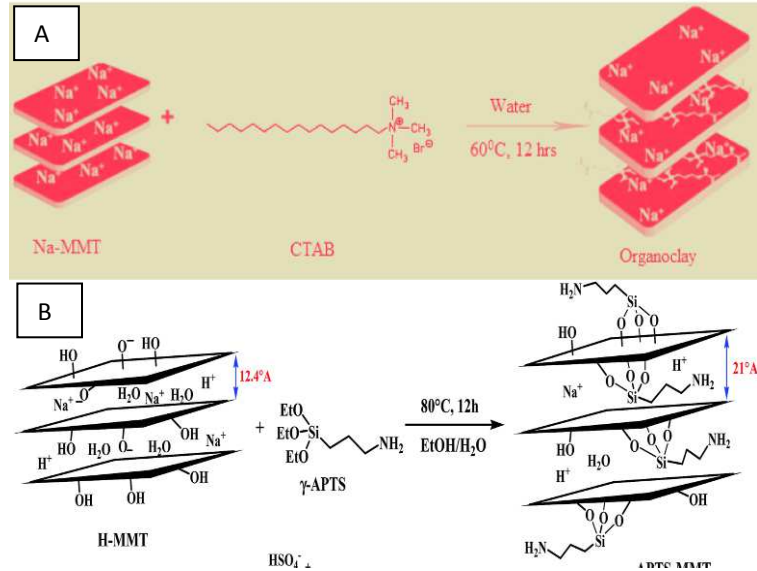


Figura 48. Funcionalización por intercambio iónico (A) y por silanización (B)

Con el objetivo de encontrar la modificación más adecuada que permita una deslaminación eficiente de los paquetes de cada arcilla se utilizó el HD01 como modificador a diferentes concentraciones (0,25 CEC, 0,5 CEC, 0,75 CEC y 1 CEC).

El proceso de funcionalización se realizó dispersando las arcillas en la mezcla reactiva y dejando en agitación a 70°C durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo se dejó atemperar y se embotelló para ser almacenada hasta el momento de su uso.

Las funcionalizaciones realizadas se comprobaron mediante análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis por TGA se realizó en una termobalanza Q5000IR de TA Instruments bajo flujo de nitrógeno desde 30 a 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Se analizaron las diferentes arcillas y sus modificaciones con el agente HD01.

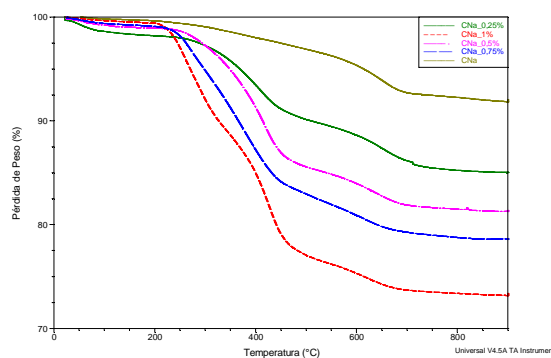


Figura 49. TGA de la arcilla CNa modificada con distintos porcentajes de HD01

El TGA mide los cambios en el material en función de la temperatura (o tiempo) bajo una atmósfera controlada. Su principal uso incluye la medida de la estabilidad térmica y composición de los materiales. En la Figura 49 podemos observar las curvas para la arcilla CNa modificada con diferentes porcentajes del modificador HD01. Vemos que hay una fuerte pérdida de peso a temperaturas superiores a 200°C, asociadas en principio a la pérdida del modificador. Lógicamente, la pérdida de peso aumenta con la cantidad de modificador utilizada en la preparación de cada muestra.

En la

Tabla 12 se resumen los porcentajes teóricos de modificador y los calculados a partir de los resultados del análisis por TGA. El porcentaje teórico del modificador corresponde a la cantidad de modificador HD01 utilizado en la síntesis mientras que el calculado es el obtenido a partir de la pérdida de peso de la curva de TGA desde 200 hasta 600°C.

Tabla 12. Cantidad de modificador introducida en la organoarcilla basada en Cloisite Na

Organoarcilla	% teórico de modificador	% calculado por TGA de modificador	Rendimiento (%)
CNa_0,25%	8,4	8,19	97,5
CNa_0,5%	16,9	11,51	68,10
CNa_0,75%	25,3	12,72	50,27
CNa_1%	33,7	18,15	53,86

A bajos porcentajes de modificador el valor teórico y el calculado son similares, lo que significa que la arcilla es capaz de intercambiar los cationes con los del modificador presente en la solución. Sin embargo, conforme el porcentaje aumenta, la diferencia entre ambos valores aumenta. Esto significa que no todos los cationes del HD01⁺ han sido intercambiados. Este hecho puede explicarse por el gran tamaño del catión comparado con el Na⁺. Cuando un catión HD01⁺ se intercambia en un sitio de la arcilla, el resto de la cadena alifática pueden bloquear varios sitios de intercambio de la arcilla debido a su gran tamaño y con ello reducir la capacidad de intercambio de la arcilla¹².

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro Bruker Spectra Tensor 27 en atmósfera de nitrógeno.

Los silicatos laminares modificados orgánicamente presentan la banda de vibración del modificador orgánico en cuestión sin causar ninguna distorsión en la estructura de la arcilla. En la Figura 50 podemos observar la banda en forma de hombro centrada en torno a 3400 cm⁻¹ debida a la banda de vibración de estiramiento de los enlaces –OH del agua adsorbida entre las capas de la montmorillonita. Las bandas a 3620 y 3698 cm⁻¹ se deben a la vibración de estiramiento de las bandas–OH para los enlaces Al-OH y Si-OH. En 2930 y 2850 cm⁻¹ aparecen dos bandas que no están presentes en el espectro de la arcilla no modificada (CNa) y son debidos al HD01. En 1487 cm⁻¹ aparecen las vibraciones características de los enlaces C-H del

¹² E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti and E. Manias, Polymer -Silicate Nanocomposites [Springer Berlin/Heidelberg, 1999](https://doi.org/10.1002/9781118471111.ch10).

cación (CH₃)₄N⁺ del modificador utilizado. A 1640 cm⁻¹ se encuentra la banda consecuencia de la vibración de deformación O-H debida al agua adsorbida en la arcilla. El pico característico a 1115 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento Si-OH fuera del plano, y el pico situado a 1035 cm⁻¹ se debe a la misma vibración pero dentro del plano. Por último, los picos en 915, 875 y 836 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de deformación AlAlOH, AlFeOH y AlMgOH respectivamente¹³⁻¹⁴. Las arcillas modificadas orgánicamente con el modificador HD01 presentan dos picos que aparecen sobre 3000 cm⁻¹ debidos a las vibraciones de los carbonos alifáticos debidos a las cadenas hidrocarbonadas presentes en el modificador orgánico incorporado a la arcilla.

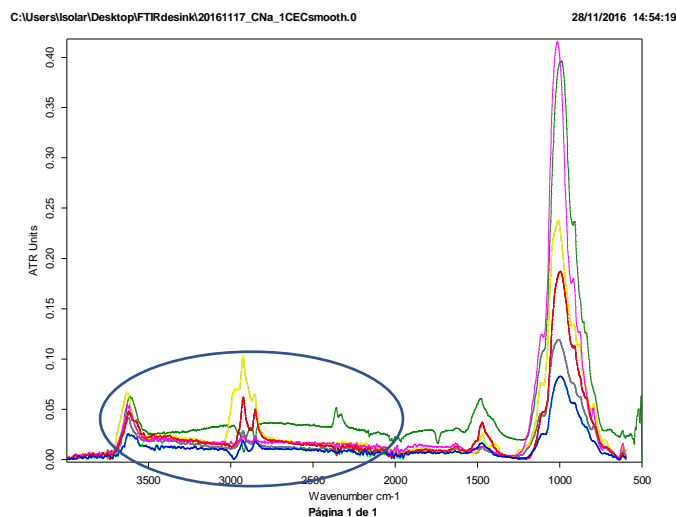


Figura 50. Espectros de infrarrojo para la arcilla CNa modificada con diferentes porcentajes de modificador HD01.

Difracción de Rayos X

Se utilizó un difractómetro D8 ADVANCE A25 de Bruker en las instalaciones de la Universidad de Valencia.

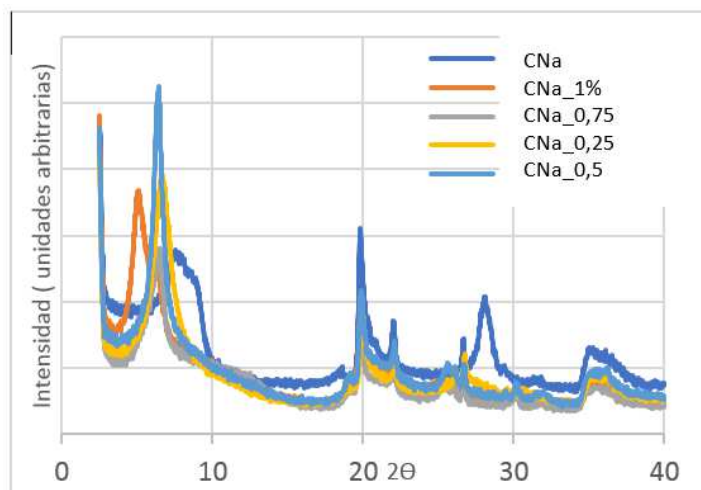


Figura 51. Difractogramas para los diferentes organoarcillas basadas en la CNa.

¹³ E.M.S. Azzam, S.M. Sayyah and A.S. Taha, Egyptian Journal of Petroleum (22) (2013) 493-499.

¹⁴ R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis, Chemistry of Materials 6 (7) (1994) 1017-1022

Mediante la Difracción de Rayos X (DRX) se determina la distancia interlamina de la estructura de la arcilla aplicando la ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Monitorizando la posición, forma e intensidad de las reflexiones basales en la distribución de las láminas de silicato, se estudia la estructura de los organosilicatos laminares (así como de su disposición espacial).

El análisis por difracción de rayos X nos muestra un desplazamiento en la posición de los planos [001] en montmorillonitas modificadas orgánicamente respecto de la MMT Na⁺. Este efecto es debido al aumento de la distancia basal de estos planos. El aumento es relativamente grande para el caso de algunas arcillas y confirma la intercalación de las moléculas orgánicas entre las láminas de silicato. La distancia basal de los silicatos laminares depende de la cantidad de modificados orgánico, véase Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros de difracción de rayos X para las arcillas modificadas basadas en N116

Arcilla	d(001) (Å)
N116	11,53
N116 _0,25%	12,91
N116 _0,5%	14,11
N116 _0,75%	17,11
N116 _1%	19,19

T4.3. Determinación del intervalo óptimo para su utilización como carga del recubrimiento

Participantes: ITENE, ITC-AICE, AIDIMME

Pavimentos cerámicos

En el caso de los materiales cerámicos, las cargas se han introducido en una composición de esmalte de pavimento en una proporción del 3% en peso en adición. Los resultados obtenidos no han sido concluyentes, dado que el esmalte seleccionado de partida presentaba una muy buena resistencia frente al desgaste por tránsito peatonal.

Suelos de madera y derivados

Dependiendo de la matriz, así como del sustrato y uso final, el intervalo óptimo de utilización puede ser diferente por lo que es necesario hacer pruebas con cada matriz y cada carga. Esta tarea se ha iniciado a finales de esta anualidad del proyecto y se desarrollará principalmente en la siguiente.

Inicialmente, se hicieron pruebas con una de las matrices orgánicas en base agua, añadiéndole dispersiones comerciales de Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂, en dos concentraciones diferentes para ver si la adición de cargas modificaba el comportamiento de las matrices orgánicas base, mientras se iban seleccionando las cargas para mejorar las resistencias al desgaste. Pero se vio que o disminuían considerablemente el brillo del producto base o provocaban la aparición de opacidad y velado.

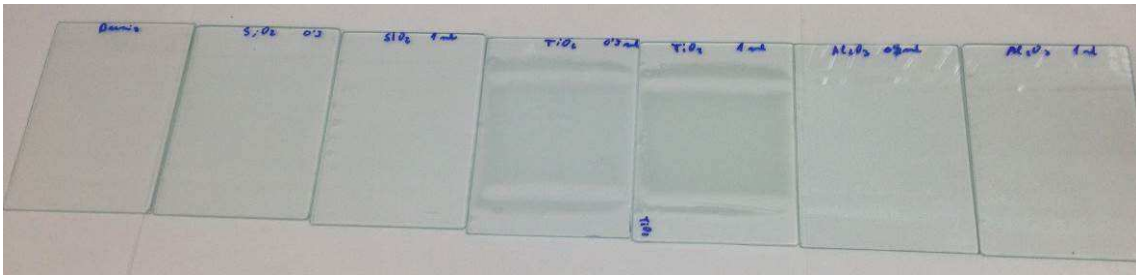


Figura 52. Ejemplo de aplicaciones realizadas para evaluar cambio de aspecto como consecuencia de la adición de cargas a la matriz PO_A.

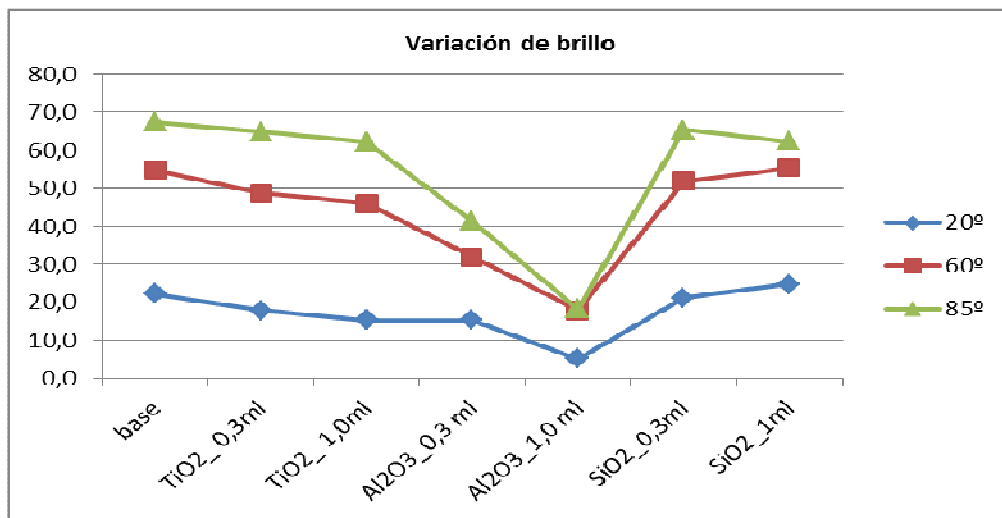


Figura 53. Disminución del brillo del producto base PO_A al aditarlo con las dispersiones de cargas iniciales.

Por otra parte, con las cargas seleccionadas por los tres centros para aumentar la resistencia al desgaste se están realizando pruebas para determinar el intervalo óptimo. Siendo las primeras propiedades que se evalúan, la compatibilidad química, la estabilidad y la variación de aspecto (brillo, transparencia, valoración de aspecto).

Se han iniciado las mezclas con un porcentaje de carga del 10% (excepto el grafito, con el que se trabajó al 5% debido a su baja densidad), y su incorporación mediante agitación mecánica durante 10 minutos al 50% de las revoluciones del equipo, excepto en el caso de las nanoarcillas modificadas, en el que se trabajó al 10% de las revoluciones, dado que esta carga ya viene predispersada. Tras la preparación de cada mezcla, se aplica una película de 150 micrómetros de espesor en húmedo mediante rodillo aplicador sobre probetas de vidrio, y se curan las muestras en túnel de curado UV (2 lámparas de Hg). A continuación se resumen los resultados obtenidos con la matriz P2_F.

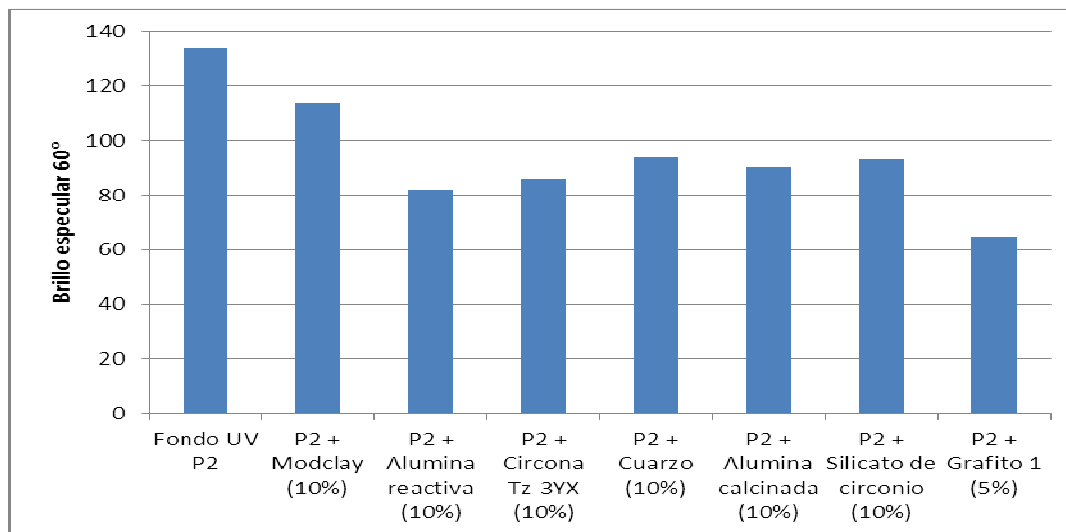


Figura 54. Disminución del brillo del producto base P2_F al aditarlo con las cargas seleccionadas.

Muestras	Observaciones tras valoración visual
P2F + nanoarcillas modificadas (10%)	Carga predispersada Ligera pérdida de transparencia
P2F + Alumina reactiva (10%)	Pérdida de transparencia importante Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado rugoso debido a la presencia de estas partículas en superficie
P2F + Circona Tz-3YX (10%)	Pérdida de transparencia muy severa, película prácticamente opaca de color blanco. Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado con cierta rugosidad debido a las partículas que no están bien dispersadas
P2F + Cuarzo (10%)	Correcta dispersión de la carga Pérdida de transparencia moderada
P2F + Alumina calcinada (10%)	Pérdida de transparencia muy importante Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado rugoso debido a la presencia de éstas partículas en superficie
P2F + Silicato de circonio (10%)	Pérdida de transparencia moderada Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado rugoso debido a la presencia de éstas partículas en superficie
P2F + Grafito 1 (5%)	Se observa en la película obtenida una distribución uniforme de partículas (muy finas) del grafeno en la superficie, lo que le confiere cierta microrugosidad Película opaca de un color negro intenso

En las siguientes imágenes se puede observar la apariencia de la película y la pérdida de transparencia que implica la adición de las cargas empleadas.

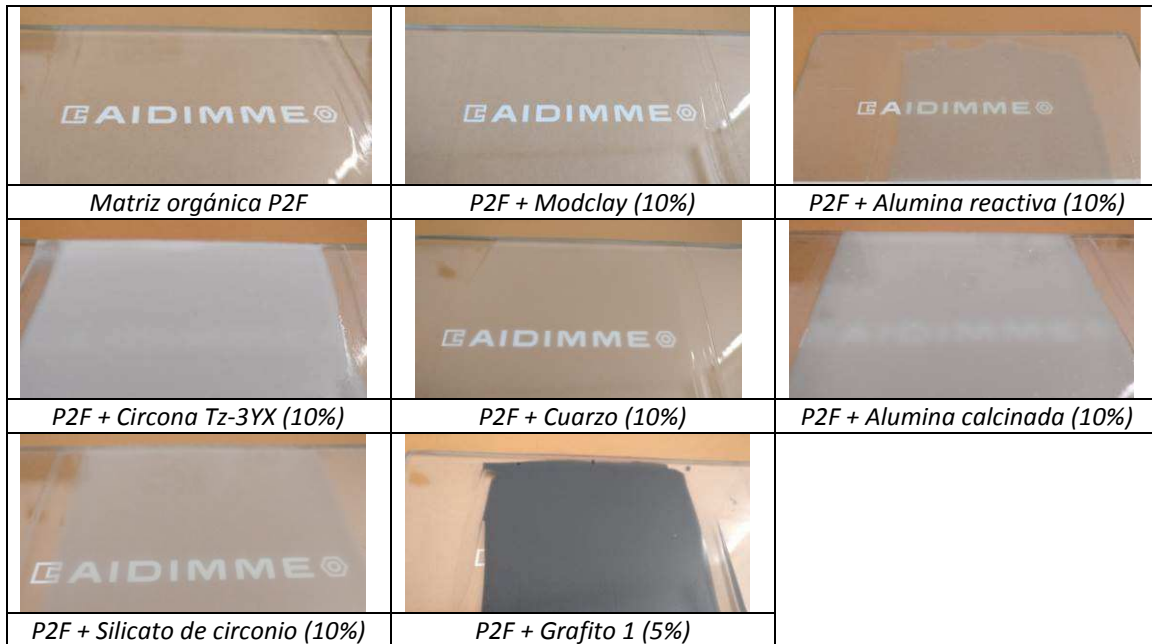


Figura 55. Películas de las mezclas una vez curadas.

Materiales para Envase

Para la determinación del intervalo óptimo de utilización como carga del recubrimiento, en primer lugar, se han realizado estudios de estabilidad de las formulaciones en el medio del recubrimiento. El término “estabilidad” tiene dos significados en el contexto de dispersiones coloidales. En la práctica, se utiliza para señalar que no hay separación de fases durante un periodo de tiempo. Si las partículas en una dispersión muestran una tendencia a sedimentar durante un periodo de almacenamiento, decimos que la dispersión es inestable. Sin embargo, en otro contexto, el término “estabilidad” se utiliza cuando las partículas no tienen tendencia a agregarse. La clave para entender el término “*estabilidad coloidal*” está en el par de potenciales existentes entre dos partículas.

Se utilizó un equipo LUMiFuge® donde a partir de la fuerza centrífuga que se produce durante la medición junto con la STEP-technology detectando la luz transmitida en la que el equipo se basa, se puede estudiar de forma acelerada la estabilidad de cada dispersión líquida.



Figura 56. Medida acelerada de la estabilidad de las dispersiones para recubrimientos barrera

Concretamente para cada formulación se han empleado entre 2-4 réplicas para realizar la medida y como ciclo estándar se empleó el que aparece Tabla 14 en con una duración total de 2h 15 min aproximadamente.

Tabla 14. Ciclos de medida de estabilidad LUMiFuge®

Ciclos	Perfiles	Intervalo entre perfiles (seg)	Velocidad (rpm)	Factor de luz	Temperatura (°C)
1	2	10	4000	1	25
2	255	30	4000	1	25

Para determinar los ciclos de medida estándar se realizaron ensayos a diferentes velocidades con las arcillas en el medio polimérico E1/P1 según podemos observar en la Figura 57

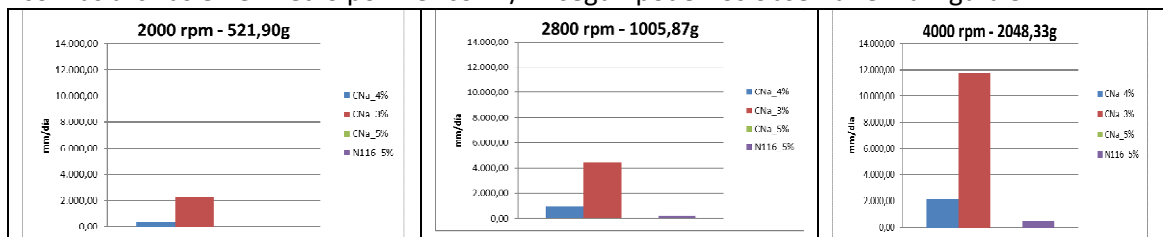


Figura 57. Ciclos de medida de estabilidad con LUMiFuge® a diferentes velocidades

Una vez concluye el ensayo, además del registro visual del resultado de las muestras mediante fotografía, se emplea el software específico del equipo, SEPView® 6 y en concreto el modo de análisis de Índice de Estabilidad. Véase Figura 58.

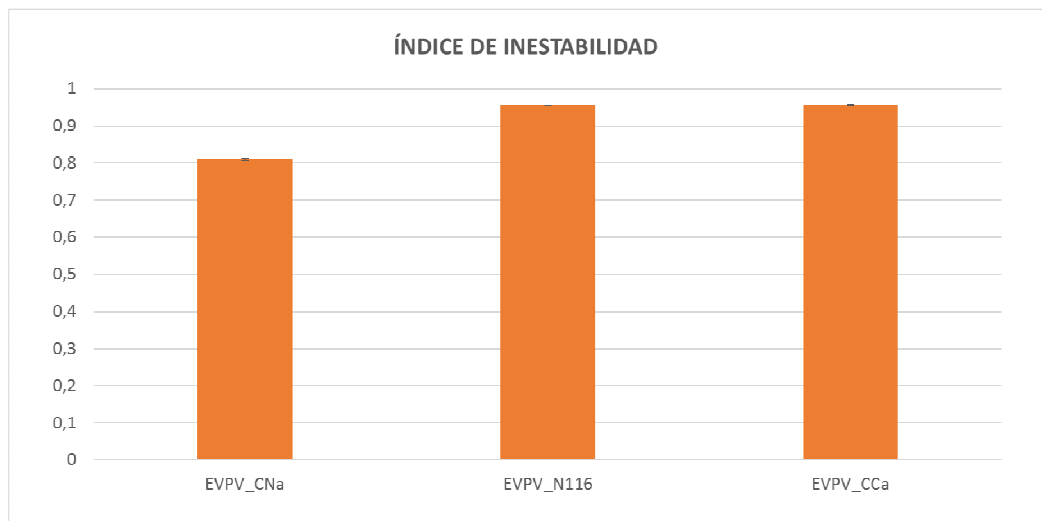


Figura 58. Índice de inestabilidad de las arcillas en el medio del recubrimiento.

Los índices de inestabilidad de las dispersiones de las diferentes arcillas modificadas con diferentes porcentajes del modificador HD01 en el medio del recubrimiento se determinaron

de forma acelerada por la técnica LUMiFuge® y en paralelo se dejaron las dispersiones en viales durante 1 semana para comparar ambos métodos. Véase Figura 59.



Figura 59. Evolución con el tiempo de la dispersión de la arcilla N_116 modificada orgánicamente en el medio del recubrimiento.

En la segunda anualidad del proyecto se seguirá trabajando en esta tarea con el objetivo de determinar el porcentaje, tipo de arcilla más adecuado para el recubrimiento barrera.

PT5. Preparación de grafeno para uso como aditivo en los distintos recubrimientos protectores

Responsable: ITENE

Participantes: ITC-AICE, AIDIMME

El objetivo de este paquete de trabajo es el desarrollo y caracterización de grafeno con las propiedades óptimas para ser usado como aditivo en los distintos recubrimientos

T5.1. Optimización de las condiciones de molienda del grafito

El objetivo de este paquete de trabajo es el desarrollo y caracterización de grafeno con las propiedades óptimas para ser usado como aditivo en los distintos recubrimientos

Se han utilizado dos tipos de grafito natural en forma de escamas:

- Grafito (7-10micras) de Alfa Aesar
- Grafito (50 micras) de Mersen




Se seleccionaron en forma de escamas ya según la bibliografía es la forma más sencilla de exfoliación¹⁵

Para optimizar las condiciones de molienda del grafito el primer paso ha sido desaglomerar el grafito en vía seca mediante diferentes molinos.

El ITC-AICE ha colaborado con ITENE en la molienda de grafito, mediante la realización de ensayos a escala de laboratorio con los diferentes equipos de que dispone el ITC-AICE (Tabla 15).

¹⁵ Leon et all. ACS Nano vol8, n1, 563-571 (2014)

Tabla 15. Equipos utilizados y los ensayos de molturación realizados hasta el momento.

Tipo de molino	Pruebas realizadas	Fotografía
Molino de discos vibratorio	<p>El molino de discos vibratorio HERZOG reduce el material por efecto de presión, choque y fricción. Se han realizado tres pruebas variándose el tiempo de molturación en cada una de ellas (80, 240, 360 segundos)</p>	
Molinos de bastidores	<p>En los molinos de bolas de bastidores la molturación se realiza mediante dos mecanismos; por impacto de las bolas con el material y por abrasión. Si la velocidad elegida es lenta predomina el mecanismo de abrasión. Se han realizado dos pruebas con distintos tiempos de molienda (17 y 72 horas).</p>	
Molinos planetarios de bolas	<p>La fuerza centrífuga extremadamente alta de estos molinos planetarios de bolas hace que se genere una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda. Se han realizado un total de seis pruebas modificándose carga de bolas, tiempo de molturación y velocidad de giro.</p>	

<p>Molienda en molino de mortero</p>	<p>El molino de mortero tritura, mezcla y pulveriza por presión y fricción. El material a ser molido es empujado por un rascador entre el mortero en movimiento y la mano. SE realizó una prueba con un tiempo de molturación de dos horas.</p>	
<p>Molienda en molino jet</p>	<p>La molturación en este tipo de molino se produce debido a la interacción de las partículas en el interior de un lecho de material fluidificado. Esto se consigue dirigiendo las tres toberas de aire comprimido hacia la cámara de molienda, acelerando así las partículas de material de forma que se producen colisiones entre ellas y por tanto su fractura. Se hicieron un total de cuatro pruebas variándose la velocidad de giro del álabe de clasificación y la cantidad de material en el lecho fluido.</p>	

T5.2. Optimización de las condiciones de exfoliación del grafito

En el proceso de optimización de la molienda se han llevado a cabo diferentes experimentos empleado dos grafitos diferentes en formato de escamas, diferentes tipos de molinos (bolas planetario, discos, bastidores, etc.) y diferentes condiciones (rpm, tiempo, etc.). Cabe destacar que se realizaron experimentos de molienda seca, es decir, sin ningún compuesto químico adicional (Métodos que contienen la "S") pero no resultaron muy satisfactorios, se decidió adicionar compuestos químicos, es decir, molienda húmeda (Métodos que contienen la "H"). En este caso concreto, el estudio se centró en la adición de melamina porque es un conocido agente que ayuda a la exfoliación del grafito.

T5.3. Caracterización del grafeno desarrollado

En AIDIMME se van analizando mediante FT-IR y SEM, caracterización básica, las muestras desarrolladas por ITC y ITENE. De momento los resultados obtenidos tanto por FT-IR como mediante SEM no son adecuados desde el punto de vista analítico debido a un proceso inadecuado de preparación previa de las muestras.

ITENE

Las muestras obtenidas después del proceso de molienda se caracterizaron con diferentes técnicas, con el fin de estudiar la influencia de las distintas variables en el mismo y si se obtuvo grafeno a partir de grafito. En primer lugar, se midió el tamaño de partícula de las muestras sin dispersar mediante el equipo Mastersizer. Después se emplearon diferentes microscopías para

estudiar la morfología (microscopía electrónica de barrido, SEM), tamaño y dominios cristalinos de las láminas grafiticas (microscopía electrónica de transmisión, TEM) y espesor de las láminas (microscopía de fuerza atómica, AFM). Finalmente, se caracterizaron mediante espectroscopía Raman para determinar si se ha obtenido grafeno de pocas láminas (< 5-10 láminas)¹⁶.

Determinación del tamaño de partícula con Mastersizer 3000.

A pesar de que esta técnica no permite medir tamaños de partícula muy pequeños (>500 nm⁻¹ micra) se puede ver si el tamaño de partícula del grafito original se ha modificado durante la molienda o si por el contrario las partículas se han agregado.

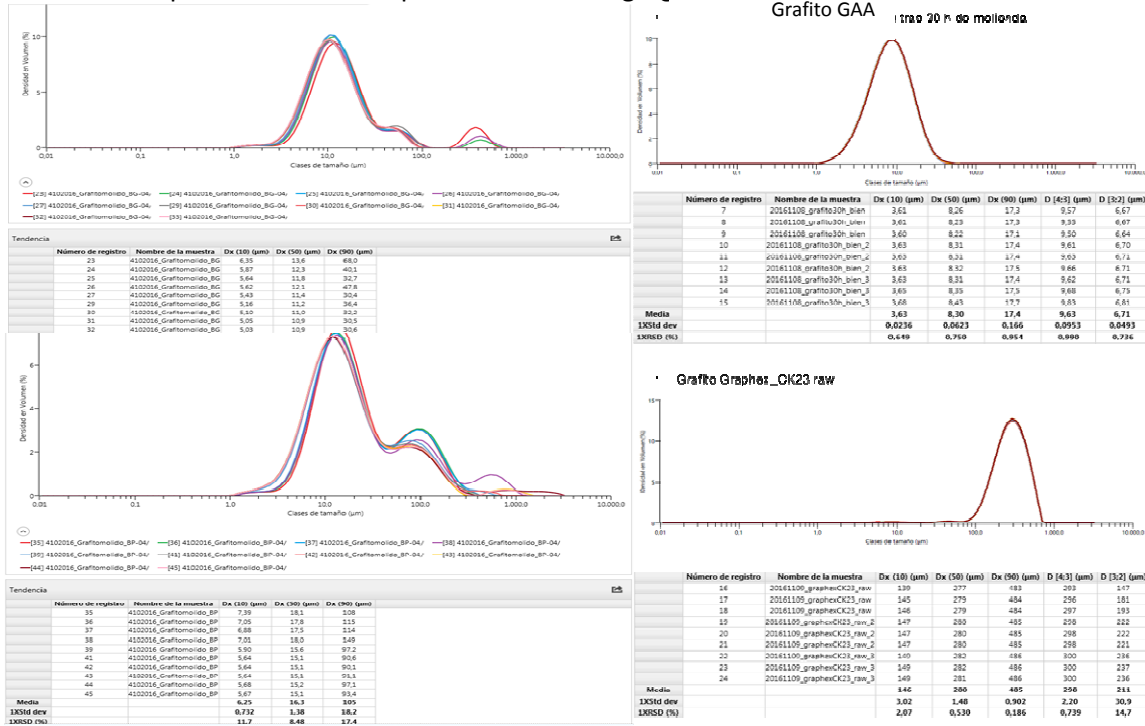


Figura 60. Medidas del tamaño de partícula del Mastersizer 3000.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Esta microscopía es la de menor resolución entre las electrónicas y se obtiene información de su morfología en 3D. En la Tabla 16 se resume las muestras analizadas en el microscopio SEM-FEG Hitachi S-4100 subcontratado a la Universidad de Valencia:

Tabla 16. Muestras analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Muestra	Grafito	Melamina/Grafito	Rpm	Tiempo (h)
GAA	Alfa Aesar (AA)	-	-	-
GAA300R30H	AA	-	300	30
GAAM100R1H	AA	3/1	100	1
GAAM300R3H	AA	3/1	300	3
GAAM300R1H	AA	3/1	300	1

El grafito original (GAA) (Figura 61) presenta la típica morfología laminar de este tipo de materiales, está formado por agregados de diferentes espesores y tamaños de láminas

¹⁶ Phys. Rev. Lett. 97, 187401 (2006)

gráficas. Las láminas presentan cortes rectos y cantos puntiagudos, además en general son bastante planas. Las láminas dentro de una misma partícula tienen un tamaño similar. El número de láminas en cada partícula es bastante elevado.

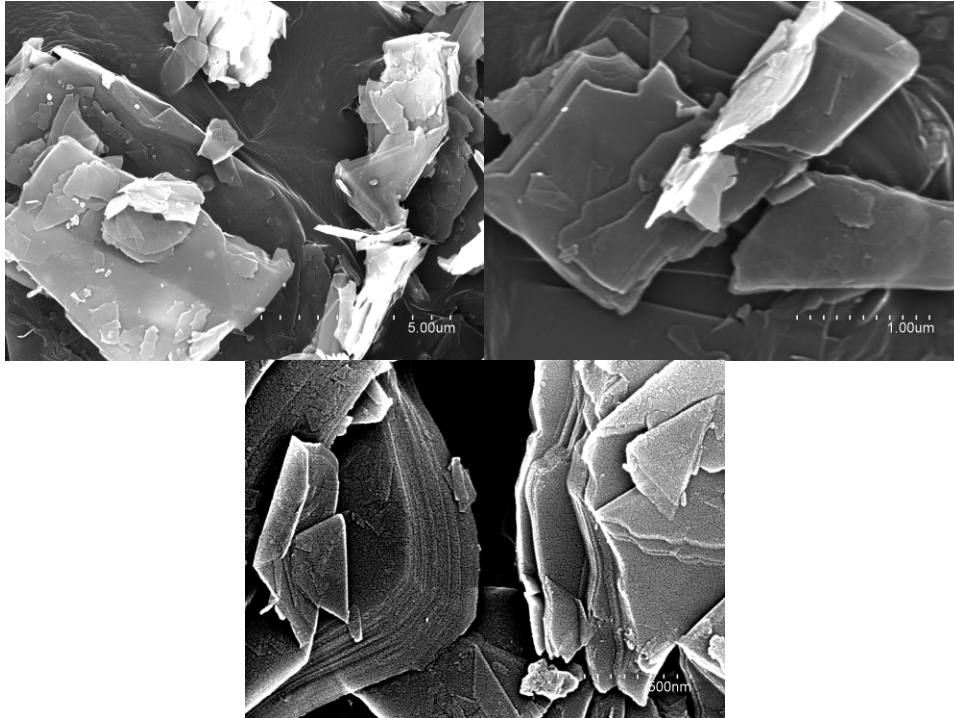


Figura 61. Imágenes de SEM de la muestra GAA.

La Muestra GAA300R30H después de la molienda de 30h (Figura 62) parece que las láminas tienen un tamaño menor y un aspecto más redondeado que en el grafito original (GAA). Los cortes de los bordes son menos limpios (rectos) y presentan más irregularidades. Existe una gran distribución de los tamaños de las láminas dentro de una misma partícula. Al parecer el proceso de molienda ha roto láminas y después se han agregado.

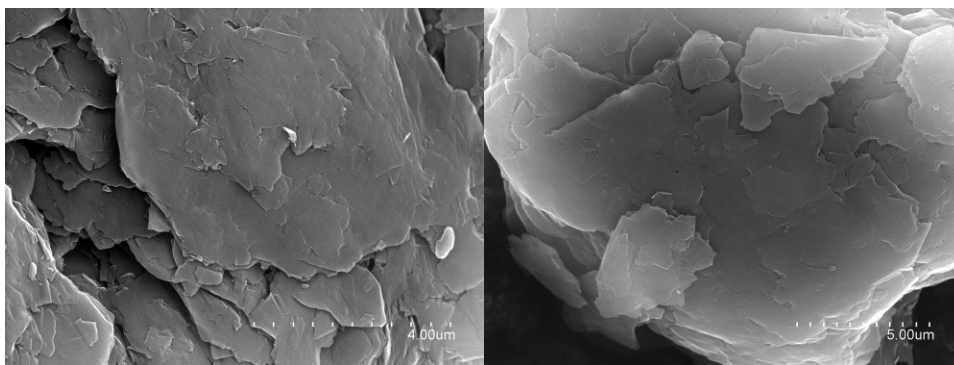


Figura 62. Imágenes de SEM de la muestra GAA300R30H.

En la muestra GAAM100R1H La molienda con melamina y a tiempos cortos (Figura 63) ha producido una reducción del tamaño de las láminas y cantos algo irregulares. La mayor diferencia con respecto al grafito original (GAA) reside en el menor número de láminas que forman los agregados. La melamina actúa como agente exfoliante y facilita la disgregación de las láminas.

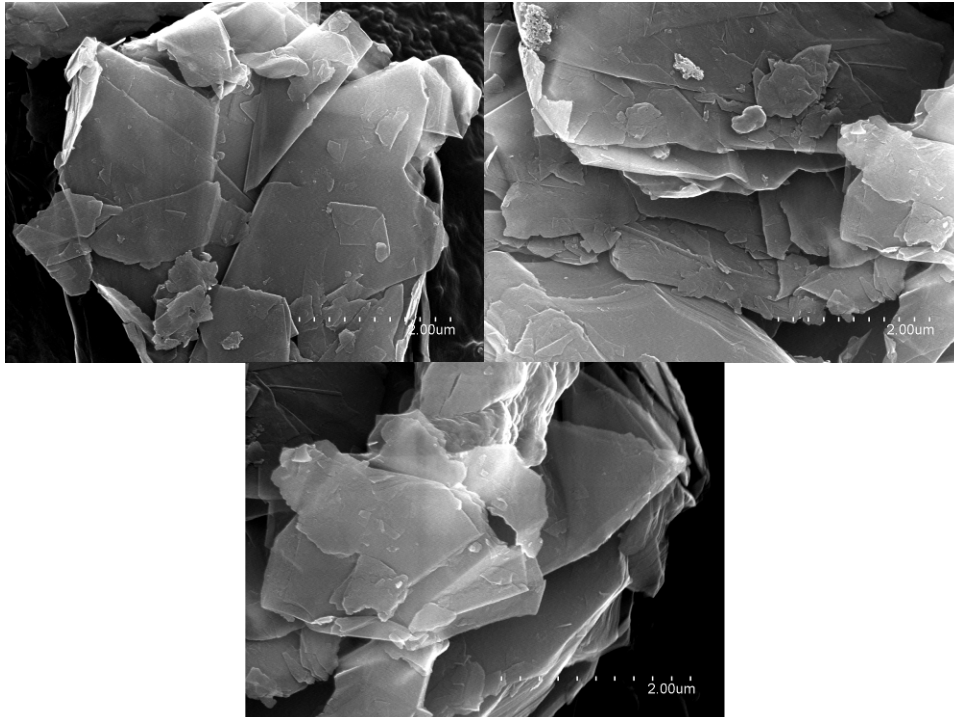


Figura 63. Imágenes de SEM de la muestra GAAM100R1H.

Para la muestra GAAM300R3H la molienda ha sido bastante agresiva y se observan zonas con láminas de tamaño muy pequeño (≈ 100 nm) que se han aglomerado (Figura 64).

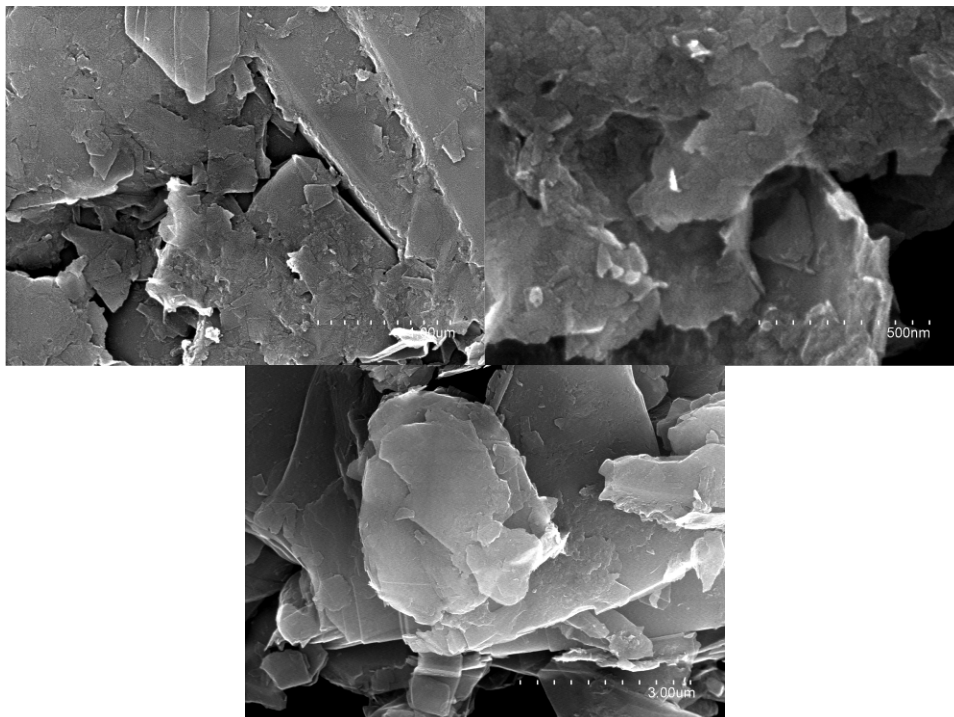


Figura 64. Imágenes de SEM de la muestra GAAM300R3H.

En el caso de la muestra GAAM300R1H (Figura 65) la molienda no ha sido tan agresiva como la anterior y se observan agregados de unas pocas láminas de gran tamaño. De nuevo, se observa que la melamina ha ayudado a la disgregación de las láminas.

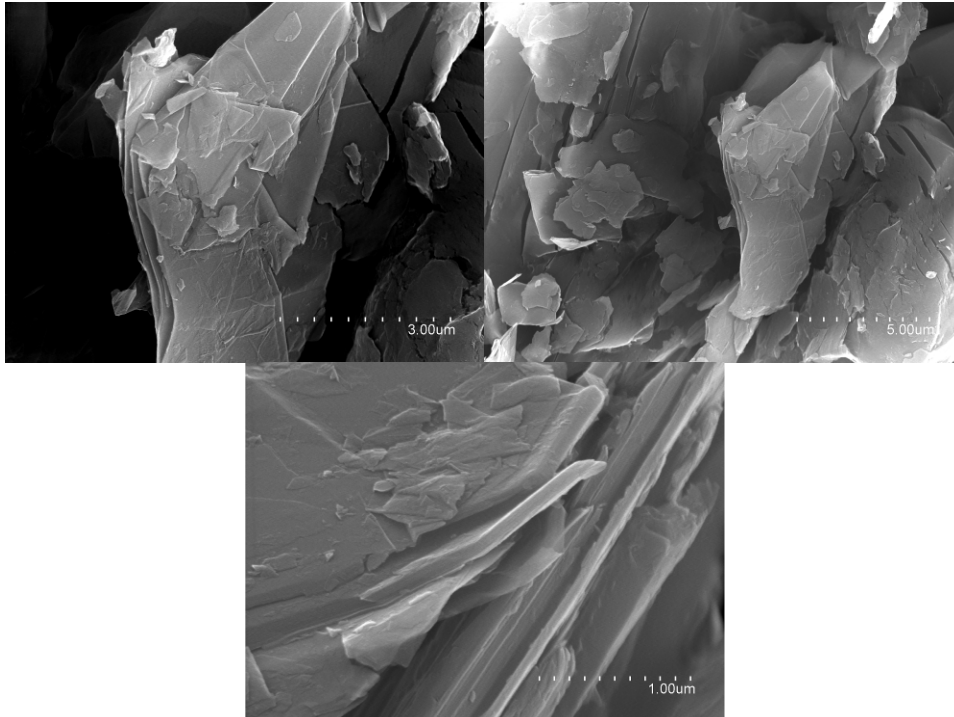


Figura 65. Imágenes de SEM de la muestra GAAM300R1H.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Esta microscopía posee mayor resolución que la anterior (SEM) y permite distinguir planos grafiticos y dominios cristalinos, sin embargo, sólo proporciona información en 2D. Las muestras se dispersaron en etanol, sin ayuda de ultrasonidos, antes del análisis.

En la siguiente tabla se resume las muestras analizadas en el microscopio TEM JEOL JEM1010 de la Universidad de Valencia:

Tabla 17. Muestras analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Muestra	Grafito	Melamina/Grafito	Rpm	Tiempo (h)
GAA	Alfa Aesar (AA)	-	-	-
GAA300R30H	AA	-	300	30
GAAM100R1H	AA	3/1	100	1
GAAM300R3H	AA	3/1	300	3

Las imágenes de TEM a alta resolución (HRTEM) para la muestra GAA (Figura 66) muestran que el grafito está formado por láminas grafiticas de gran cristalinidad. Existen, no obstante, regiones con pequeños dominios cristalinos.

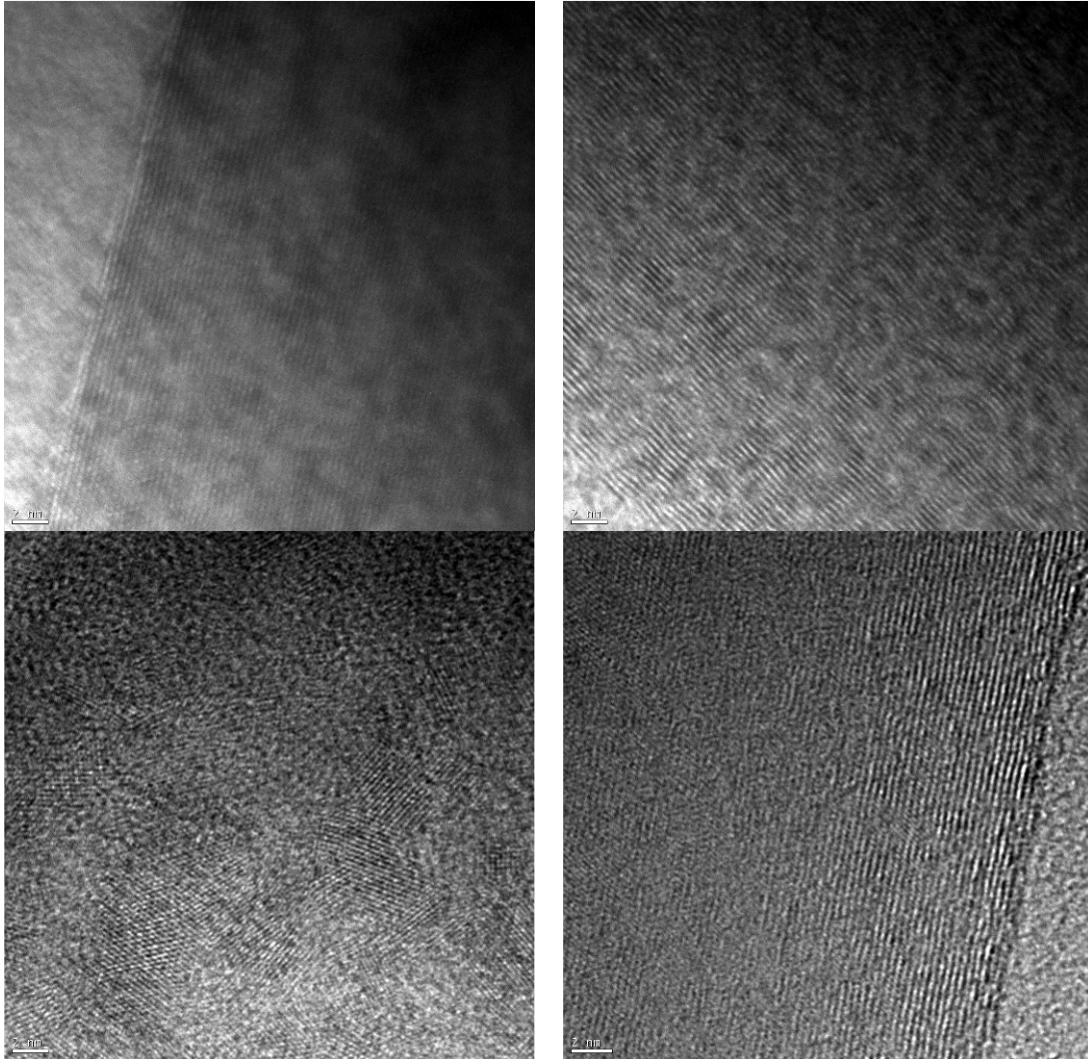


Figura 66. Imágenes de TEM de la muestra GAA. La escala es de 2 nm.

La imagen de HRTEM para la muestra GAA300R30H (Figura 67) indica que se ha introducido cierta curvatura en las láminas gráficas como consecuencia de la molienda.

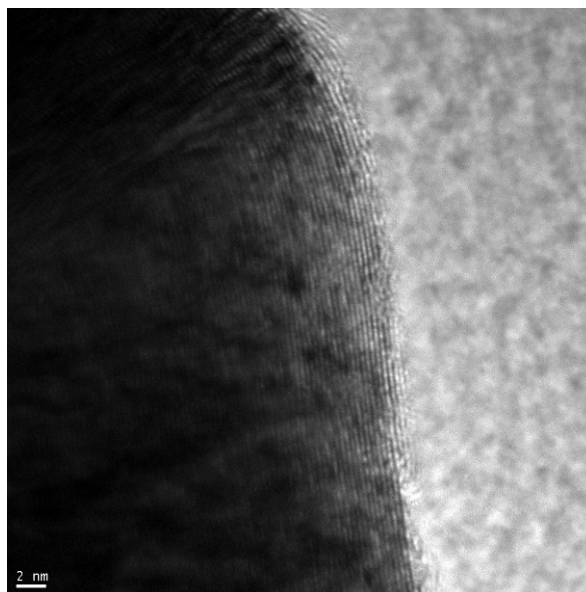


Figura 67. Imágenes de TEM de la muestra GAA300R30H.

La imagen de TEM a pocos aumentos para la muestra GAAM100R1H (Figura 68) muestra las láminas de distintos tamaños que componen la muestra.

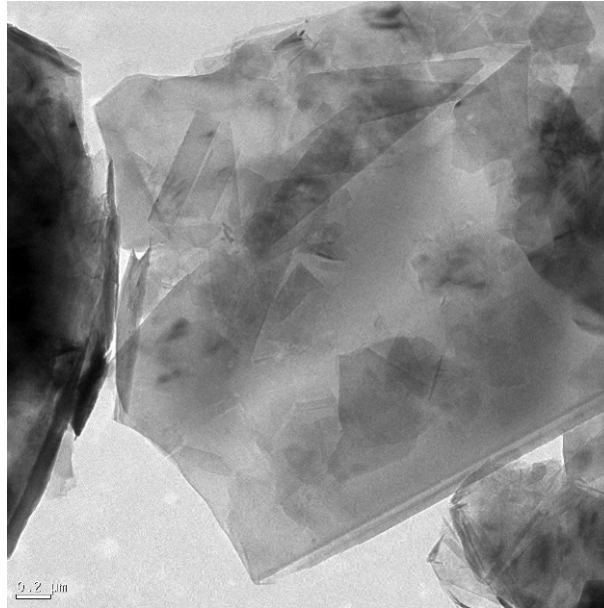


Figura 68. Imágenes de TEM a bajos aumentos de la muestra GAAM100R1H.

En las imágenes de HRTEM para la muestra GAAM300R3H (Figura 69) se observan regiones con láminas gráficas plegadas o que presentan agujeros. Como se verá posteriormente mediante microscopía AFM, para esta misma muestra, se trata de láminas gráficas con agujeros (Figura 72).

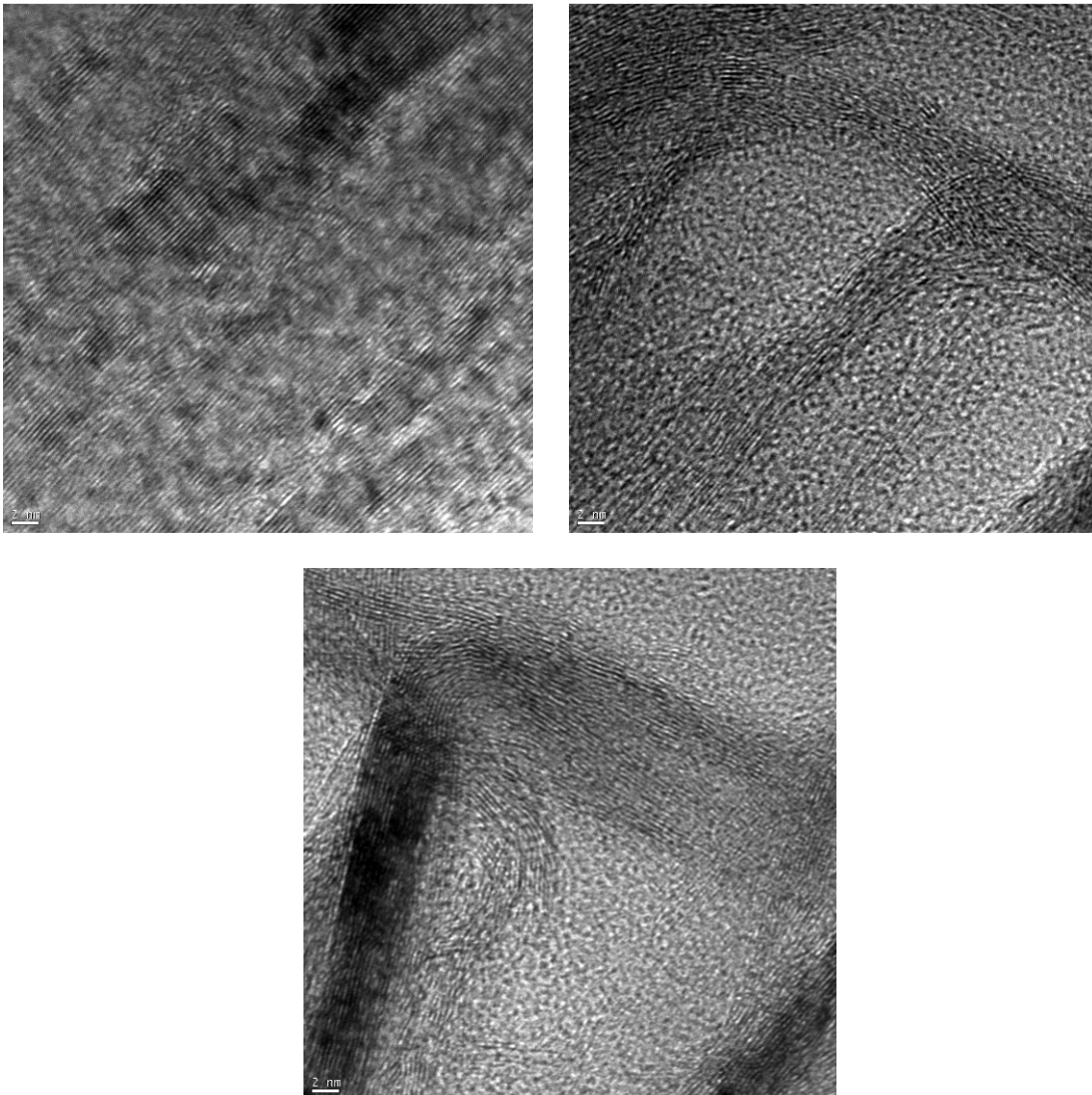


Figura 69. Imágenes de HRTEM de la muestra GAAM300R3H.

Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Esta microscopía es la que posee mayor resolución de las presentadas y, como se ha comentado anteriormente, permite calcular los espesores de las láminas gráficas, proporciona información en 3D. La imagen “altura” nos da información del relieve que presenta la muestra, de acuerdo con la leyenda, los colores más claros significan mayor altura y los más oscuros mayor profundidad (o menor altura). En cambio, la imagen “fase” da idea de los distintos materiales que componen la muestra y las diferencias en el color implican diferencias en su composición. Las muestras se dispersaron previamente en etanol con la ayuda de una sonda de ultrasonidos (40 % amplitud) durante 5 min (2 s ON, 2 s OFF).

En la siguiente tabla se resume las muestras analizadas en el microscopio modelo Multimode 8 de la marca Bruker de la Universidad Politécnica de Valencia:

Tabla 18. Muestras analizadas mediante AFM.

Muestra	Grafito	Melamina/Grafito	Rpm	Tiempo (h)
GAA	Alfa Aesar (AA)	-	-	-
GAAM300R3H	AA	3/1	300	3

La muestra GAA está compuesta de partículas relativamente grandes como se ha visto previamente mediante SEM (Figura 61). El estudio con microscopía AFM se centrará en las partículas más pequeñas que pueda presentar esta muestra, ya que no tiene sentido estudiar partículas de gran tamaño mediante esta técnica. Así, por ejemplo, la Figura 70 recoge las imágenes correspondientes a un agregado de multicapas gráficas. El espesor medido está en torno a 50nm, lo que equivaldría a unas 50-100 cm¹. Se observa zonas con distinto espesor y no se observan agujeros.

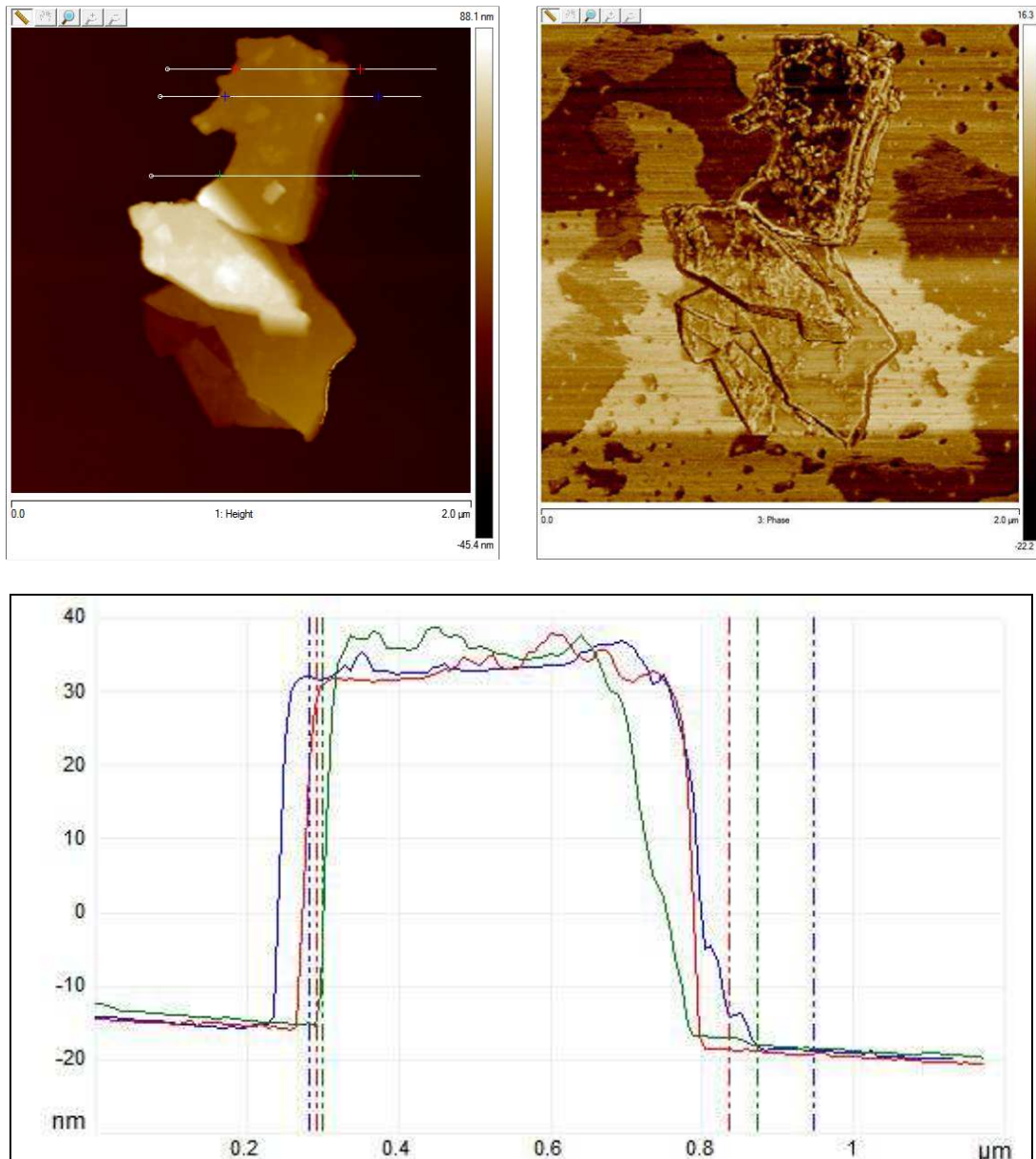


Figura 70. AFM: a) Imagen altura b) Imagen fase c) Espesores calculados de la imagen a).

La Figura 71 muestra las imágenes correspondientes a una agrupación de láminas extensa (la longitud está en el orden de las micras) y muy fina, su espesor es bastante consistente y es de 1nm, lo que equivale a 1-2 láminas gráficas aproximadamente. Además, se observa claramente que las láminas presentan abundantes agujeros de gran tamaño (del orden de 0.4 micras). Por tanto, la partícula analizada se trata de grafeno de gran extensión (\approx micras), pocas láminas (1-2 láminas) pero con muchos defectos (agujeros).

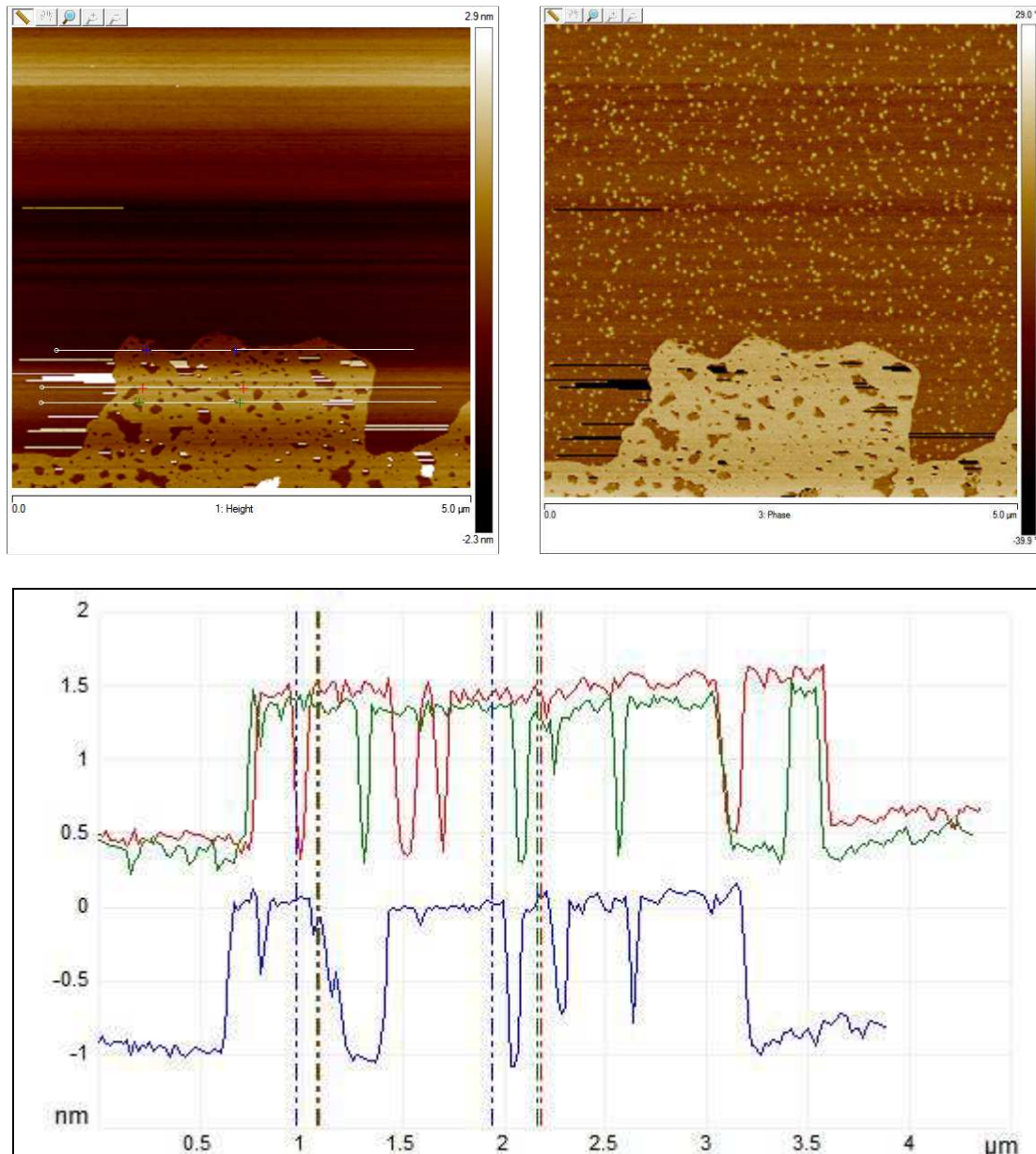


Figura 71. AFM: a) Imagen altura b) Imagen fase c) Espesores calculados de la imagen a).

En la Figura 72 se puede observar las imágenes correspondientes al grafito molido con melanina, muestra GAAM300R3H. El espesor más abundante es de 1 nm (1 o 2 láminas) pero también hay pequeñas zonas con 1 lámina de pequeña extensión y con muchos defectos. Parece que el proceso de molienda ha roto el grafeno formado por las láminas gráficas extensas con agujeros que presentaba el grafito original dando lugar a grafeno que está compuesto por pocas láminas gráficas (1-2), de pequeño tamaño y con muchos defectos.

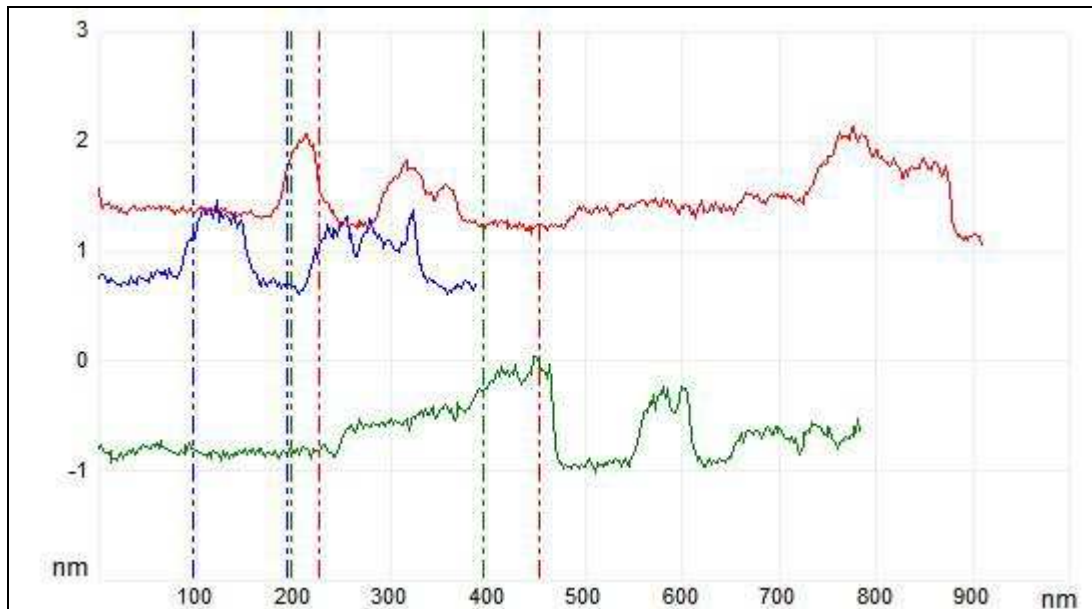
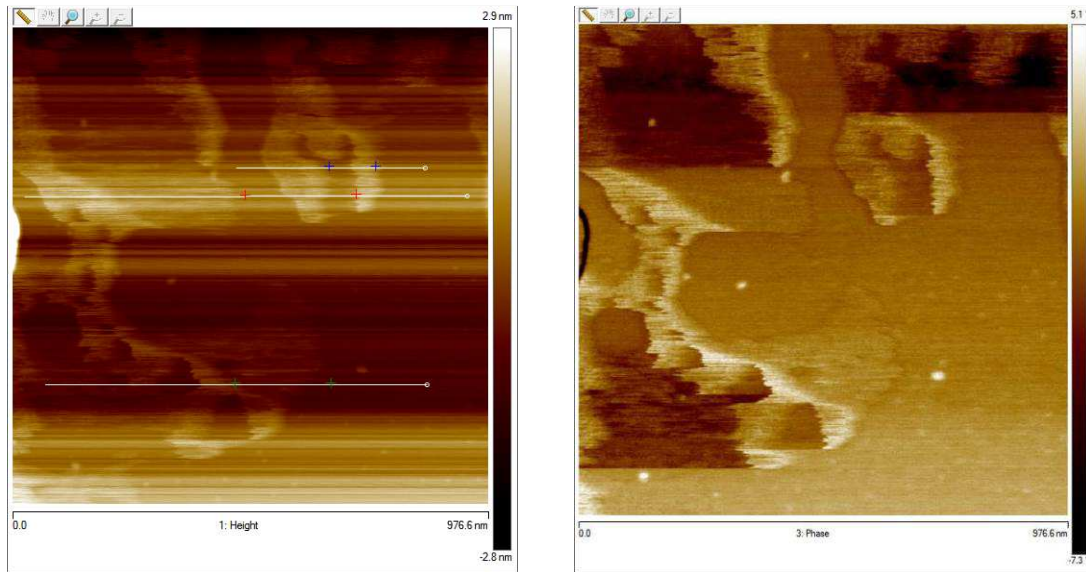


Figura 72. AFM: a) Imagen altura b) Imagen fase c) Espesores calculados de la imagen a).

Espectroscopía Raman.

Las muestras se prepararon por dispersión en etanol con la ayuda de un baño de ultrasonidos. Los espectros se han normalizado con respecto al máximo del pico G. En la siguiente tabla se resume las muestras analizadas:

Tabla 19. Muestras analizadas mediante espectroscopía Raman.

Muestra	Grafito	Melamina/Grafito	Rpm	Tiempo (h)
GAA	Alfa Aesar (AA)	-	-	-
GAA300R30H	AA	-	300	30
GAAM100R1H	AA	3/1	100	1
GAAM300R3H	AA	3/1	300	3
GAAM300R1H	AA	3/1	300	1

El pico G es el pico más intenso en las muestras carbonosas. A veces se observa un desplazamiento del pico a números de onda mayores ($> 5 \text{ cm}^{-1}$) cuando se trata de grafeno en comparación con el grafito. En este caso (Figura 73), se observa que las muestras molidas presentan un desplazamiento de alrededor de 5 cm^{-1} con respecto al grafito original y está en el límite de ser indicativo.

El pico G' (2D) (Figura 74) es más significativo para discernir entre grafito y grafeno de pocas láminas ($< 5-10$ láminas)¹ Este pico está formado por dos componentes: una a números de onda $< 2700 \text{ cm}^{-1}$ y otra a $> 2700 \text{ cm}^{-1}$. La componente $> 2700 \text{ cm}^{-1}$ es propia de grafito y de grafenos con gran número de láminas ($> 5-10$), en cambio, la componente. De manera que, cuanto menos intensa sea la de $> 2700 \text{ cm}^{-1}$ y mayor la de $< 2700 \text{ cm}^{-1}$, menor será el número de láminas del grafeno. Por el contrario, si la contribución a $< 2700 \text{ cm}^{-1}$ es pequeña y la de $> 2700 \text{ cm}^{-1}$ grande se trata más de un grafito que de un grafeno. En el caso concreto de las muestras analizadas, los espectros se parecen mucho a la del grafito original. Hay que tener en cuenta que en esta técnica se analiza una gran cantidad de muestra y es la suma de todas las contribuciones. Mediante AFM se vio que la muestra GAAM300R3H presentaba grafeno de pocas láminas con agujeros pero eso representa un ínfimo porcentaje de la muestra y la mayor parte de ella es similar al grafito original, por eso mediante Raman no se puede distinguir ese grafeno de pocas láminas.

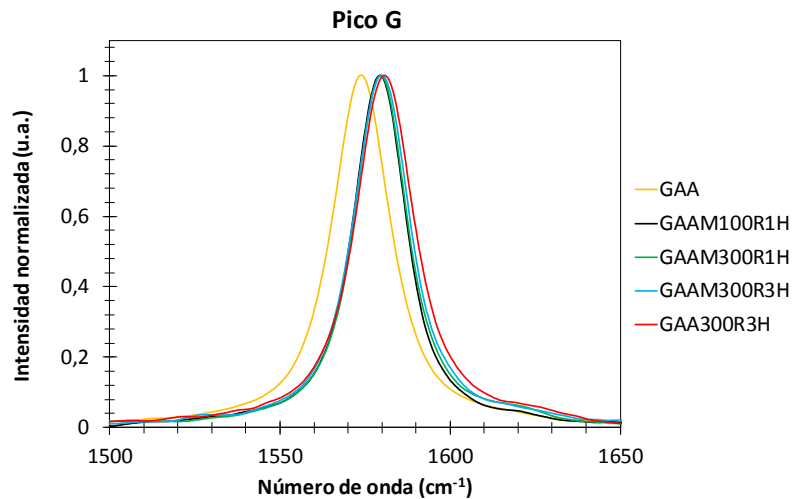


Figura 73. Espectros Raman del grafito original y las muestras molidas.

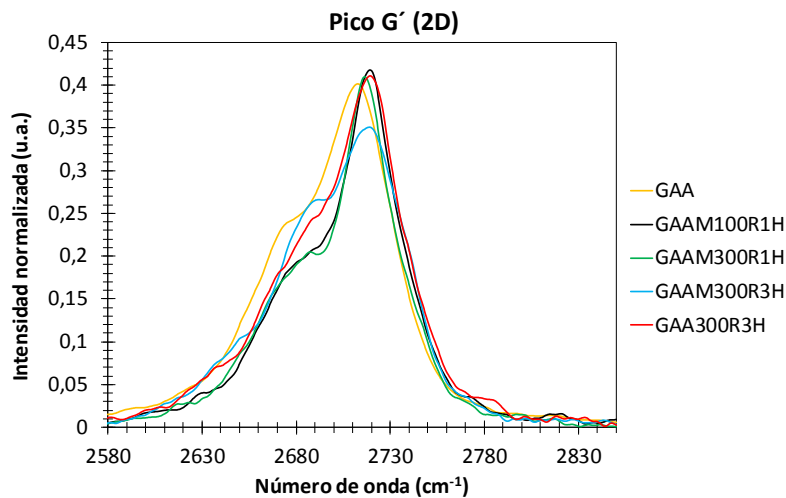


Figura 74. Espectros Raman del grafito original y las muestras molidas.

Durante la segunda anualidad del proyecto se planificarán pruebas con el equipo Nanosizer para poder acercarnos más al tamaño de las partículas de grafeno y poder diferenciar entre grafito y grafeno. Así mismo se seguirá trabajando en la optimización de la exfoliación del grafito y funcionalización del grafeno desarrollado mediante bases fuertes u otros grupos funcionales que mejoren la dispersión del grafeno en la tinta.

PT6. Desarrollo de los recubrimientos finales protectores y evaluación de las propiedades

Los objetivos de este paquete de trabajo son:

- Obtener recubrimientos, susceptibles de ser aplicados mediante impresión inkjet que den lugar a materiales resistentes al desgaste, sobre superficies cerámicas y de madera
- Obtener recubrimientos, aplicados mediante impresión flexográfica, que den lugar a materiales de envase con elevada barrera al traspaso de gases

En este paquete de trabajo se realizará durante la segunda anualidad (2017)