

2015

NANOLASUR

Actividades desarrolladas 2015

Nº EXPEDIENTE: IMDEEA/2015/23

PROGRAMA: PROYECTOS DE I+D PROPIA

ACTUACION SUBVENCIONABLE: IMDEEA- Proyectos de I+D propia

Breve descripción:

Recopilación de actividades desarrolladas durante el año 2015.

Participantes:



23/12/2015



Índice

1. Actividades realizadas durante el 2015	3
2. Diseño, desarrollo y caracterización de productos	3
3. Diseño, desarrollo y caracterización de procesos. Caracterización básica de los productos desarrollados aplicados.....	9
4. Determinación de la adecuación al uso en madera de exterior de los acabados finales.	28

1. Actividades realizadas durante el 2015

El objetivo de este proyecto era encontrar nuevos lasures en base agua transparentes incoloros de aplicación monocapa para el acabado de la madera de uso en exterior, con elevadas prestaciones técnicas y bajo impacto medioambiental, capaces de satisfacer los elevados requisitos estéticos y técnicos exigidos por el sector de la madera-mueble, más especialmente en el caso de la madera para uso en exterior dada la baja durabilidad natural de esta frente a los agentes degradantes bióticos y abióticos.

Para ello se ha hecho uso de la nanotecnología mediante la incorporación de nanocompuestos específicos para conferirle una alta protección frente a la radiación UV. Principalmente se ha trabajado con nanopartículas de óxidos de zinc y de cerio, así como con nanopartículas de dióxido de titanio.

Durante el año 2015 se ha trabajado tanto en la caracterización y estudio de formulaciones desarrolladas en ejercicios anteriores como en la optimización de dichas formulaciones, con su correspondiente caracterización y estudio, con la finalidad de intentar mejorar los resultados obtenidos.

Actividades en las que se ha trabajado:

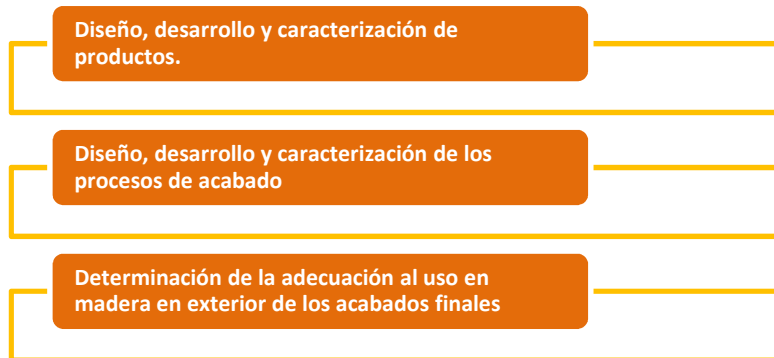


Imagen 1. Esquema actividades

2. Diseño, desarrollo y caracterización de productos

Esta actividad se ha realizado durante ejercicios anteriores de este proyecto, quedando pendiente para la anualidad 2015 la realización de los entregables.

El objetivo de este paquete de trabajo era el diseño, desarrollo y caracterización de lasures en base agua para madera de exterior, tanto incoloros como pigmentados, pero transparentes, en ambos casos. Teniendo en cuenta que para el acabado con lasures, a diferencia de un sistema de barnizado o de pintado, se utiliza un único producto que se suele aplicar en una única capa, o si se quiere más espesor, en dos capas, normalmente sin lijado intermedio.

Se desarrollaron diferentes formulaciones de lasures transparentes, incoloros y pigmentados, partiendo de formulaciones base sin aditivos específicos para filtrar la radiación solar. Para ello, se combinaron distintos aditivos en diferentes concentraciones, haciendo uso de la tecnología existente en el momento, en base a filtros orgánicos y pigmentos inorgánicos, y de la nanotecnología en base a compuestos inorgánicos.

De entre las diferentes opciones estudiadas en las tareas anteriores, se desarrolló inicialmente una formulación base, formulaciones G1, y a partir de esta se desarrollaron primero las formulaciones con aditivos convencionales, no encontrándose problemas de incompatibilidad ni de estabilidad, pero al adicionarle las diferentes nanopartículas seleccionadas, daban problemas de incompatibilidad química de diversa índole con la formulación base inicialmente seleccionada de entre las desarrolladas, lo que provocó que tuviésemos que descartar las fórmulas desarrolladas y buscar nuevas materias primas, para una nueva formulación base, formulación de partida para el resto de desarrollos, formulaciones G2.

Las formulaciones iniciales, grupo G1, se descartaron para las siguientes tareas de caracterización, puesto que el objetivo es desarrollar un conjunto de formulaciones con la misma composición base, pero con aditivos convencionales y con aditivos con base nanotecnológica, para que la comparación de las prestaciones técnicas sea real, ya que la resina base influye de manera significativa en las prestaciones finales.

Utilizando nanopartículas de óxido de zinc y de óxido de cerio, se desarrollaron primero dos formulaciones en base agua incoloras, partiendo de la formulación base G1, pero teniendo problemas de incompatibilidad.

Con la segunda formulación base, G2, se desarrollaron primero otras tres formulaciones distintas con aditivos convencionales, una incolora, y dos transparentes pigmentadas, y además, con nuevos aditivos de nanopartículas, también basados en óxido de zinc y de cerio, se desarrollaron en este caso, tres nuevos productos incoloros, uno de ellos combinando los dos tipos de nanopartículas por si conseguíamos de este modo ampliar el rango de protección. Con estos productos estables a priori, se estuvo estudiando diferentes procedimientos de mezcla, en los que se estudiaban distintos tiempos de procesado de ultrasonidos y agitación mecánica.



Imagen 2. Muestras procesado aplicadas sobre vidrio. No se observan ni grumos ni falta de transparencia.

Estas muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido, para ver si se formaban agregados. A continuación se muestran algunas imágenes como ejemplo. Se determinó que existían dos tipos de partículas inorgánicas, por un lado aglomerados de partículas de 200 a 1200 μm , otras formando aglomerados embebidos en la matriz polimérica en capas más profundas y con tamaños de 80-90nm.

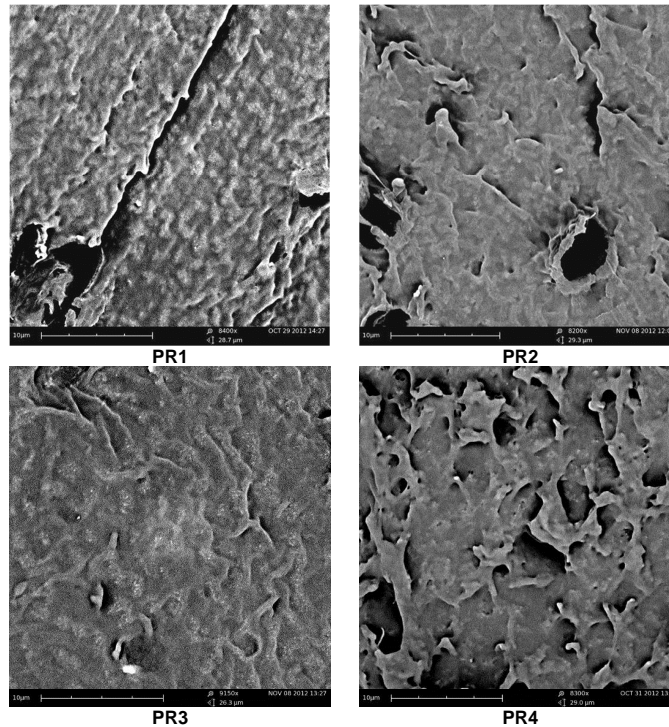


Imagen 3. Imágenes microscopía electrónica de barrido. Muestras PR1 PR4.

Así mismo se realizó una prueba preliminar aplicando estas mezclas sobre probetas de pino y exponiendo las muestras a 100 horas de radiación en seco por si existían diferencias de comportamiento en función de las condiciones de mezcla.



Imagen 4. Muestras PR1 a PR4_ 100horas solidez a la luz.

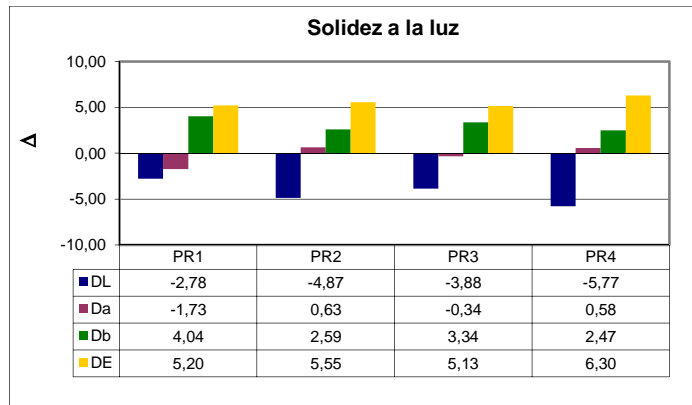


Gráfico 1. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total

Por otra parte, se seleccionó también un aditivo con nanopartículas de óxido de titanio, TiO_2 , que se podía utilizar bien como aditivo, bien como capa de imprimación. Con este aditivo, se desarrolló también una nueva fórmula incolora, G2_I. para trabajar como en los anteriores casos con sistemas monocomponentes, pero además se han hecho pruebas utilizándolo como imprimación.

Finalmente, por una parte, y a partir de la segunda fórmula base seleccionada, G2, se desarrolló una nueva fórmula en la que se combinaban un filtro orgánico UV convencional con nanopartículas de óxido de cerio, para comprobar si existía algún tipo de sinergia entre ambos aditivos que permitiese mejorar los resultados individuales. Y por otra parte, se combinó. Lo que se observó a priori, es que no existía problema de incompatibilidad química inmediata entre los aditivos, independientemente de las concentraciones utilizadas, pero sí que se observaba en las aplicaciones realizadas, falta de transparencia y de naturalidad del acabado final, por lo que se descartaron estos nuevos desarrollos por no cumplir con los requisitos estéticos demandados por el sector.

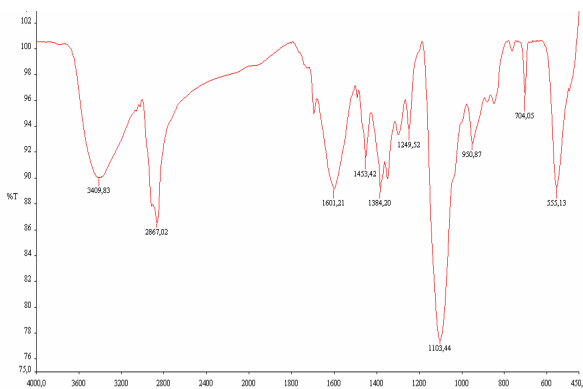
Caracterización de muestras

En esta tarea se caracterizaron, por una parte, las nuevas materias primas obtenidas y seleccionadas en esta etapa para el desarrollo de nuevas formulaciones (resina acrílica pura, aditivos de nanopartículas de ZnO , CeO_2 , TiO_2 , HALS). Y por otra parte, se caracterizaban los nuevos desarrollos, formulaciones grupo G2, conforme se han iban obteniendo, determinando sus propiedades físico-químicas principales (propiedades básicas en productos de acabado como son densidad, viscosidad, pH y contenido en sólidos), así como mediante técnicas analíticas instrumentales para caracterizar la naturaleza química del producto de cara a seguimientos en los ensayos de envejecimiento. A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos:

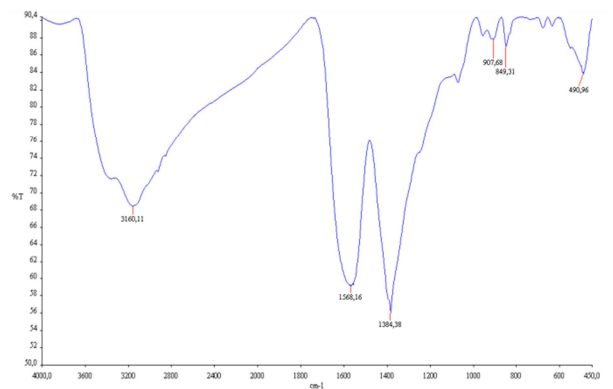
En la caracterización de las dispersiones de aditivos de nanopartículas utilizadas en las formulaciones del grupo G2, se determinaron propiedades básicas necesarias para conocer el producto y diseñar las mezclas como son el contenido en sólidos total de la dispersión, el contenido en nanopartículas, y el tamaño de las mismas. Por otra parte se analizaron las muestras mediante espectroscopia FTIR, comparando el método de transmisión y de reflexión, y los espectros más significativos para las diferentes pruebas (porcentajes de aditivación, tipo de nanopartículas) y mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, con la técnica de electrones secundarios, con un equipo con microsonda para análisis que nos permite determinar, por ejemplo, el porcentaje en peso de los elementos químicos presentes en la muestra.

Tabla 1. Aditivos con nanopartículas. Caracterización básica:

Filtros minerales	Descripción	CS (%)	Contenido nanopartículas	Tamaño (nm)
CeO ₂	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de cerio.	23	18	10
ZnO	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de zinc.	45	40	20
TiO ₂ (rutilo)	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de titanio recubierto de óxido de aluminio.	36,9	31	10



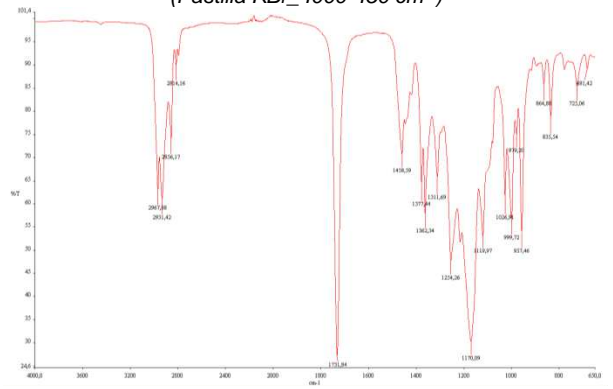
Aditivo nanopartículas Oxido de Zinc _ DROPCASTING (Pastilla KBr_4000-450 cm⁻¹)



Aditivo nanopartículas Oxido de Cerio _ DROPCASTING (Pastilla KBr_4000-450 cm⁻¹)



Aditivo Oxido de Titanio micronizado_ DROPCASTING (ATR_4000-650 cm⁻¹)



Filtro orgánico radiación UV_ DROPCASTING (ATR_4000-650 cm⁻¹)

Imagen 5. Espectros FT-IR de aditivos utilizados.

En cuanto a las formulaciones desarrolladas en el grupo G2 y G2_I, formulaciones seleccionadas, en base a los resultados obtenidos hasta ese momento, para continuar con este proyecto, por una parte se han determinado las propiedades básicas en productos de acabado como son estabilidad, densidad, viscosidad, TMFP, pH y contenido en sólidos, algunas necesarias además para el proceso de aplicación. Además se utilizó espectroscopia FTIR, para caracterizar la naturaleza química del producto, y utilizarlo como base para el seguimiento del envejecimiento de las muestras en tareas posteriores. Y por otra parte se caracterizaron las mezclas finales mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, con electrones secundarios observándose una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz polimérica.

Tabla 2. Propiedades básicas formulados G2.

Código formulación	CS (%)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (s)	TMFP (°C)
G2_A	30,55 ± 0,07	1,017	60	-2°C
G2_B	31,92 ± 0,01	1,017	61	-1°C
G2_C	30,28 ± 0,50	1,020	64	-1°C
G2_D	32,80 ± 0,06	1,020	64	-2°C
G2_A1	31,25 ± 0,30	--	--	--
G2_A2	32,18 ± 0,09	--	--	--
G2_A3	32,33 ± 0,60	--	--	--

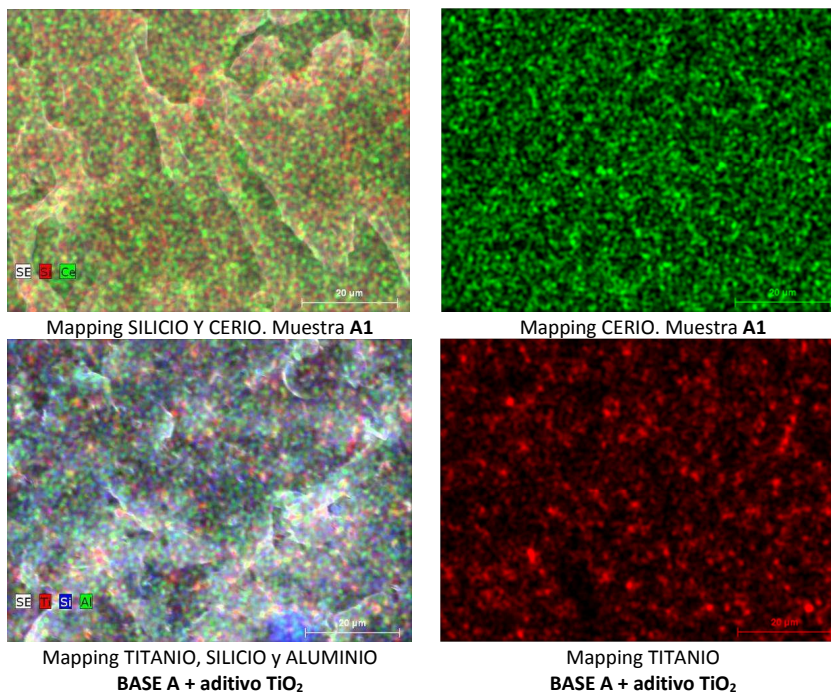


Imagen 6. Resumen análisis SEM_EDX

Otras técnicas de caracterización que se han utilizado son análisis de la rugosidad superficial, microscopía de y calorimetría diferencial de barrido, DSC. En el caso de la calorimetría diferencia de barrido se observó, en todos los casos, una disminución en la temperatura de transición vítrea, T_g , como consecuencia de la aditivación del producto base A, con los distintos aditivos utilizados, siendo más significativa la disminución de la T_g con la aditivación con nanopartículas que con la aditivación con aditivos convencionales, excepto en el caso de las nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 , muestras A1 y A3, con la que se experimenta una disminución menor que con el resto de aditivos.

Tabla 3. Diferencia de T_g ($^{\circ}C$) en función del aditivo utilizado

	Muestra	ΔT_g ($^{\circ}C$)		Muestra	ΔT_g ($^{\circ}C$)
Primer calentamiento	A	-	Segundo calentamiento	A	-
	B	38,85		B	-
	C	28,47		C	-
	D	29,23		D	-
	A+ CeO_2	10,11		A+ CeO_2	-
	A+ZnO	39,94		A+ZnO	37,53
	A+ CeO_2 + ZnO	10,57		A+ CeO_2 + ZnO	36,60
	Al 0,25	36,18		Al 0,25	-
	Al 0,75	34,38		Al 0,75	-

3. Diseño, desarrollo y caracterización de procesos. Caracterización básica de los productos desarrollados aplicados

Los productos desarrollados se aplicaron inicialmente sobre madera de pino, iroko e ipe, valorándose el aspecto como adecuado en todos los casos (escala de valoración 1(defectos superficiales) a 5 (aspecto adecuado)).



Imagen 7. Muestras de los diferentes sistemas desarrollados aplicados sobre 3 especies de madera diferentes

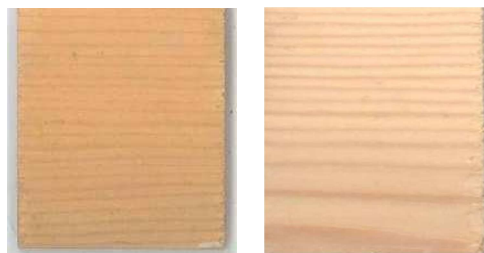


Imagen 8. Muestras aplicadas sobre madera de PINO: I1 - A_I 0,75%

Tabla 4. Valoración de aspecto sistemas desarrollados aplicados sobre madera.

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO	Valoración IPE
G2_A	5	5	5
G2_B	5	5	5
G2_C	5	5	5
G2_D	5	5	5
G2_A1	5	5	5
G2_A2	5	5	5
G2_A3	5	5	5
G2_I1	2	-	-
G2_IA	5	-	-

De estas muestras se registran los valores de brillo y color, como caracterización de muestras, valorando la variación de aspecto que supone la utilización de los distintos aditivos.

En general, con la serie inicial de formulados del grupo G2, se observa que al incorporar los aditivos, convencionales y nanopartículas, al producto base se varía ligeramente el color y el brillo. En el caso del color, y para los productos incoloros, la variación, calculada como ΔE está entre 1,8 y 3,2, que no se considera significativa, teniendo en cuenta la dispersión de los resultados, como consecuencia de la variabilidad de la superficie en una muestra, y que es todavía mayor entre diferentes muestras aunque sean de la misma especie de madera. Mientras que en los productos pigmentados la variación de color está alrededor de 35 puntos como era de esperar.

Por el contrario, se observan variaciones más significativas en el caso del brillo, al incorporar aditivos al producto base, llegando a aumentar hasta 12 puntos si tomamos como referencia la medida a 60°. Las medidas más significativas se obtienen con las muestras aditivadas con nanopartículas.

Pero los cambios más destacados tanto de brillo como de color se dan en las muestras con nanopartículas de TiO_2 , muestras I1 y IA0,75. En el caso de la variación de color, ΔE , comparando con el producto base, es del orden de 26 y 27 puntos para las dos muestras, IA0,75 y I1. Mientras que en la variación de brillo, si tomamos como referencia el ángulo a

60º, tenemos una disminución de 9 puntos en la muestra I1, y un aumento de solo 2 puntos en el caso de la muestra IA0,75.

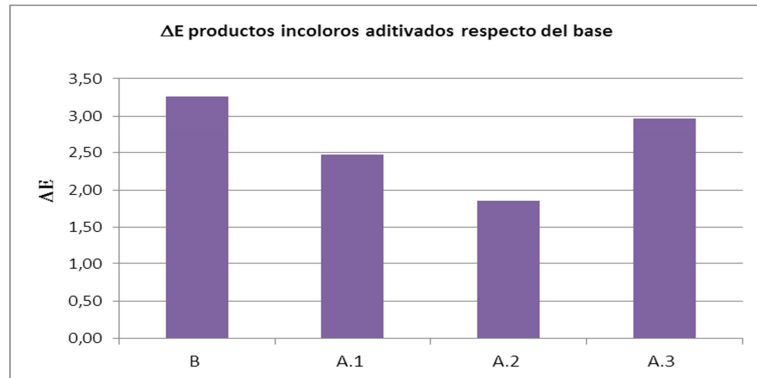


Gráfico 2. Diferencia de color, DE, al aditiva el producto base en muestras incoloras.

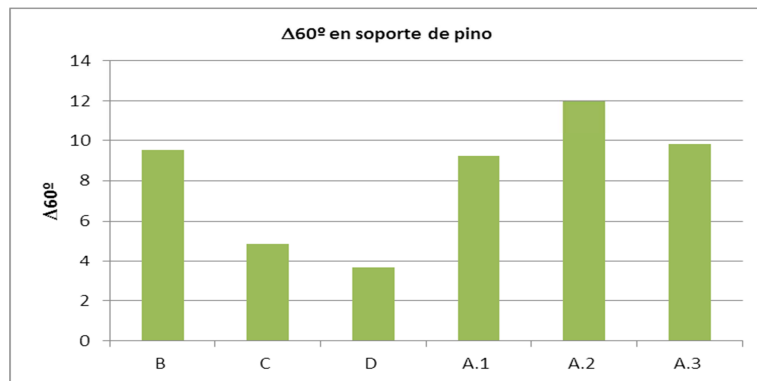


Gráfico 3. Diferencia de color, DE, al aditivar el producto base en muestras incoloras.

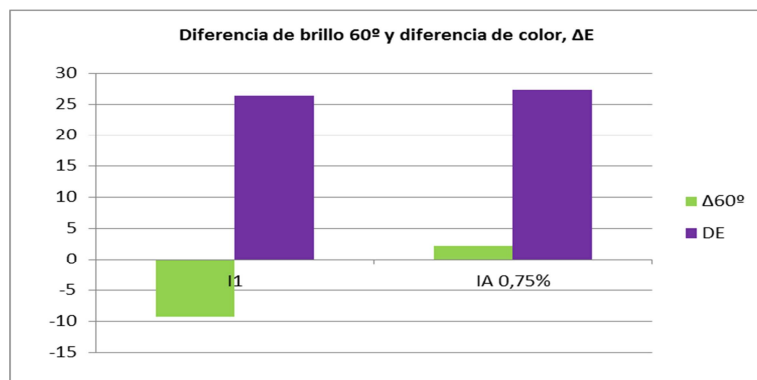


Gráfico 4. Diferencia de brillo a 60º y diferencia de color, DE, en muestras con nanopartículas de TiO₂. Comparación respecto del formulado base G2_A

Con estas muestras se hicieron pruebas preliminares de envejecimiento artificial con lámparas de xenón hasta un total de 500 horas de exposición, viéndose una diferencia de comportamiento no solo en función de los sistemas de acabado sino también dependiendo de la especie de madera utilizada. Se hizo seguimiento de las coordenadas cromáticas a distintos periodos de exposición, así como de la variación de brillo. En base a

los resultados obtenidos, se descartó seguir trabajando con madera de IPE porque en los sistemas aditivados con nanopartículas aparecían manchas rojas en toda la superficie.

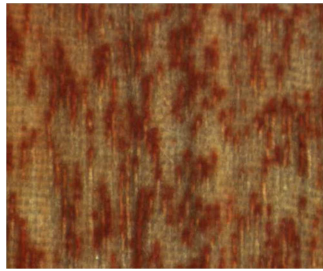


Imagen 9. Detalle (lupa de aumentos, 6,5x)de las manchas rojas que aparecen en las muestras acabadas con el producto base aditivado con nanopartículas.

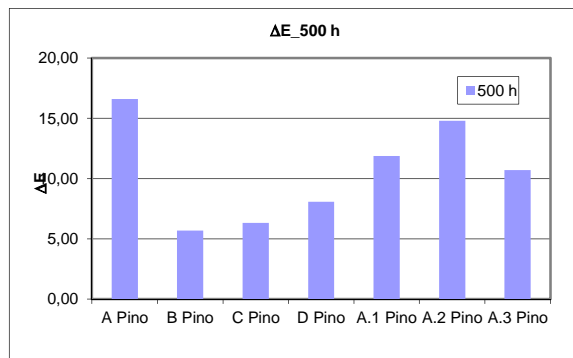


Gráfico 5. Variación de la diferencia de color total tras 500 horas de exposición. Muestras de PINO

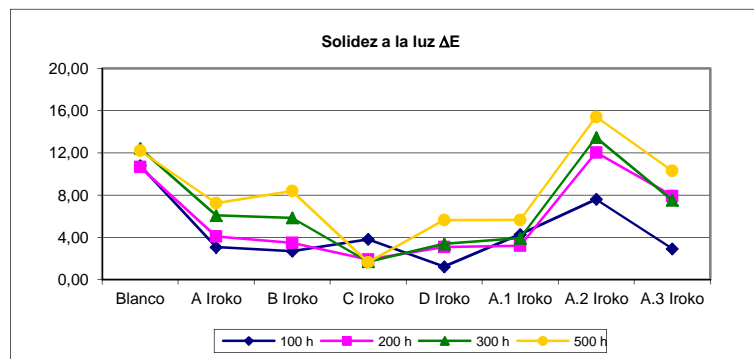


Gráfico 6. Variación en la diferencia de color a diferentes periodos de exposición. Muestras IROKO.

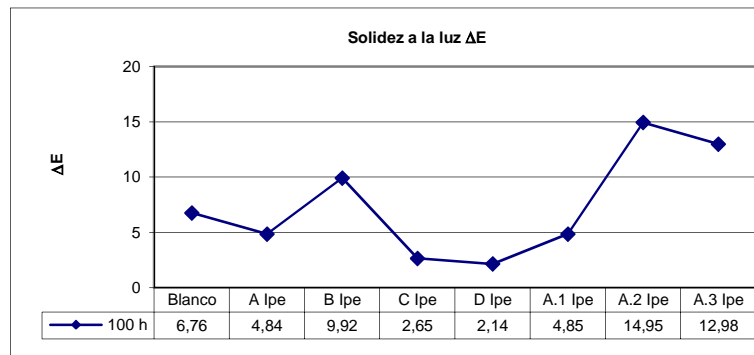


Gráfico 7. Variación en la diferencia de color a diferentes periodos de exposición. Muestras IPE.

En la siguiente gráfica, se comparan los resultados tras 100 horas de exposición a las lámparas de xenon en seco, de las muestras con imprimación y las muestras sin imprimación:

La utilización de la imprimación de dióxido de titanio mejora el comportamiento frente a la radiación en todos los casos. Es más efectiva que la utilización de filtros orgánicos, pero afecta más el aspecto natural de la película final.

En las siguientes gráficas se representa la variación de las diferentes coordenadas cromáticas con las que se calcula la diferencia de color total, ΔE .

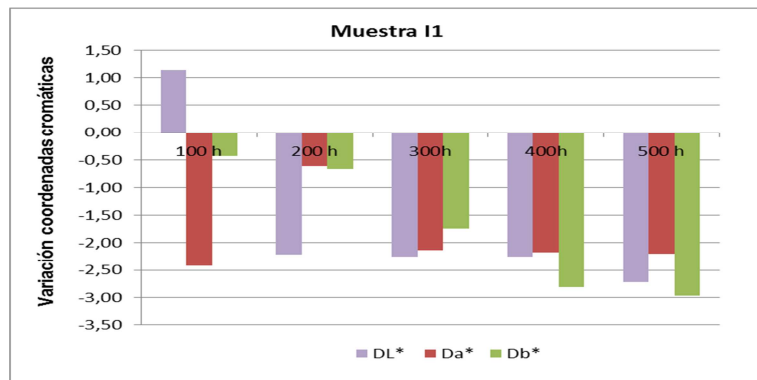


Gráfico 8. Seguimiento en la variación de la diferencia de las coordenadas cromáticas hasta 500 horas de exposición: muestra I1

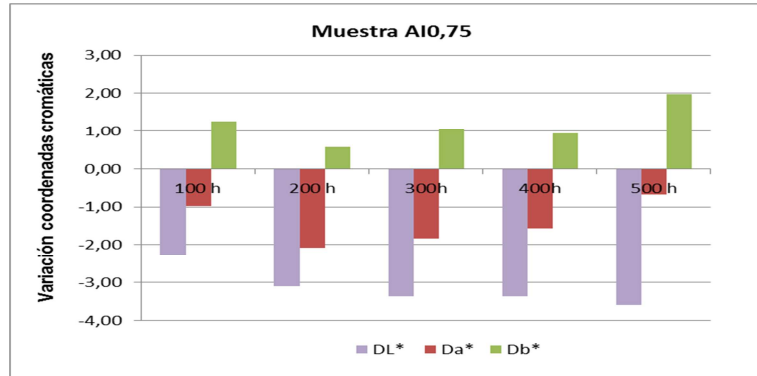


Gráfico 9. Seguimiento en la variación de la diferencia de las coordenadas cromáticas hasta 500 horas de exposición: muestra A10,75.

Se observa como las diferentes coordenadas cromáticas tienen un peso distinto en el cálculo de ΔE , dependiendo de la muestra y de las horas de exposición, lo que indica que ambas muestras experimentan un proceso de deterioro distinto.

Con los mismos sistemas aplicados sobre pino se realizaron pruebas de envejecimiento artificial combinando lámpara de xenón y pulverización.

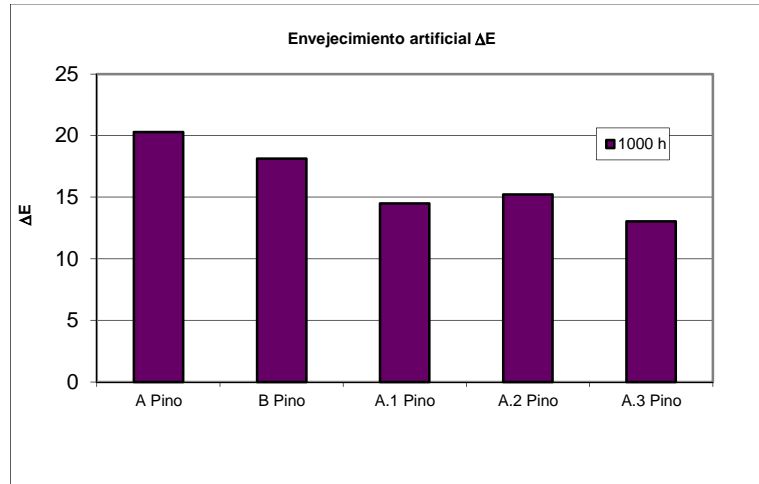


Gráfico 10. Variación de la diferencia de color total tras 1000 horas de exposición.

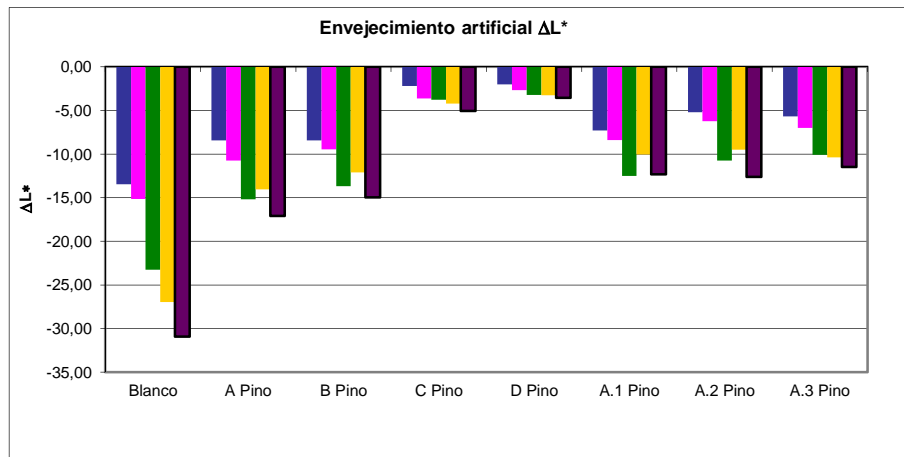


Gráfico 11. Variación de la coordenada cromática de luminosidad en función de las horas de exposición.

La variación en la luminosidad, L^* , es menos significativa en el caso de las muestras pigmentadas, sin embargo, es bastante significativa en el caso de las muestras incoloras. En estas últimas, la utilización de filtros orgánicos, y de nanopartículas, consigue mejorar el comportamiento del producto base, lasur A, si bien la diferencia de comportamiento entre ambos tipos de aditivos es de entre 2,5 y 3 puntos. En todo caso, el mejor comportamiento se daría en la muestra con la mezcla de nanopartículas, con una diferencia respecto de la muestra con filtros orgánicos de 3 puntos.

La variación más significativa se da durante las primeras 100 horas de exposición, lo que indicaría, que en estas muestras, la formación de compuestos cromóforos como consecuencia de los procesos de fotoxidación del lasur y de la lignina de la madera, se da mayoritariamente al inicio.

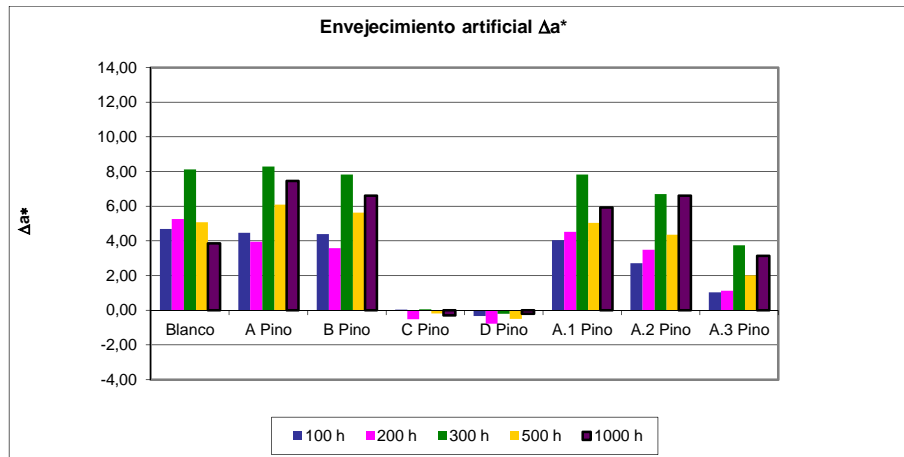


Gráfico 12. Variación de la coordenada cromática rojo-verde en función de las horas de exposición.

La variación en la coordenada cromática a^* (componente rojo-verde), no es significativa en el caso de las muestras pigmentadas, sin embargo, es bastante significativa en el caso de las muestras incoloras.

Al igual que ocurría en la coordenada L^* , en las muestras incoloras, la utilización de filtros orgánicos, y de nanopartículas, consigue mejorar el comportamiento del producto base, lasur A, si bien, en este caso, y a diferencia de lo que ocurría en la variación de L^* , el comportamiento de ambos tipos de aditivos es similar, excepto cuando se utiliza la mezcla de nanopartículas, con la que se consigue una mejora de aproximadamente 3 puntos, respecto de la utilización de las nanopartículas por separado o del filtro orgánico.

En este caso, y para las muestras incoloras, el incremento es positivo, porque con el envejecimiento, y por el tipo de cambio de coloración, aumenta el grado de rojo.

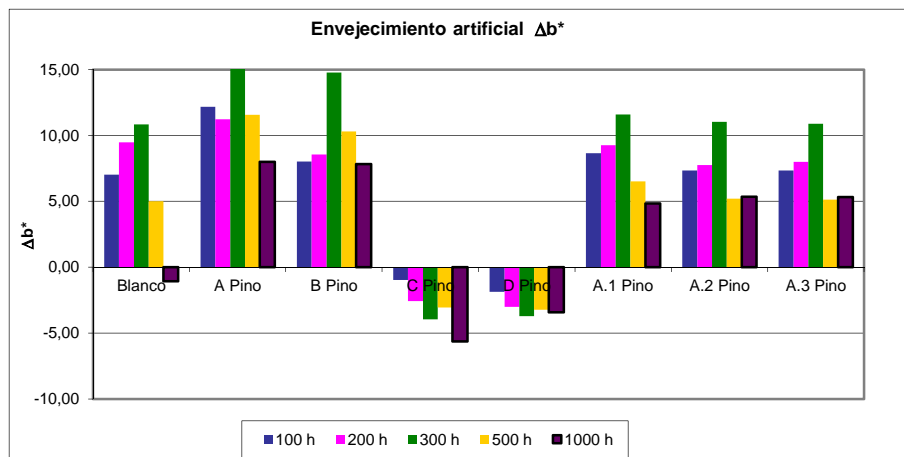


Gráfico 13. Variación de la coordenada cromática amarillo-azul en función de las horas de exposición.

La **variación de la coordenada b^*** , grado de amarilleamiento, es también **menos significativa en el caso de las muestras pigmentadas que en las incoloras**. Además, mientras que en las pigmentadas, el incremento, es negativo, como consecuencia de una disminución del grado de amarillo del color utilizados, **en las muestras incoloras, sin embargo, el incremento es positivo como consecuencia del amarilleamiento de las muestras por los grupos cromóforos formados**.

El **cambio más significativo** se da, **en todos los casos, durante las primeras 100 horas** de exposición, durante las siguientes 100 horas, se mantiene, para aumentar hasta las 300 horas, y a partir de ahí disminuir, posiblemente por el arrastre de cromóforos por el agua.

A corto plazo, 200 horas de exposición, los dos tipos de aditivos, orgánicos y nanopartículas, mejoran el comportamiento del producto base, pero **a largo plazo, solo las nanopartículas consiguen mejorar la variación del grado de amarilleamiento**.

Al comparar los espectros para los distintos formulados de la serie G2, tras 500 horas de exposición, en muestras aplicadas sobre pino, se observan prácticamente los mismos cambios que en el producto G2_A a 500 horas aplicado sobre iroko, con pequeñas variaciones muy poco significativas, lo que nos indica por una parte que el mecanismo de degradación química del recubrimiento, en estas condiciones de envejecimiento en seco y con lámpara de xenon, es básicamente el mismo en todos los formulados, aunque el efecto de la filtración de la radiación UV sea distinto.

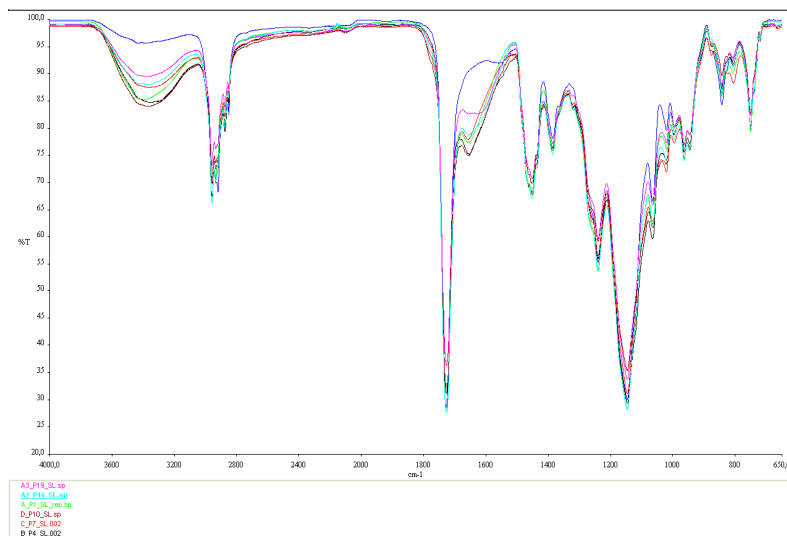


Imagen 10. Espectros FTIR superpuestos de las diferentes formulaciones iniciales del grupo G2, aplicadas sobre pino, tras 1000 horas de con lámparas de xenon en seco (solidez a la luz).

El mismo análisis se ha realizado con las muestras envejecidas artificialmente con **lámpara de xenón y pulverización**. Igual que en el caso anterior, tomamos primero como referencia el formulado base A para estudiar los cambios en las bandas de absorción, haciendo un seguimiento a diferentes periodos de exposición.

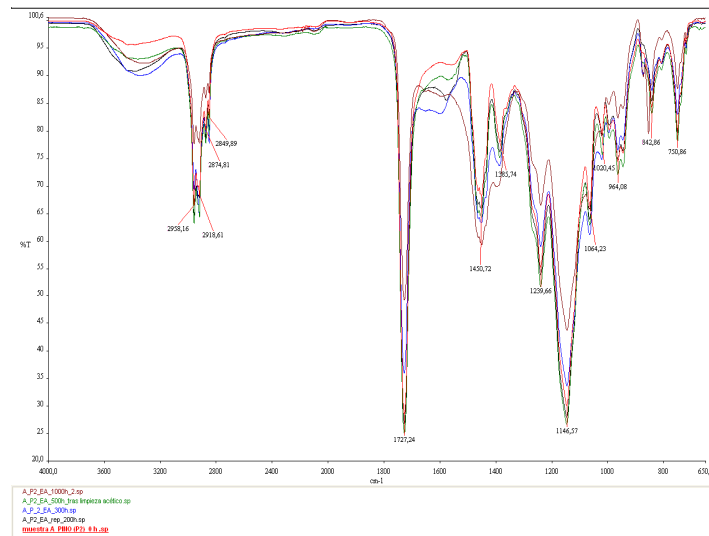


Imagen 11. Espectros FTIR superpuestos de la formulación base G2_A a diferentes tiempos de exposición (0-200-300-500-1000 horas) en envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización.

Otras técnica de análisis instrumental utilizada, para comparar las muestras antes y después del envejecimiento, ha sido microscopía electrónica de barrido, SEM, descartándose los resultados obtenidos mediante AFM por la gran variabilidad y baja reproducibilidad que no nos ha proporcionado información válida, entendemos que el problema es el tipo de soporte, madera, por su heterogeneidad superficial y porosidad.

A modo de ejemplo de los resultados obtenidos, a continuación se muestran con más detalle, parte de los obtenidos para la muestra G2_A1 tras el envejecimiento con lámparas de xenon y pulverización con agua durante 1000 horas.

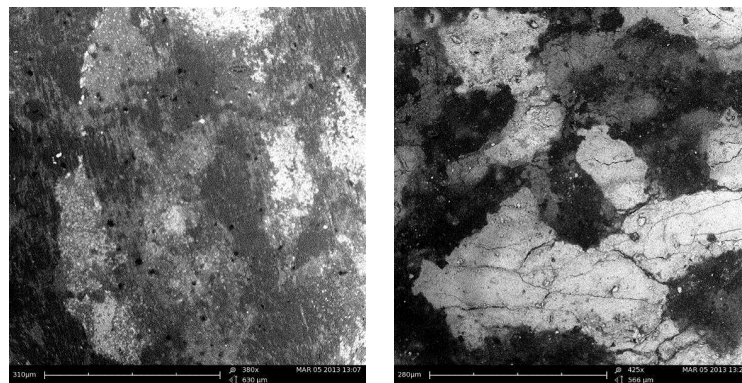


Imagen 12. Izquierda, imagen SEM de la superficie de la muestra A1 no envejecida (380x). Derecha, imagen SEM de la superficie de la muestra A1 envejecida (425x)

En todas las muestras se observó el mismo comportamiento en cuanto a que, al comparar la superficie envejecida y la no envejecida, lo que observamos es que tras 1000 horas de exposición con radiación de lámparas xenon y pulverización con agua sí que hay un cambio en la morfología de la superficie, que parece consistir en una erosión de la resina

que provoca que destaquen las cargas, pero que esta sigue siendo el componente mayoritario, como también lo confirman la valoración visual y la espectroscopía FT-IR.

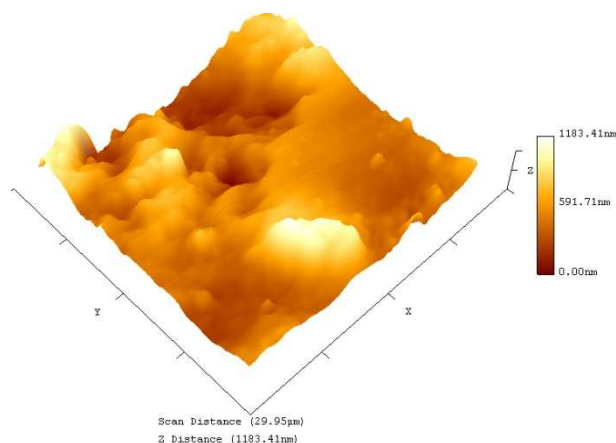
Optimización de formulaciones.

Por otra parte se trabajó en la optimización de los productos desarrollados con nanopartículas a partir de la segunda formulación base, G2, principalmente en el tema de ajuste de concentraciones, pero también en la combinación con HALS y con cantidades mínimas de pigmentos inorgánicos, de manera que no modificasen significativamente el aspecto pero que ayudaran a aumentar la durabilidad de los productos y de los soportes.

Inicialmente se empezó trabajando con las concentraciones máximas recomendadas por el fabricante de aditivos, y debido a los resultados de caracterización previa obtenidos en las tareas, se probó con concentraciones en exceso para verificar que la baja eficacia resultante en solidez a luz en seco, frente a las expectativas creadas y al resultado de los aditivos convencionales, no era un problema de concentración en defecto. Así pues se prepararon muestras aditivadas al 8, 16 y 40% de nanopartículas de óxido de cerio

Pero en las pruebas iniciales, se observó, que a mayor concentración, en radiación en seco, peor eran los resultados, y aunque por microscopía electrónica de barrido, no parecía que la causa fuese la formación de agregados, teniendo en cuenta que una baja eficacia puede deberse a estos, y que a partir de una concentración específica en cada aditivo, aunque desconocida pues depende de cada matriz polimérica, existe el riesgo de que se formen agregados, decidimos hacer optimizaciones de formulación trabajando en concentraciones menores a las recomendadas, pero los resultados obtenidos, nos han llevado a descartar estas formulaciones con menor concentración, pues la eficacia es significativamente menor, y la durabilidad de los recubrimientos no es aceptable, tanto con las nanopartículas de óxido de cerio como con las de óxido de zinc.

Se caracterizaron las 3 muestras mediante AFM para ver si encontrábamos diferencias en la rugosidad por la formación de agregados, que es uno de los problemas en la incorporación de nanopartículas en productos de acabado y más especialmente al trabajar con concentraciones altas.



Aunque como nos pasaba con pruebas anteriores, teníamos problemas de reproducibilidad al ser el soporte, pino, poco homogéneo y muy poroso.

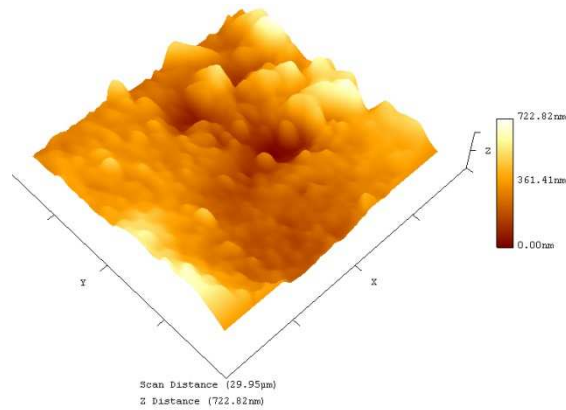


Imagen 13. Extracto de resultados de medidas realizadas mediante microscopía de fuerza atómica. Muestra **G2_A1_8%**, producto base aditivado en un 8% con nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 .

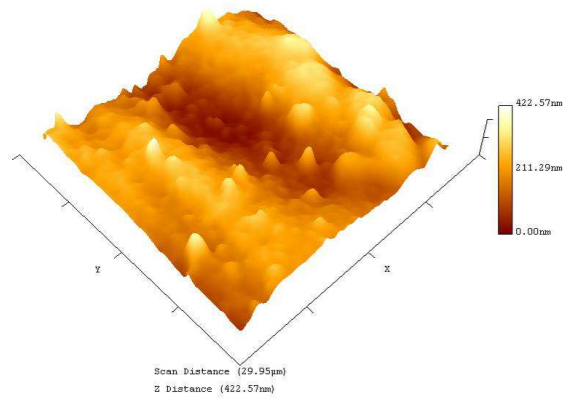


Imagen 14. Extracto de resultados de medidas realizadas mediante microscopía de fuerza atómica. Muestra **G2_A1_16%**, producto base aditivado en un 16% con nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 .

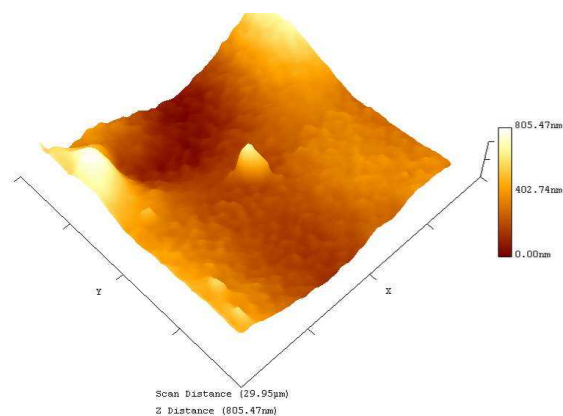


Imagen 15. Extracto de resultados de medidas realizadas mediante microscopía de fuerza atómica. Muestra **G2_A1_40%**, producto base aditivado en un 40% con nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 .

Se observa una clara diferencia de comportamiento en los 4 formulados, pero al recopilar los resultados para profundidad y rugosidad, lo que observamos es que ambos parámetros disminuyen al incorporar nanopartículas al producto base, pero no hay una correlación entre los resultados y las concentraciones ensayadas.

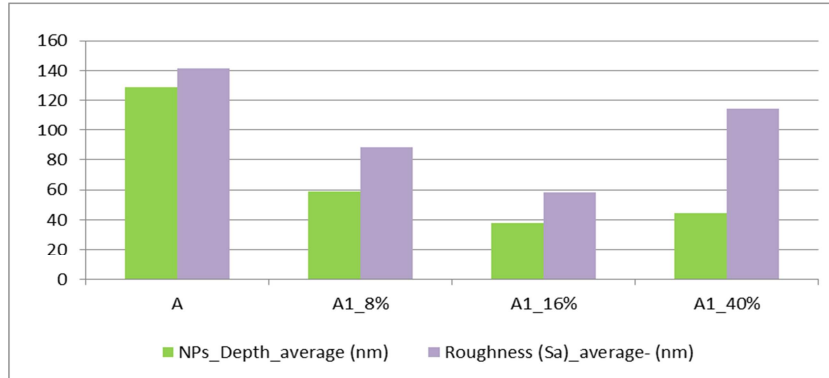


Gráfico 14. Profundidad y rugosidad promedio (nm) determinados mediante AFM para las mezclas A1_8%, A1-16% y A1_40% aplicadas sobre pino.



Imagen 16. Muestras aplicadas sobre pino: 100 horas de radiación: A1_16%_PR2 / A1_16%_PR5 / A1_40%_PR2 / A1_40%_PR5

Cuanto mayor es la concentración de nanopartículas, mayor es la diferencia de color. Analizando las muestras con equipo de análisis de imagen retirando la película, volvemos a confirmar como en etapas anteriores, que el cambio de coloración se da en el sustrato y no en el recubrimiento que presenta buen aspecto.

Por otra parte, en las pruebas con concentraciones por debajo de las recomendadas, los resultados son peores, como se puede apreciar en las siguientes imágenes y en el gráfico.

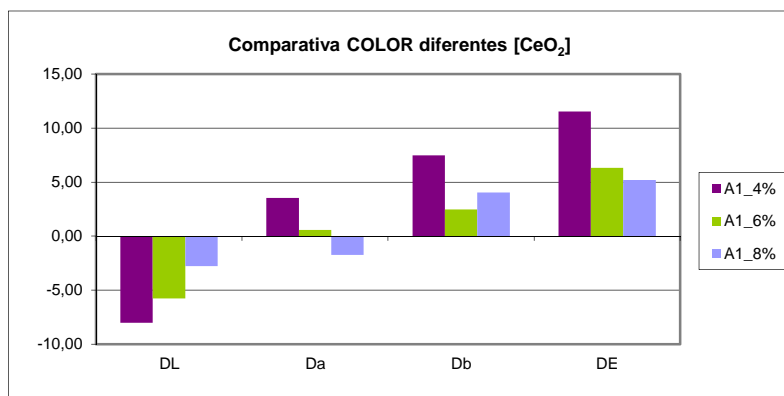


Imagen 17. Diferencia de color y de coordenadas cromáticas para varios porcentajes de aditivación de óxido de cerio.

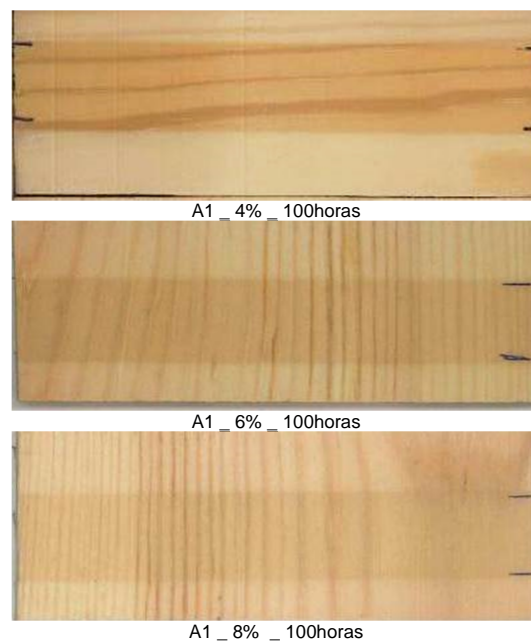


Imagen 18. Resultados de la exposición en seco a 100 horas de lámpara de xenon.

Aun con todos estos resultados, se replantea la prueba de concentraciones y se decide preparar más muestras con exceso de concentración, y se prepara una nueva batería de muestras con el aditivo de nanopartículas de óxido de cerio al 26% en lugar del 8% recomendado por el fabricante, y en el caso de las muestras con aditivo de nanopartículas de óxido de zinc, se preparan nuevas con un porcentaje del 20% en lugar del 6% recomendado por el fabricante. La finalidad de esta nueva prueba es para verificar, por una parte que el problema no ha sido su preparación, pero además para, en caso de que fallen, conocer su modo de degradación.

Se prepara una nueva batería de muestras como la inicial del grupo G2 para una mejor interpretación de los resultados, así como para confirmar los anteriores en el caso de las muestras incoloras G2_A y G2_B, y las pigmentadas G2_C y G2_D.

Estas muestras se aplican tanto sobre pino como sobre iroko, y también sobre un derivado de fibrocemento, como material inerte, para verificar la influencia del soporte en el comportamiento final.

Se caracterizan mediante la prueba de envejecimiento artificial pero en este caso con lámparas UV-A340 en lugar de xenon y combinando ciclos de condensación – radiación – pulverización. Caracterización mediante envejecimiento artificial en equipo QUV (UNE EN 927-6). En esta tarea se hace la caracterización previa a 2 ciclos de 168 horas cada uno, comportamiento a corto plazo, y en la tarea 6.4, se hace la caracterización hasta 1008 horas, comportamiento a medio plazo

Para este envejecimiento, a diferencia del realizado con muestras de pruebas anteriores en el equipo con lámpara de xenon y pulverización, por la disposición de las muestras, es necesario sellar cantos y trasera, con un recubrimiento epoxídico de dos componentes del

que aplicamos 3 capas con secado de 24 horas entre cada una de ellas. Y se acondicionan las muestras en condiciones de humedad y temperatura controladas durante 15 días antes de iniciar el ensayo.

En las siguientes gráficas se representan las variaciones de color total, ΔE , y de las coordenadas cromáticas para las diferentes muestras tras los dos ciclos de exposición.

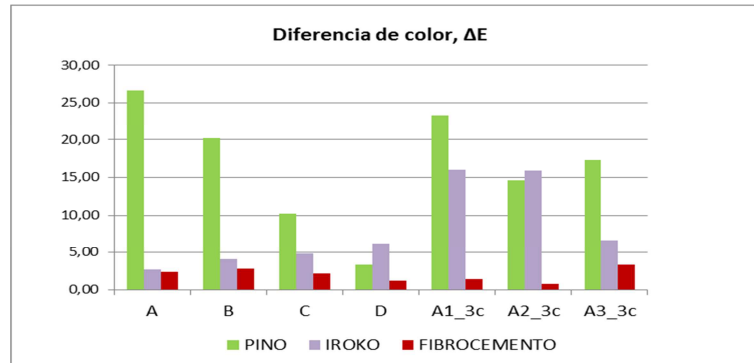


Imagen 19. Diferencia de color, ΔE , para las diferentes muestras ensayadas sobre los tres sustratos utilizados: pino, iroko, fibrocemento.

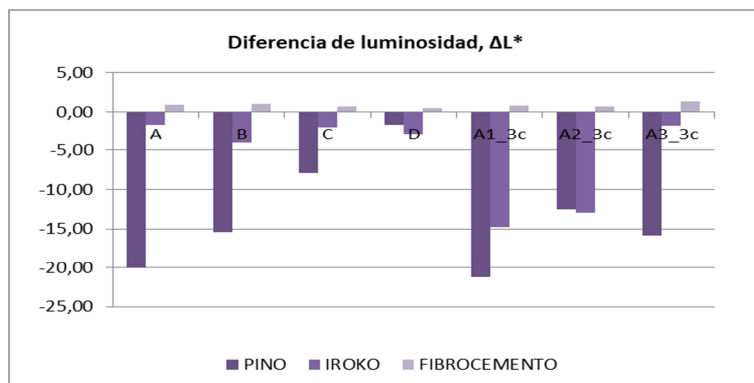


Gráfico 15. Diferencia de la coordenada cromática L^* , luminosidad, para las diferentes muestras ensayadas sobre los tres sustratos utilizados: pino, iroko, fibrocemento.

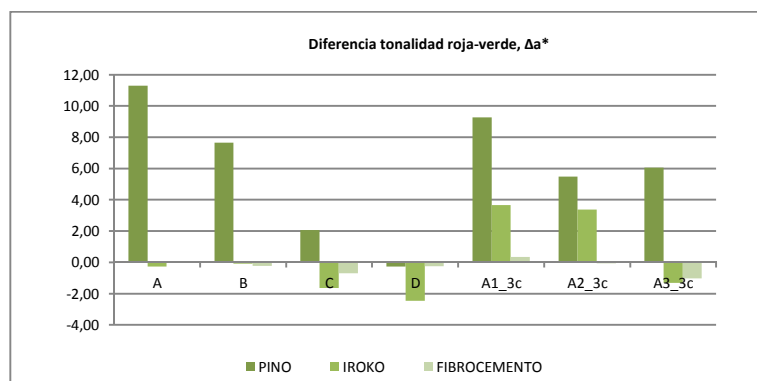


Gráfico 16. Diferencia de la coordenada cromática a^* , cambio en la tonalidad roja o verde, para las diferentes muestras ensayadas sobre los tres sustratos utilizados: pino, iroko, fibrocemento.

El oscurecimiento más marcado en el pino, en los formulados incoloros, se deduce también de las diferencias negativas en la coordenada cromática de luminosidad, L^* , mayores que en el iroko, y en los valores positivos para las diferencias de las coordenadas de amarilleamiento, b^* , y de tonalidad rojiza, a^* .

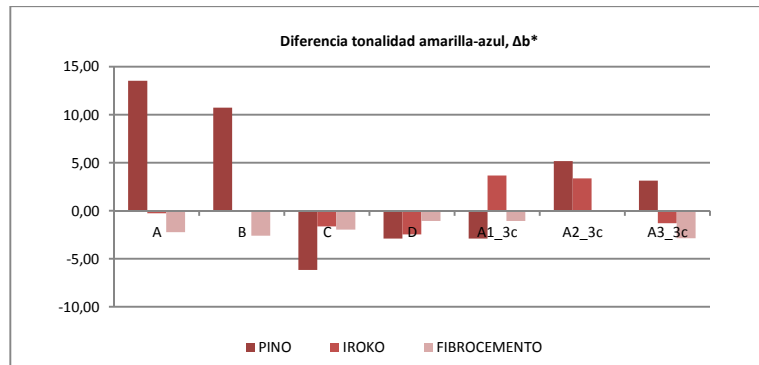


Gráfico 17. Diferencia de la coordenada cromática b^* , cambio en la tonalidad amarilla o azul, para las diferentes muestras ensayadas sobre los tres sustratos utilizados: pino, iroko, fibrocemento.

En el iroko, en el que no se observa el oscurecimiento del pino, los valores para las diferencias de las coordenadas a^* y b^* son menos significativos, y es la coordenada L^* , luminosidad, la que tiene más peso en el diferencia de color total, ΔE .

De la valoración visual, se deduce, que en todos los casos, la película está en buen estado, pero dependiendo del sustrato y del formulado tenemos diferencias de color más o menos marcadas, y desde el punto de vista del usuario final, los tres formulados con nanopartículas aplicados sobre el pino, darían sensación de defecto, mientras que el resto de muestras se aceptarían.



Imagen 20. Muestras 2 ciclos de ensayo, 336 horas. De izquierda a derecha: A, B, C, D, A1_3c, A2_3c, A3_3c, aplicadas sobre PINO, IROKO y FIBROCEMENTO

Por otra parte, con el aditivo con nanopartículas de óxido de titanio, TiO_2 , que se podía utilizar bien como aditivo, bien como capa de imprimación, y con el que se ha trabajado en las etapas anteriores utilizándolo como aditivo, en esta tarea, se hicieron pruebas disminuyendo la concentración para ver si podíamos mejorar el aspecto final y también, utilizándolo como imprimación para acabados con filtros convencionales, y para acabados con nanopartículas.

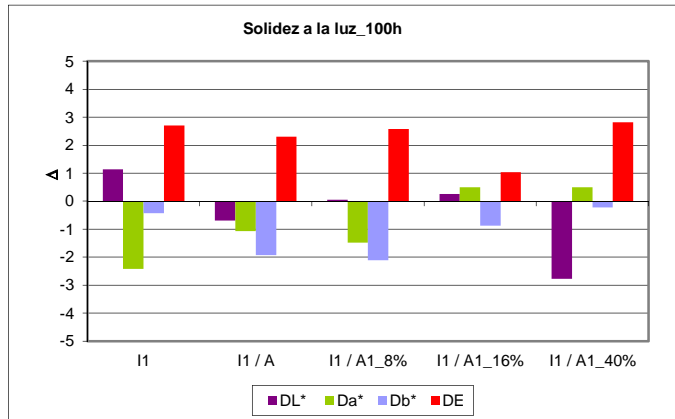


Gráfico 18. Diferencia de color y de coordenadas cromáticas para los diferentes procesos con imprimación de nanopartículas de TiO_2 como base.

El mejor comportamiento se obtiene al combinar una capa de imprimación con una capa de lasur base aditivado con un 16% de dispersión de nanopartículas de óxido de cerio, mientras que la capa de acabado aditivada por si sola no conseguía una protección del sustrato adecuada.

Se ha visto, que en las pruebas previas realizadas hasta el momento, caracterización a corto plazo, que parece ser más efectiva la dispersión de nanopartículas de TiO_2 que las dispersiones de nanopartículas de CeO_2 o de ZnO , si bien estas últimas garantizan un aspecto mucho más natural, mientras que en las muestras con TiO_2 , el aspecto inicial en algunos casos no sería ni aceptable en el mercado en base a los gustos actuales de los consumidores, que demandan un aspecto lo más natural posible.

Con estas formulaciones se han realizado pruebas de envejecimiento artificial en QUV. A continuación se muestran los resultados para los 3 soportes estudiados.

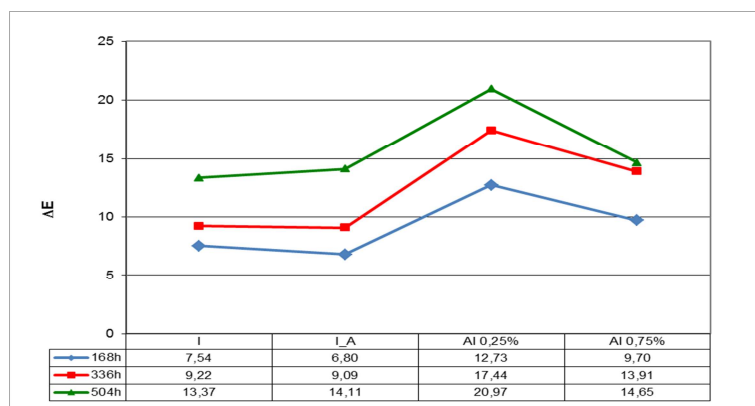


Gráfico 19. Diferencia de color, ΔE , para los procesos con nanopartículas de TiO_2 /PINO

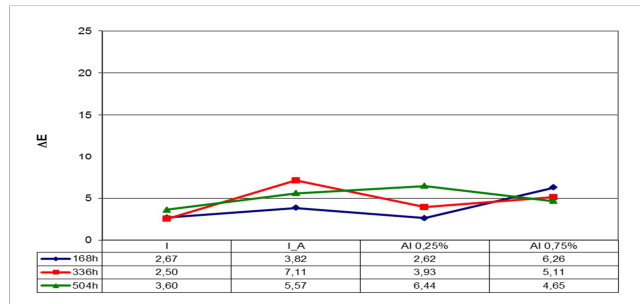


Gráfico 20. Diferencia de color, ΔE , para los procesos con nanopartículas de TiO_2 sobre IROKO

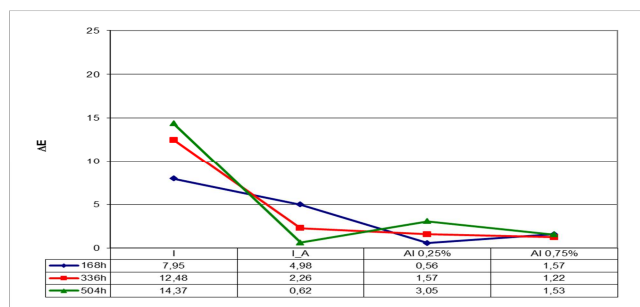


Gráfico 21. Diferencia de color, ΔE , para los procesos con nanopartículas de TiO_2 sobre FIBROCEMENTO



Imagen 21. Muestras aplicadas sobre FIBROCEMENTO, PINO e IROKO tras 336h horas de exposición. De izquierda a derecha: muestra I1, I+A, Al 0,25, Al 0,75.

Atendiendo únicamente a los valores de diferencia de color, ΔE , los valores más altos se obtienen con las muestras de pino, seguidas de las de iroko, y las diferencias más pequeñas se registran en las muestras de fibrocemento, confirmándose de nuevo que el problema no son los acabados sino los soportes. De todos modos, el comportamiento de los formulados en general, se consideraría adecuado con una diferencia máxima de 6.44 puntos, dependiendo del soporte.

Por otra parte, se diseñaron nuevos desarrollos, basados en la combinación de las nanopartículas con HALS. Se realiza como prueba de eficacia preliminar el ensayo de solidez a la luz en seco. Los cambios más significativos, como en otras series ensayadas, se producen durante las 100 primeras horas de exposición, y en general, los cambios que se observan, consisten en el habitual amarilleamiento del sustrato de pino, en las tres muestras, si bien es más marcado en la muestra AH1. Si comparamos con el formulado base, G2A, sí que se consigue una mejora, pero el cambio de color sigue apareciendo.

Tras 500 horas de exposición el efecto es el mismo pero un poco más acentuado, y comparando con el formulado base, sigue habiendo mejora, pero en cambio no se comporta mejor que el formulado base con filtros convencionales, G2B, por lo que no resulta útil. Por otra parte, si comparamos con las muestras iniciales con nanopartículas sin HALS, muestras A1, A2 y A3, se comportan en el mismo orden que A1 y A3, pero mejoran el comportamiento de A2 con nanopartículas de óxido de zinc. Aun así siguen comportándose peor que el base con filtros orgánicos convencionales, muestra G2_B.



Imagen 22. 500 horas de exposición a la radiación con lámpara de xenon en seco. De izquierda a derecha: muestra A1H, A2H, A3H.

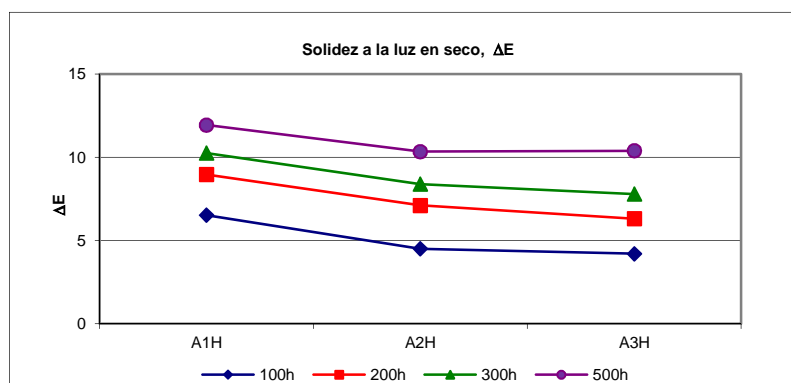


Gráfico 22. Diferencia de color, ΔE , para los procesos con HALS aplicados sobre PINO.

La mayor diferencia de color la presenta el producto A1H. El cambio como se aprecia también en la valoración visual, es más acusado durante las 100 primeras horas, pero va aumentando gradualmente con el periodo de exposición y se mantiene la misma tendencia durante toda la prueba.

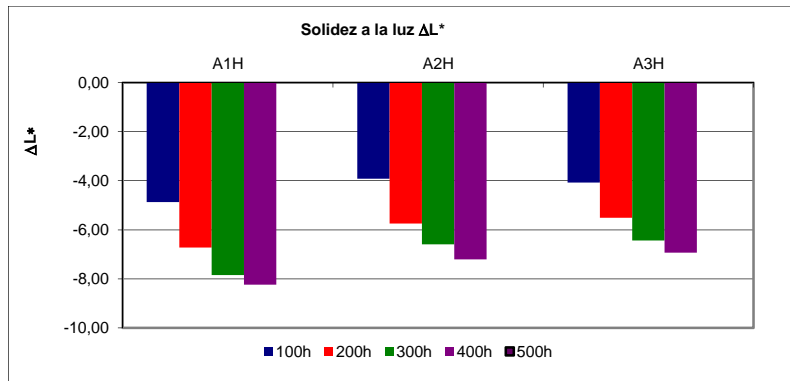


Gráfico 23. Diferencia de la coordenada cromática L^* , luminosidad, para los procesos con HALS aplicados sobre PINO.

En todas las muestras, se obtienen diferencias negativas como consecuencia del oscurecimiento que sufren las muestras, siendo más significativo en la muestra A1H.

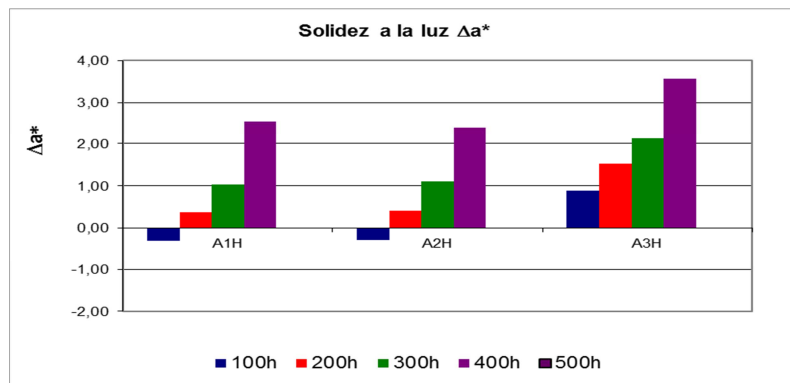


Gráfico 24. Diferencia de la coordenada cromática a^* , tono rojo-verde, para los procesos con HALS aplicados sobre PINO.

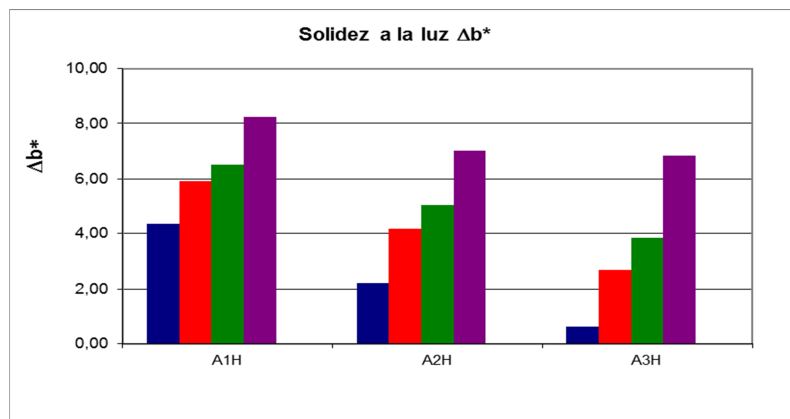


Gráfico 25. Diferencia de la coordenada cromática b^* , tono amarillo-azul, para los procesos con HALS aplicados sobre PINO.

En todas las muestras, a partir de 200 horas de exposición, las diferencias en la coordenada a* son positivas debido al cambio de color con componente rojiza.

En todas las muestras, se obtienen diferencias positivas como consecuencia del amarilleamiento que sufren las muestras.

En base a los resultados obtenidos, para la tarea de verificación adecuación al uso, se decidió también, hacer pruebas de incorporación de pigmentos inorgánicos en muy baja concentración a las formulaciones base. La finalidad era mejorar la durabilidad de los productos incoloros, puesto que si se utilizan óxidos de hierro transparentes, estos actúan también como filtros, pero añadidos en muy baja concentración, para no obtener un pigmentado convencional, y que no se modifique el aspecto natural que se obtiene con los acabados incoloros. Partiendo de este formulado base, se formularán otros dos con las dispersiones de nanopartículas de óxidos de zinc y de cerio.

4. Determinación de la adecuación al uso en madera de exterior de los acabados finales.

El objetivo de actividad era verificar si los productos y procesos seleccionados de entre los desarrollados, en base a los resultados obtenidos en las pruebas de las tareas anteriores, cumplen con los requisitos técnicos necesarios para su utilización como recubrimientos para madera en exterior.

Se ha estudiado la idoneidad de los acabados obtenidos para uso sobre soportes de madera y derivados en exterior según normativa técnica vigente específica, nacional y europea, para recubrimientos de madera para exterior. Principalmente se ha trabajado con los siguientes grupos de muestras:

- formulaciones del grupo G2, dependiendo de la tarea, con el proceso inicial monocomponente y/o con la optimización del proceso utilizando una imprimación base
- formulaciones seleccionadas del grupo G2I, por ser las que mejores resultados habían dado en las pruebas de caracterización previa
- formulaciones del grupo G2 con exceso de concentración, formulaciones del grupo G0 que se desarrollaron al inicio de este proyecto y que se descartaron por los resultados obtenidos a corto plazo. Con estas muestras, si bien los resultados no eran aceptables a ya a corto plazo, el comportamiento mostrado hacía interesante seguir con su evaluación para hacer un seguimiento de su modo de degradación, sobre todo en envejecimiento artificial y natural, y obtener conclusiones aprovechables en proyectos posteriores de esta tecnología que se puedan plantear en un futuro próximo.

Estas pruebas son necesarias porque, una vez conseguido el aspecto y las características básicas adecuadas en las etapas anteriores, es necesario determinar que además de los requisitos estéticos también se cumplen los requisitos técnicos exigibles en función del uso final al que se destine la superficie. Se han realizado estudios en base a los ensayos

específicos para determinar la adecuación al uso para exterior (mueble, superficies decorativas o estructurales).

Se compararán los resultados obtenidos con los criterios internos de AIDIMA, pues no se han encontrado especificaciones o requisitos técnicos para la normativa que se aplica.

4.1.- GRUPO SIN CAPA DE IMPRIMACIÓN

Los resultados, indicados de una forma general y cualitativa que sea útil para su posterior estudio comparativo, son:

- Cold-check: todos los lasures estudiados, independientemente de su aditivación, dan resultados que indican que el comportamiento es correcto, no observándose cambio de color, ni aparición de grietas, ni otro tipo de daños
- Permeabilidad al agua líquida (PAL): todos los lasures estudiados, independientemente de su aditivación, dan un buen aspecto tras la realización del ensayo, pero todos permiten una excesiva absorción de agua, superior a 250 g/m², lo que implica que las muestras se tengan que clasificar como clasificación no estables según la norma EN 927-2. Este resultado es el que los lasures que hay en el mercado, sin adiciones especiales, presentan cuando se aplican como en este caso, sin imprimación y con poca capa (aproximadamente 150g/m² de un producto con un contenido en sólidos alrededor del 35%)
- Solidez a la luz en seco: hay que distinguir entre el comportamiento de productos pigmentados y el de productos incoloros. El de los productos pigmentados es bueno, tanto en lo que se refiere al cambio de color, ya que éste no es muy visible, como en lo que se refiere al daño de la película (grietas, enyesado o formación de polvo proveniente de las cargas, velados,...). En cambio, en los productos incoloros, la película permanece sin este tipo de deterioro, es decir, no se degrada significativamente en cuanto a su naturaleza y elasticidad, pero sí se observa un cambio de color, independientemente del tipo de aditivo con que se haya formulado
- Envejecimiento artificial QUV 2016h: también hay que distinguir entre productos pigmentados e incoloros. Los pigmentados dan un buen comportamiento, tanto en cambio de color, como en ausencia de degradación de otro tipo de la película, pero, con este ensayo, sí se observan daños, tanto de cambio de color, como de deterioro en sí de la película de recubrimiento, en los productos incoloros. Sólo se encuentra la excepción del producto A1, lasur aditivado con dispersión nanopartículas CeO₂, que muestra un buen comportamiento frente a cambios de color y de deterioro general de la película. Es de resaltar que las aplicaciones sobre iroko dan, en general, peores comportamientos que las aplicaciones sobre pino.
- Envejecimiento natural 9 meses: como en el caso anterior, también hay que distinguir entre productos pigmentados e incoloros. Los productos pigmentados vuelven a dar un buen comportamiento, en cambio de color y en degradación de la película, debiendo hacer en los incoloros una diferenciación:

Productos incoloros B (lasur con filtro orgánico filtro UV y HALS) y A1 (lasur con dispersión nanopartículas CeO₂) dan lugar a cambios de color, pero no a otro tipo de degradación de la película

Productos incoloros A (lasur), A2 (lasur con dispersión nanopartículas ZnO) y A3 (lasur con dispersión nanopartículas CeO₂ y dispersión nanopartículas ZnO) también muestran degradación de la película de recubrimiento

Es de destacar que en todos estos casos, al igual que en el ensayo de arriba, las muestras de iroko recubiertas también muestran peor comportamiento que las muestras de pino aplicadas.

Como complemento a todo lo arriba expuesto, hay que indicar que el mismo tipo de aplicaciones también se realizó sobre fibrocemento, material inerte a la radiación para el cambio de color y que no sufre deterioros tales como levantamiento de la fibra, no se agrieta (las condiciones deben ser tremendamente drásticas para que se dé el caso), una vez aplicado y alcanzado el equilibrio, ya no se produce una absorción progresiva del producto,... Los resultados mostrados con estas aplicaciones sobre fibrocemento pusieron de manifiesto que, en ningún caso, independientemente de la formulación del lasur, se producía deterioro de la película.

Asimismo, es de destacar que aquí se han dado una serie de resultados desde una perspectiva global, indicando, en conjunto, las observaciones detectadas y medidas, pero que la dispersión y variabilidad de los resultados ha sido muy elevada a lo largo de todo el proyecto, lo que significa la dificultad que hay para encontrar una homogénea dispersión de las cargas y una elevada estabilidad del lasur formulado y aplicado.

4.2.- GRUPO CON CAPA DE IMPRIMACIÓN

Dados los resultados que se iban obteniendo, se decide que había que combinar las pruebas de las muestra tal como aparecen en el capítulo de arriba, sin imprimación, con pruebas similares pero depositando una capa de imprimación previamente a la aplicación de las diferentes formulaciones de lasures.

La capa de imprimación consiste en un polímero acrílico de bajo contenido en sólidos, típico de los sistemas de recubrimiento para exterior. En realidad el polímero acrílico es un poliuretano formado tras la reacción de un polioliol, que proviene de una resina acrílica, y de un poliisocianato alifático (cadena longitudinal sin presencia de grupos aromáticos, más resistente a los cambios de color que los poliisocianatos aromáticos) . Los poliuretanos son los productos más versátiles que hay en el mercado para recubrimientos de madera, teniendo una muy buena adherencia con ésta a causa de los puentes de hidrógenos que se pueden establecer entre la celulosa y el poliuretano, especialmente con la presencia de agua (que siempre hay, dada la humedad de la madera). De entre los poliuretanos, los que proceden de resinas acrílicas destacan por su elasticidad y por la ausencia de amarilleo, lo que les hace los mejores candidatos para proteger piezas que vayan a estar ubicadas en ambientes de exterior.

Al igual que en el apartado anterior, los resultados, indicados de una forma general y cualitativa que sea útil para su posterior estudio comparativo, son:

- Cold-check: todas las muestras presentan un buen comportamiento, tanto en lo relativo al cambio de color, como en lo relativo a la degradación general de la película de recubrimiento, por lo que, como se ha indicado en el caso de sistemas sin capa de imprimación, ello implica que la elasticidad de los recubrimiento, así como su adherencia al soporte, son adecuadas
- Permeabilidad al agua líquida, PAL: el aspecto de todas las muestras es adecuado, observándose una significativa mejora del comportamiento frente a la absorción de agua respecto de los valores obtenidos para la serie sin imprimación, llegando a poder clasificar las muestras como semi-estables, según la norma EN 927-2, lo que las hace válidas para usos como revestimientos machihembrados, barreas antisonoras y estructuras de madera, entre otros. La imprimación, aunque tenga poco gramaje y bajo contenido en sólidos, cuenta con la presencia de una resina que permite formar fácilmente una película de protección de la madera, lo que hace que sirva de barrera física para la entra de agua de lluvia
- Solidez a la luz en seco 500 h: al igual que sucede con las muestras sin imprimación, no se observa en ningún caso deterioro general de la película de recubrimiento, pero sí cambios de color significativos (en esta ocasión todos los productos son incoloros, estando sólo uno, muy ligeramente coloreado, el identificado como E, al llevar pigmento inorgánico en muy baja concentración, de manera que apenas da tono). La capa de imprimación, transparente y no específicamente adicionada, no ofrece una protección especial frente a la acción de cambio de color de la radiación. A continuación se puede observar los cambios de color de las diferentes formulaciones probadas.

Se observa una significativa disminución del cambio de color entre la muestra con lasur sin aditivar y las muestras con lasur aditivadas, siendo muy elevado el cambio de color en la muestra con lasur sin aditivar.

En esta serie de muestras el efecto de los aditivos no es tan decisivo como con el otro soporte.

- Envejecimiento artificial QUV (debido a que el ensayo se ideó una vez e iban conociendo los resultados de las pruebas de las muestras sin imprimación, este envejecimiento lleva la mitad del tiempo estipulado): en todas las muestras, independientemente de la formulación, se observa cambios de color significativos, pero las películas de recubrimiento permanecen sin ningún otro tipo de deterioro. Respecto a las muestras sin capa de imprimación, sí se observa en este ensayo una mejoría, ya que en cuando no se emplea esta capa, sólo en la muestra de lasur aditivado con dispersión nanopartículas CeO₂ no se observó deterioro de la película. El QUV implica la acción de la luz, de la temperatura, de la humedad y de la lluvia, sirviendo ya en este caso la protección extra que proporciona la capa de producto acrílico aplicada. Cierto es que el ensayo aún se encuentra en marcha, habiendo realizado esta valoración a la mitad del tiempo que en el caso de las muestras sin la capa de imprimación, pero, como ya se ha

mencionado, los daños se producen, habitualmente, en la primera mitad del envejecimiento.

- Envejecimiento natural (tras 3 meses de ensayo): la disertación es la misma que la indicada para el ensayo de envejecimiento por QUV. En esta ocasión la duración del ensayo de la serie de muestras con imprimación, en el momento de la valoración, es la tercera parte que en el ensayo de las muestras sin imprimación. Cabe esperar el mismo comportamiento que en el caso de arriba, ya que participan los mismos factores de envejecimiento, estando los del ensayo de arriba acelerados y los de éste produciéndose de forma natural.