

PINTURAS HÍBRIDAS DE ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS BASADAS EN RESINA EPOXI ALIFÁTICA-ALCOXISILANOS

Guadalupe Canosa ¹, Paula V. Alfieri ² and Carlos A. Giudice ^{1,2 *}

¹ UTN (Universidad Tecnológica Nacional), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina

**² CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas),
Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina**

***Corresponding author: cagiudice@yahoo.com**

RESUMEN

La presente investigación involucró el diseño de pinturas de altos sólidos, de aplicación en una sola capa, destinadas a la protección de construcciones metálicas con necesidades de mínimo mantenimiento y alta durabilidad; la composición se basó en una resina epoxi alifática curada con un aminosilano y modificada químicamente con alcoxisilanos como material co-formador de película y en rutilo titanium dioxide as opaque pigment, un polisilicato de estroncio y zinc as corrosion inhibitor and, synthetic calcium silicate and barites as extenders.

Los resultados indican que las pinturas diseñadas presentaron una excelente resistencia a la corrosión metálica en cámara de niebla salina y a la formación de ampollas en cabina de humedad relativa 100%, incluso sustancialmente superiores a aquéllas formuladas con los convencionales diglicidil éter del bisfenol A; esta mejorada performance de las pinturas orgánica-inorgánicas se debería a la formación de uniones covalentes con el sustrato del tipo $\equiv\text{Si-O-Metal}$.

Finalmente, las pinturas híbridas diseñadas presentaron también una elevada retención de color y brillo. Por lo tanto, las estructuras expuestas en ambientes no muy agresivos no requerirían una capa de pintura de terminación (el nivel creciente de polisiloxano en el ligante conduce a un incremento de la resistencia a la intemperie) como en el caso de las epoxi convencionales.

Palabras clave: acero, epoxi alifática, siloxano, polisilicato de estroncio y zinc, silicato de calcio sintético, permeabilidad, corrosión, ampollamiento, color, brillo

1. INTRODUCCIÓN

Entre los polímeros inorgánicos se encuentran los derivados del silicio; los alcoxisilanos, precursores de los polisiloxanos, tienen en su estructura molecular enlaces químicos del tipo $\equiv\text{Si-O-}$ de alta resistencia; en ellos, el valor de la energía de enlace supera holgadamente a la del -C-C- presente en los polímeros orgánicos (por ejemplo, resinas epoxídicas y poliuretánicas) [1].

Los alcoxisilanos de uso más frecuente en pinturas presentan cadenas hidrocarbonadas vinculadas por enlaces covalentes al silicio, preferentemente alifáticas para evitar el amarillamiento que generan las estructuras aromáticas expuestas a la luz solar; a medida que aumenta la longitud de la cadena la hidrofobicidad se incrementa.

Los restantes enlaces covalentes vinculan el silicio con átomos de oxígeno y a través de éstos con hidrógeno o con grupos alquilo también con una cadena de longitud menor a los cinco o seis átomos de carbono para facilitar la cinética de las reacciones incluidas en el proceso sol-gel.

Los alcoxisilanos son solubles en alcoholes y en hidrocarburos tanto aromáticos como alifáticos.

Resulta oportuno explicitar que la reactividad de los alcóxidos se incrementa con el número de grupos -OH y $\text{-OC}_2\text{H}_{2n+2}$ presentes en su estructura ya que éstos permiten la obtención de redes macromoleculares que contienen átomos de oxígeno, a través de reacciones de hidrólisis y condensación (resulta conveniente que haya al menos dos grupos hidrolizables para la polimerización) [2-6].

En este proceso, el pH juega un papel importante; a valores inferiores al punto isoeléctrico de la sílice se forma un gel polimérico mientras que a valores netamente alcalinos se forma un gel coloidal de menor superficie específica y densidad.

A medida que la gelificación progresa, se produce una contracción volumétrica espontánea e irreversible de la red gelificada, con la expulsión del líquido de los poros (alcohol y agua de las reacciones de hidrólisis y condensación) formando el llamado xerogel.

En pinturas conformadas particularmente sólo por polisiloxanos se debe evitar la formación de grietas durante el secado provocadas por la elevada tensión superficial (creciente diferencia de presión a medida que disminuye la distancia entre las partículas).

La solución más simple consiste en permitir la evaporación de los productos de reacción a una velocidad muy reducida; este método, si bien es efectivo, no resulta en muchos casos práctico debido a los prolongados tiempos de secado requeridos (semanas e incluso meses para formar un sistema seco sin grietas). El citado lapso puede disminuirse sustancialmente incorporando aditivos químicos que modifiquen la tensión superficial del líquido intersticial, permitiendo la eliminación rápida de los componentes volátiles sin formación de grietas.

Resulta oportuno mencionar que cuando los polisiloxanos se emplean conjuntamente con resinas orgánicas, generalmente no se observan grietas durante la formación de la película.

El objetivo de la presente investigación fue el diseño de pinturas híbridas de alto contenido de sólidos, recomendadas para la aplicación en una sola capa y destinadas a la protección de construcciones metálicas con necesidades de mínimo mantenimiento y alta durabilidad incluso expuestas a la intemperie, basadas fundamentalmente en una resina epoxi alifática, curada con un aminosilano y modificada químicamente con alcoxisilanos como material co-formador de película y dióxido de titanio como pigmento opaco, un polisilicato de estroncio y zinc como pigmento inhibidor y en un silicato de calcio sintético y barita como extendedores.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos incluyeron las siguientes etapas: (i) la selección de la resina epoxi alifática, (ii) la selección de un aminosilano como agente de curado de la resina epoxi alifática y de alcoxisilanos como material co-formador de película, (iii) el

diseño de la pigmentación, (iv) la formulación y manufactura de las pinturas anticorrosivas híbridas, (v) la preparación de los paneles metálicos y, finalmente, (vi) los ensayos de laboratorio para establecer el comportamiento de los paneles experimentales.

2.1 Selección de la resina epoxi alifática

Las pinturas epoxídicas son ampliamente conocidas y han logrado alta aceptación comercial como recubrimientos protectores y decorativos para su aplicación sobre sustratos diversos (acero, hormigón, etc.). Sin embargo, en general no presentan buena resistencia a la fracción ultravioleta de la luz solar cuando son expuestas por lapsos prolongados a la intemperie antes de la aplicación de la pintura intermedia o de terminación [7].

Por lo tanto, surgió la necesidad de desarrollar pinturas basadas en resinas epoxídicas con mejor retención de color y brillo. Ello se ha logrado modificando las resinas epoxi convencionales (glicídicas, elaboradas a partir del bisfenol A y epichlorhidrina) con resinas acrílicas y también empleando resinas melamínicas co-eterificadas con grupos epoxi y resinas de poliéster epoxidadas. Resulta oportuno mencionar que los desarrollos citados, si bien permitieron alcanzar mejor resistencia a la intemperie, en general presentan inferior resistencia a la corrosión que las pinturas basadas en las resinas epoxídicas convencionales [8-12].

Como es bien conocido, las resinas epoxi alifáticas parten de alcoholes (generalmente dioles y sólo en algunos casos mono y polioles) epoxi-funcionalizados con epichloridrina, generando glicidil éteres mono, di y polifuncionales. Los alcoholes alifáticos conducen a resinas de mayor flexibilidad mientras que los cicloalifáticos compatibilizan mejor el balance de la dureza con la flexibilidad.

En los últimos años se están estudiando sistemas híbridos conformados por resinas epoxi y polisiloxanos para pinturas de terminación [13-19]. En estos estudios se han empleado resinas epoxi alifáticas para mejorar el comportamiento frente a la luz solar (las estructuras aromáticas producen pérdida de color y brillo), con dos grupos epóxido por molécula, preferentemente en forma líquida (habitualmente incoloras a

ligeramente amarillentas; densidad entre 1,05 y 1,10 g.cm⁻³) para reducir el nivel de componentes volátiles de la composición y con un peso equivalente de epóxido (WPE, “weight per epoxide”) generalmente entre 150 y 300.

Para las presentes investigaciones que involucran el estudio de pinturas híbridas de altos sólidos se ha seleccionado una resina epoxi alifática líquida: éter diglicídico del 1,4-butanodiol (WPE 171).

2.2 Selección de un aminosilano como endurecedor de la resina epoxi alifática y de alcoxisilanos como material co-formador de película

En lo referente al aminosilano como agente de curado de la resina epoxi alifática, es importante mencionar que, en general, resulta conveniente seleccionar aminosilanos difuncionales (reactividad dos, es decir que presenten sólo dos hidrógenos amínicos) dado que reaccionan con la resina diepoxídica alifática para formar un polímero epoxídico lineal con una superior resistencia a la intemperie.

Teniendo en cuenta que a valores ácidos se forma un elevado número de oligómeros (reducido peso molecular) y que a valores alcalinos se constituyen pocas y grandes unidades poliméricas (alto peso molecular), se seleccionó para esta investigación el aminopropil metildietoxisilano (fórmula química, C₈H₂₁NO₂Si; peso molecular, 191,3; peso equivalente, 95,7; aspecto, líquido claro; densidad, 0,916 g.cm⁻³). Los grupos amino de los alcóxidos seleccionados le otorgan alcalinidad en solución acuosa y se comportan como catalizadores alcalinos de las reacciones de hidrólisis y condensación.

A partir del peso equivalente del aminosilano (peso molecular dividido por el número de átomos de hidrógeno activos) y el WPE de la resina epoxi alifática considerada, se calculó la cantidad estequiométrica de aminosilano a incorporar a una masa dada de la base epoxídica.

Con respecto al polisiloxano seleccionado como material co-formador de película, el peso molecular más conveniente depende del uso. Así, por ejemplo, para su empleo como único aglutinante en pinturas no debe ser inferior a 700-800 con el fin de

producir una densa red macromolecular con adecuadas propiedades de película ni tampoco superior a 5000-6000 para no generar sistemas muy viscosos que obliguen a la incorporación de solventes para facilitar su aplicación y que incrementan además el contenido de componentes orgánicos volátiles de la formulación (VOC, “Volatile Organic Compounds”). En cambio, el peso molecular de los polisiloxanos como modificadores reactivos de otros materiales formadores de película que conducen a sistemas híbridos (epoxi, poliuretano, acrílico, etc.) resulta conveniente que sea inferior a 300-400 para elaborar productos de alto contenido de sólidos.

Las características mencionadas de los compuestos inorgánicos derivados del silicio condujeron a la selección de los siguientes alcoxisilanos como coligante de la citada resina epoxi alifática: dimetildietoxisilano (fórmula empírica, $C_6H_{16}O_2Si$; peso molecular, 148,3; líquido claro; densidad, $0,851 \text{ g.cm}^{-3}$); metiltrietoxisilano (fórmula empírica, $C_7H_{18}O_3Si$; peso molecular, 178,3; líquido claro; densidad, $0,895 \text{ g.cm}^{-3}$); líquido claro; densidad, $0,865 \text{ g.cm}^{-3}$) y finalmente tetraetoxisilano (fórmula empírica, $C_4H_{20}O_4Si$; peso molecular, 208,3; líquido claro; densidad, $0,934 \text{ g.cm}^{-3}$).

Las películas híbridas fueron formuladas con las siguientes relaciones en volumen resina epoxi alifática/alcóxido en la composición del material polimérico base: 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30.

Resulta oportuno mencionar que se empleó como referencia una pintura basada en una epoxi convencional (WPE, 500) reticulada con un agente poliamínico (dietilentriamina, peso equivalente 20,6), empleando la misma pigmentación e idéntico valor de la PVC (32%) que en las pinturas híbridas orgánica-inorgánicas.

2.3 Diseño de la pigmentación

Se incluyó un dióxido de titanio tipo R1 (según norma DIN 55912, un tratamiento de superficie con productos orgánicos e inorgánicos, hasta 3; densidad, $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 16) como pigmento opaco; un polisilicato de estroncio y zinc comercial de fácil dispersión (densidad, $3,3 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 34) como pigmento inhibidor y un silicato de calcio sintético (densidad, $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 280) y barita (densidad, $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 9) como extendedores, en relación 3,0/3,0/1,0/1,5 p/p.

2.4 Formulación y manufactura de las pinturas híbridas

2.4.1 Agua para la hidrólisis de los alcóxidos y la policondensación de los silanoles. En la presente experiencia no se incorporó agua en las formulaciones para no afectar la estabilidad en el envase de las pinturas híbridas. Se consideró suficiente la provisión de agua principalmente desde la atmósfera y aquella absorbida en el pigmento y los restantes componentes de la formulación.

2.4.2 Contenido de componentes orgánicos volátiles. Los siloxanos tienen viscosidades muy bajas y por lo tanto permiten la formulación de composiciones de alto contenido de sólidos, es decir pinturas con reducidos valores de VOC (“Volatile Organic Compounds”).

Por su parte, los sistemas epoxi alifáticos-siloxanos tampoco requieren teóricamente solventes en la formulación ya que ambos materiales formadores de película son líquidos; por lo tanto, estos sistemas híbridos podrían diseñarse con un volumen de sólidos de 100%. Sin embargo, para sistemas pigmentados esto no resulta posible desde un punto de vista práctico.

Las pinturas diseñadas en esta experiencia, basadas en epoxi alifático-siloxano, fueron formuladas con un volumen de sólidos del 90% (como solvente se empleó acetato de butilo).

2.4.3 Concentración de pigmento en volumen. Una serie preliminar de pinturas fueron formuladas en un amplio espectro de valores de concentración de pigmento en volumen (PVC, “Pigment Volume Concentration”) con el fin de estimar la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC, “Critical Pigment Volume Concentration”); la preparación de las citadas pinturas y de los correspondientes paneles, con la tensión superficial ajustada en todos los casos a un valor de 40 dina.cm^{-1} , fue realizada como se indica más abajo.

Los valores de la CPVC obtenidos en ensayos preliminares de corrosión (cámara de niebla salina) y de resistencia a la formación de ampollas (cámara de humedad relativa 100%) oscilaron en un estrecho rango comprendido entre 32 y 35% para un espesor de película seca entre 220 y 230 μm para todas las muestras. El bajo valor

de la CPVC es atribuible al elevado índice de absorción de aceite del silicato sintético. El valor de la PVC seleccionado fue 32,0 %.

2.4.4 Manufactura. Los pigmentos se dispersaron en el vehículo consistente en la resina epoxi alifática, el solvente calculado para alcanzar aproximadamente el 90% de sólidos en volumen y el dispersante/estabilizante de la dispersión; el proceso se realizó en una dispersora de alta velocidad, durante aproximadamente 25-30 minutos (7-8 de la cuña Hegman); luego, se incorporó el correspondiente siloxano y finalmente el agente reológico.

Las formulaciones híbridas de resina epoxi alifática y siloxano se prepararon en dos envases libres de humedad; uno de ellos con la base pigmentada indicada y el segundo con el aminosilano.

En forma previa a la aplicación de las pinturas se mezclaron los componentes de ambos envases (la vida de la mezcla, es decir el “pot-life”, osciló entre 5 y 7 horas a 20 °C, sin requerir tiempo de inducción).

2.5 Pintura de referencia

En esta investigación, una resina comercial epoxi bifenoil A se usó como ligante para preparar la pintura de referencia basada en la misma pigmentación que las pinturas híbridas diseñadas; dietilentriamina en cantidad estequiométrica fue usada como agente de curado a temperatura ambiente. Dado que su peso equivalente es 20,6 (PM, 103,0; cantidad de H⁺, 5), para polimerizar 100,0 g de resina epoxi de WPE (“weight per epoxyde”) igual a 500, se requirió 4,1 g de agente de curado (20,6x100/500).

La manufactura se realizó de manera similar a la indicada para las pinturas híbridas.

3. ENSAYOS DE LABORATORIO

3.1 Capacidad anticorrosiva

3.1.1 Permeabilidad al vapor de agua. Este ensayo sobre las películas de pinturas basadas en una epoxi alifática modificada en diferentes proporciones con alcoxisilanos se llevó a cabo bajo los lineamientos de la norma DIN 52615.

Se utilizaron placas de filtro de vidrio de borosilicato de 60 mm de diámetro, 4,5 mm de espesor y porosidad 3; el espesor de película seca osciló entre 220 y 230 μm . Las placas de filtro, con la cara pintada hacia arriba, se introdujeron en un recipiente también de 60 mm de diámetro, en cuyo interior se dispuso agua destilada que no entró en contacto directo con las placas; luego se selló el espacio anular entre la placa y el interior del recipiente de ensayo. Posteriormente, se determinó el peso de referencia.

La probeta se ubicó en una estufa de convección en condiciones de humedad y temperaturas controladas (50% y 23 °C, respectivamente); se determinó la cantidad de vapor que difundió en estado estacionario (peso constante en pesadas con intervalos de 24 horas).

Primeramente, se calculó la densidad de flujo de difusión de agua DDV, expresándola en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ y luego el espesor de aire equivalente a la difusión de vapor de agua Sd (capa de aire en reposo que tiene la misma resistencia a la difusión de vapor de agua que la película de pintura del espesor considerado), empleando la expresión
$$Sd = 20/DDV \text{ según DIN 52615 (valores crecientes se corresponden con menor permeabilidad al vapor de agua).}$$

3.1.2 Grado de corrosión. Para la preparación de los paneles metálicos se emplearon paneles de acero SAE 1010, previamente desengrasados con solvente en fase vapor y arenados al grado Sa 2½ (SIS Specification 05 59 00/67) con 25 μm de rugosidad máxima Rm. El espesor de película seca osciló entre 220 y 230 μm . En todos los casos, y con el fin de asegurar el total secado/curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones controladas de laboratorio (25±2 °C y 65±5 % de humedad relativa) durante diez días antes de comenzar los ensayos.

Los paneles experimentales fueron expuestos durante 2500 horas en cámara de niebla salina bajo condiciones operativas definidas en la norma ASTM D117. Se

evaluó el grado de corrosión tanto en la totalidad del panel (Método B) como el progreso de la oxidación a partir de un corte en X (Método A) realizado con un instrumento cortante hasta la base (ASTM D610).

La falla en el corte en X (Método A) fue evaluada de acuerdo al avance desde la zona de corte; el valor 10 define una falla de 0 mm mientras que cero corresponde a 16 mm o más. Sobre el área general del panel (Método B), la falla fue medida teniendo en cuenta el porcentaje de superficie corroída por el medio; la escala se extiende desde 10 (ninguna falla) a 0 (más del 75% del área oxidada).

3.1.3 Grado de ampollamiento. Este ensayo, realizado sobre paneles experimentales preparados de manera similar a los indicados anteriormente, se realizó durante 2500 horas en una cámara de humedad relativa 100%, bajo los lineamientos de la norma ASTM D2247. La evaluación de la resistencia al proceso osmótico se realizó aplicando la norma ASTM D714, en la que el tamaño de las ampollas se describe en una escala numérica arbitraria de 0 a 10, en la cual 10 representa ausencia mientras que la frecuencia es definida cualitativamente: D (densa), MD (medio densa), M (media) y P (poca).

3.2 Resistencia a la intemperie

El envejecimiento acelerado de los paneles metálicos se realizó en un intemperiómetro de arco de xenón, según ciclo 1 de la Norma ASTM G155 (filtro, luz día; irradiancia, 0,35 W/m².mm; longitud de onda, 340 nm; ciclo, 102 minutos de luz a 63 °C de temperatura de panel negro y 18 minutos de luz y pulverización de agua destilada) durante 300 horas.

3.2.1 Retención de brillo. La determinación de brillo se implementó con un equipo BYK Gardner Spectro Guide, aplicando un ángulo de incidencia y de reflexión de 60°. A los efectos de calcular la retención del brillo de las películas híbridas, se calculó el porcentaje del brillo inicial retenido dividiendo el valor del brillo de la película envejecida por el valor del brillo inicial y multiplicando por 100.

3.2.2 Retención de color. La determinación de color (Sistema CIELAB) se realizó con un aparato BYK Gardner Spectro Guide, empleando la fuente C (representa la

luz solar promedio) con un recorrido de los rayos luminosos $45^{\circ}/0^{\circ}$. Para determinar la retención de color se utilizó la ecuación $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$, donde Δa y Δb representan el incremento o la disminución de los índices de cromaticidad y ΔL la diferencia de luminosidad.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estima que la formación de película de las composiciones híbridas involucra la reacción de adición de los grupos funcionales oxirano, es decir los óxidos de etileno dispuestos en los extremos de la cadena lineal de la resina epoxídica alifática, con los hidrógeno reactivos del aminosilano empleado como agente de curado de la resina epoxi alifática y las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcoxisilanos empleados como coligantes de la citada resina epoxi alifática y de la parte alcoxisilano del propio agente de curado.

Se forma así un polímero totalmente reticulado de resina epoxi-polisiloxano, es decir una verdadera estructura híbrida ya que los componentes orgánico e inorgánico de la pintura se encuentran mutuamente vinculados a través de enlaces químicos (estructura no interpenetrante).

Ensayos de resistencia a la abrasión (método chorro de arena, ASTM D968 y desgaste por rotación, Taber Abraser) realizados en forma complementaria en laboratorio de los sistemas conformados por la resina epoxi alifática-aminosilano por un lado y alcoxisilanos por otro indican que la reacción de curado de la resina epoxi tiene una cinética sensiblemente más baja que las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos; esto fundamenta la formación de las citadas estructuras híbridas y además justifica la no incorporación de agua en la formulación de la pintura.

Paralelamente, las moléculas de alcóxidos que después de la hidrólisis conducen a la formación de silanoles, también establecen enlaces covalentes con el hierro del sustrato metálico: los grupos silanol son rápidamente adsorbidos sobre la superficie del metal mediante formación de enlaces hidrógeno con los grupos hidroxilo de la

superficie metálica (Metal-OH); en una etapa posterior, tales enlaces se convierten en enlaces estables del tipo $\equiv\text{Si-O-Metal}$ en la interfase por pérdida de agua [20-23].

4.1 Anticorrosive performance

El diseño factorial incluyó 3 alcóxidos \times 5 relaciones resina epoxi alifática/alcóxido; en consecuencia, el diseño condujo a un total de 15 pinturas híbridas de altos sólidos. Para estudiar las variables consideradas (efectos principales) se llevó a cabo una interpretación estadística. Primeramente, se calculó la varianza y luego se realizó la prueba F de Fisher. Los resultados indicaron que todas las variables mencionadas presentaron una importante influencia sobre la performance anticorrosiva.

4.1.1 Permeabilidad al vapor de agua. El espesor de aire S_d , que se corresponde con un índice de *permeabilidad al vapor de agua* de las películas formuladas con los productos híbridos diseñados, fue en general creciente (menor flujo difusional de vapor) con la disminución del contenido de alcoxisilanos en el material formador de película, Tabla 1.

Los alcoxisilanos seleccionados, dado que en su estructura tienen sólo una o dos cadenas hidrocarbonadas cortas (uno o dos grupos metilo en el metiltrietoxisilano y en el dimetildietoxisilano, respectivamente) o ninguna cadena hidrocarbonada (tetraetoxisilano), no le confieren hidrofobicidad a la película. El contenido creciente de alcoxisilanos en las muestras, dado que conduce a una disminución de los valores de S_d , corrobora lo arriba mencionado.

Los resultados obtenidos indican que, para cada una de las relaciones resina epoxi alifática/alcóxido estudiadas, los correspondientes valores de S_d se incrementaron para las pinturas basadas en dimetildietoxisilano, metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano. Ello se fundamentaría en la creciente reactividad de los alcóxidos en el orden citado (mayor número de grupos hidrolizables y condensables), lo que conduciría a una estructura polimérica más compacta y por lo tanto con mayor resistencia al flujo difusional de vapor.

Los valores obtenidos también permiten mencionar que la pintura basada en la resina epoxi alifática presentaría mayor índice de permeabilidad que los tres alcoxisilanos seleccionados (extrapolando los valores obtenidos, el valor de Sd se incrementa con el contenido de resina epoxi en el ligante).

Por su parte, la pintura de referencia basada en una resina epoxi convencional presentó el mayor valor de Sd (0,67 m), es decir el menor valor de densidad de flujo de difusión de vapor de agua DDV.

4.1.2 Resistencia a la formación de ampollas. Los valores experimentales incluidos en la Tabla 1 indican que, para todos los ligantes, la disminución de alcóxidos en el material formador de película (relación creciente de resina epoxi/alcóxido) condujo a un mayor grado de ampollamiento.

Por otro lado, el grado de ampollamiento se incrementó para los ligantes basados en dimetildietoxisilano, metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano, en ese orden, para todos los niveles porcentuales incluidos en la composición.

La arriba citada diferente reactividad de los alcóxidos que conduce a estructuras poliméricas con diferente resistencia al flujo difusional de vapor e interacción química con el sustrato metálico (enlace Metal-O-Si≡) sustenta los resultados obtenidos.

Los valores obtenidos también permiten mencionar que la pintura basada en la resina epoxi alifática presentaría mayor grado de ampollamiento que los tres alcoxisilanos seleccionados (extrapolando los valores obtenidos, la formación de ampollas se incrementa con el contenido de resina epoxi en el ligante).

Por su parte, la pintura de referencia presentó el mayor valor de grado de ampollamiento, 4-D.

El grado de ampollamiento de las películas está en total concordancia con los datos del índice de permeabilidad de las películas: valores crecientes de Sd indican mayor dificultad para la disipación del vapor de agua, lo cual contribuye a la formación de ampollas (proyecciones ocupadas con líquido o gas por pérdida localizada de adhesión de la película).

4.1.3 Resistencia a la corrosión. Tabla 1 también indica que, para todos los ligantes, a medida que se incrementó la relación resina epoxi alifática/alcóxido mejoró la resistencia a la corrosión, en total concordancia con los valores de la permeabilidad Sd y el grado de ampollamiento.

Por otro lado, la eficiencia anticorrosiva mejoró para los ligantes basados en dimetildietoxisilano, metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano, en ese orden. La ya citada diferente reactividad de los alcóxidos sustenta los resultados obtenidos; se observa que para permeabilidades similares (particularmente para reducidos valores de Sd) el grado de corrosión resulta más bajo a medida que aumenta la reactividad de los alcóxidos: la mayor interacción química con el sustrato metálico conduciría a la formación de productos de elevada estabilidad dimensional en la interfase (estos metalosiloxanes no producirían significativos cambios volumétricos por ganancia o pérdida de moléculas de agua de hidratación como lo hacen los óxidos de hierro que generan esfuerzos de corte en la interfase conducentes a la pérdida de adhesión).

Los resultados indican que todas las pinturas híbridas diseñadas presentaron excelente resistencia química a la solución salina de cloruro de sodio.

Los valores obtenidos también permiten mencionar que la pintura basada en la resina epoxi alifática presentaría el mayor valor de la escala que se asigna a la resistencia a la corrosión: 10 (extrapolando los valores obtenidos, la resistencia a la corrosión se incrementa con el contenido de resina epoxi en el ligante).

Por su parte, la pintura de referencia también presentó el mayor valor de la escala; este resultado de resistencia a la corrosión está en total concordancia con los datos del índice de permeabilidad.

4.1.4 Resistencia simultánea a la corrosión y a la formación de ampollas. Con el fin de establecer la eficiencia de cada pintura desde un punto de vista anticorrosivo, se promediaron inicialmente los valores de grado de oxidación correspondientes a las áreas con y sin corte; luego, ellos fueron promediados con los valores del grado de ampollamiento. Con respecto a esto último, inicialmente se calculó el valor medio correspondiente al tamaño y la frecuencia; para cuantificar la

frecuencia, los siguientes valores numéricos fueron asignados: sin ampollamiento, 10,0; F (poco), 7,5; M (modio), 5,0; MD (medio denso), 2,5 and D (denso), 0,0.

Los valores medio correspondientes al grado de corrosión y resistencia a la formación de ampollas permitieron evaluar la influencia de las variables consideradas (tipo de alcóxido y relación resina epoxi alifática/alcoxisilano) sobre la performance anticorrosiva.

Los resultados se muestran en la Tabla 2; los valores medio más altos indican la mejor performance. Así, por ejemplo, se indica que (i) con respecto a la influencia del tipo de alcóxido, una mayor performance se alcanzó con tetraetoxisilano (valor medio 7,9) que con metiltrietoxisilano (valor medio 7,7) y con dimetildietoxisilano (valor medio 7,5); (ii) con respecto a la influencia de la relación resina epoxi alifática/alcóxido, para las dos relaciones más bajas, se observó un incremento de los valores medio (8,2 and 8,4, respectivamente para las relaciones 30/70 y 40/60) y una disminución de la performance anticorrosiva para las mayores relaciones (8,3, 7,0 and 6,6, respectivamente para 50/50, 60/40 y 70/30) y, finalmente, (iii) con respecto a la pintura de referencia, se alcanzó el más bajo valor medio (6,0).

En resumen, el análisis simultáneo de todas las variables indica que entre todas las pinturas híbridas estudiadas, la más adecuada para la protección anticorrosiva de sustratos metálicos expuestos al medio ambiente está basada en la relación 40/60 de resina epoxi alifática/ tetraetoxisilano, seguida muy cencanamente por la relación 50/50. En estas composiciones, la permeabilidad de la película no resulta la más baja posible, lo cual compatibiliza aceptablemente la resistencia a la corrosión con la formación de ampollas.

Estos resultados fundamentan las conclusiones alcanzadas a partir del análisis de la Tabla 1 con respecto al grado de oxidación y ampollamiento, dado que valores crecientes de permeabilidad al vapor permiten una mejor disipación de agua promoviendo mayor resistencia a la formación de ampollas y simultáneamente causando un mayor grado de corrosión. La pintura basada en la relación 40/60 de resina epoxi alifática/tetraetoxisilano mencionada como la de más alta performance anticorrosiva presentó la mejor solución de compromiso en ambos ensayos (cabina de humedad relativa 100% y cámara de niebla salina).

Por su parte, la pintura de referencia, si bien ejerció una óptima protección anticorrosiva, la muy baja disipación de vapor condujo a un elevado grado de ampollamiento responsable de la baja performance simultánea.

4.2 Resistencia a la intemperie

Considerando el citado diseño factorial, la interpretación estadística por la prueba de Fisher F indicó que el efecto principal relación resina epoxi alifática/alcóxido presentó una importante influencia sobre la resistencia a la intemperie; por su parte, la influencia del tipo de alcóxido no fue significativa.

4.2.1 Retención de brillo. En una primera etapa, se promediaron los valores iniciales de brillo correspondientes a cada relación resina/alcóxido para los tres tipos de alcóxido; los valores medio para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30 fueron respectivamente 72,7, 70,5, 69,7, 67,3 y 63,1 (los valores de desviación estándar oscilaron entre 0,8 y 1,2), Tabla 3.

Con respecto a la retención de brillo luego del envejecimiento de las películas, los valores medio para los tres tipos de alcóxido fueron decrecientes con el aumento de la relación resina epoxi alifática/alcóxido en la composición del material polimérico base; respectivamente para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30, dichos valores fueron 91,3, 90,6, 89,1, 85,7 y 73,2% (los valores de desviación estándar oscilaron entre 0,7 y 1,3), Tabla 3.

Los muy bajos valores de desviación estándar para los valores de brillo inicial y de retención de brillo corroboraron la influencia no significativa del tipo de alcóxido sobre el brillo de las películas híbridas.

Resulta oportuno mencionar que la película de pintura de epoxi convencional empleada como referencia, la retención del brillo alcanzó el valor 2,3 (brillo inicial 62,0); como se esperaba, la baja retención de brillo corrobora que las pinturas convencionales a base de resina epoxi se degradan rápidamente por la acción de la luz solar.

El brillo inicial de las diferentes películas se debe fundamentalmente a las características intrínsecas de los propios materiales formadores de película, de los pigmentos y de su relación en volumen. Por su parte, la mayor retención de brillo con el incremento de alcóxido en las películas híbridas estudiadas está sustentada en las características inorgánicas del material co-formador de película (menos degradable que la resina epoxi alifática empleada).

4.2.2 Retención de color. El color es una propiedad óptica que depende fundamentalmente de la pigmentación (invariable en la formulaciones estudiadas); por lo tanto, en el presente trabajo se consideró sólo la retención de color, ya que durante los ensayos de envejecimiento a la acción de la luz solar, esta propiedad depende conjuntamente de la estabilidad del material formador de película y de los pigmentos empleados en la composición.

La excelente estabilidad del color de las películas formuladas con los productos híbridos queda reflejado por los valores de ΔE , Tabla 3; éstos fueron decrecientes (mayor estabilidad) con el aumento del contenido de alcóxido en el material formador de película: respectivamente para las relaciones en volumen 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 y 30/70 los valores fueron 4,0; 2,3; 1,8; 1,4 y 1,1.

Con respecto al comportamiento de la película empleada como referencia (pintura epoxi convencional), el valor de ΔE fue 22,4, lo cual indica una fuerte degradación del material polimérico orgánico que contrasta fuertemente con la estabilidad de los alcóxidos hidrolizados y condensados.

4.2.3 Análisis simultáneo de brillo y color. Debido a que las películas de pintura pueden presentar el mismo valor de retención de brillo pero partiendo de valores iniciales diferentes, se calculó en una primera etapa el valor medio de the gloss and the gloss retention. Los valores de brillo y de retención de brillo, que varían de 0 a 100, fueron proporcionalmente expresados en la escala 0 a 10.

En el caso de la retención de color, para un valor de ΔE inferior a 10, se calculó el complemento a 10; para 10 o mayor, se consideró 0.

Con el propósito de establecer la eficiencia de cada pintura sobre la resistencia a la intemperie, se calcularon los valores medio de ambas propiedades ópticas. Los

resultados se muestran en la Tabla 4; los valores medio más altos indican la mejor performance frente a la intemperie.

Por ejemplo, la Tabla 4 indica que (i) respecto a la influencia de la relación resina epoxi alifática/alcóxido, se observó un decrecimiento de los valores medio (i.e. 8,6 y 6,4, respectivamente para las relaciones 30/70 y 70/30) y, finalmente, (ii) respecto a la pintura de referencia, el valor medio alcanzado fue el menor (1,6).

Estos resultados apoyan las conclusiones que surgen del análisis de la Tabla 3 en relación a brillo/retención de brillo y retención de color.

Por su parte, la pintura de referencia, si bien presentó un valor aceptable de brillo inicial (brillante), la muy baja retención de brillo y de color condujo a una baja performance en la resistencia a la intemperie.

4.3 Eficiencia global de las pinturas híbridas de altos

Con el propósito de establecer la eficiencia global de cada pintura, se calcularon los valores medio correspondientes a la performance anticorrosiva y a la intemperie, Tabla 5; el valor medio más alto indica dal mejor eficiencia global.

Los resultados indican que (i) con respecto a la influencia de tipo de alcóxido, las eficiencias son las mencionadas en el estudio de la performance anticorrosiva ya que frente al envejecimiento por la acción de la luz solar no se observaron diferencias; (ii) respecto a la influencia de la relación resina epoxi alifática/alcóxido, las dos más bajas (30/70 y 40/60) presentaron el mejor comportamiento (valor medio más elevado, 8,4), el cual fue decreciendo con el incremento de epoxi alifático en la composición (valores medio 8,2, 7,4 y 6,5, respectivamente para las relaciones 50/50, 60/40 y 70/30) y, finalmente, (iii) respecto a la pintura de referencia, el valor medio alcanzado fue el más bajo de la serie (3,8).

En resumen, el análisis simultáneo de todas las variables indica que entre las pinturas híbridas estudiadas, la más adecuada para su aplicación en una sola capa con el objeto de proteger sustratos metálicos expuestos en el medio ambiente estuvo basada en tetraetoxisilano como co-ligante en los dos niveles superiores,

seguido cercamente por la relación 50/50; la selección final debe realizarse a través de estudios técnico-económicos.

5. CONCLUSIONES

- El silicato de calcio sintético, debido a su elevado OA, permitió alcanzar un bajo valor de CPVC para las películas híbridas de 220-230 μm de espesor de película seca. A su vez, la reducida PVC empleada permitió formular pinturas con una elevada relación PVC/CPVC como resulta aconsejable para las imprimaciones y a la vez con adecuada retención de brillo y de color, requisito para pinturas de terminación que se formulan con bajo nivel de pigmentación.

- Los resultados indican que con la pigmentación (dióxido de titanio rutilo como pigmento opaco, un polisilicato de estroncio y zinc como pigmento inhibidor y silicato de calcio sintético y barita como extendedores) y con la PVC (igual o ligeramente inferior a la CPVC) consideradas, en función de la diferente composición del material híbrido formador de película (relación resina epoxi alifática/alcóxido), se dispone de un amplio espectro de valores de permeabilidad conducentes a permitir la selección de aquél que se correlacione con una adecuada resistencia a la formación de ampollas y aceptable grado de corrosión.

- Se infiere que las pinturas híbridas epoxi alifática/alcóxido presentaron elevada capacidad anticorrosiva dado que son capaces de formar uniones covalentes con el metal; los grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), provenientes de la reacción de hidrólisis de la unión $\equiv\text{Si-O-C}_n\text{H}_{2n+2}$, reaccionan con los óxidos y/o hidróxidos presentes en la superficie del metal formando uniones covalentes del tipo $\equiv\text{Si-O-Metal}$. El alcóxido más reactivo, el tetraetoxisilano (4 grupos etoxi), presentó la mejor performance, seguido del metiltrietoxisilano (3 grupos etoxi) and finally, el dimetildietoxisilano (2 grupos etoxi).

- El nivel creciente de polisiloxano en el ligante (menor relación resina epoxi alifática/siloxano) condujo a un incremento de la resistencia a la intemperie; desde este punto de vista, la pintura híbrida orgánico-inorgánica más conveniente debe ser seleccionada según los requisitos de retención de color y brillo.

- El empleo de alcóxidos como modificadores de resinas epoxi alifáticas permitieron elaborar pinturas híbridas con una sustancial mejor performance que la pintura de referencia a base de la resina epoxi convencional.
- Las formulaciones híbridas de la resina epoxi alifática y los siloxanos, preparadas en dos envases libres de humedad (como se mencionara, uno de ellos con la base pigmentada indicada y el segundo con el aminosilano), presentaron una excelente estabilidad durante 12 meses en condiciones de laboratorio, corroborada a través de determinaciones de viscosidad a muy bajas velocidades de corte (control reológico).
- A pesar del reducido VOC de las composiciones híbridas epoxi/polisiloxanos formuladas (aproximadamente 90% de sólidos en volumen), no se requirió adelgazamiento para su aplicación y por lo tanto se logró una reducción significativa de las emisiones de disolventes a la atmósfera cumpliendo así holgadamente con las regulaciones ambientales internacionalmente aceptadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), a la UTN (Universidad Tecnológica Nacional) y a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires) por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

REFERENCES

- [1] Martin K. Beyer, The mechanical strength of a covalent bond calculated by density functional theory, *Journal of Chemical Physics*, Volume 112, Issue 17, 7307-7312 (2000).
- [2] M. Vezir Kahraman, Murat Kuğu, Yusuf Menceloğlu, Nilhan Kayaman-Apohan, Atilla Güngör; The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic–inorganic hybrid coatings; *Journal of Non-Crystalline Solids*; Volume 352, Issues 21-22, 2143-2151 (2006).
- [3] Dimitirev, Y.; Y. Ivanova; R. Iordanova (2008). History of Sol-Gel Science and Technology (review), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 43 (2), 71-97.

- [4] Stefano Zanini, Claudia Riccardi, Marco Orlandi, Valeria Fornara, Maria Perla Colombini, Dorina Ines Donato, Stefano Legnaioli, Vincenzo Palleschi. Wood coated with plasma-polymer for water repellence; *Wood Science and Technology*; 2008, Volume 42, Issue 2, 149-160.
- [5] Ioan Marcu , Eric S. Daniels , Victoria L. Dimonie, Cornel Hagiopol , James E. Roberts and Mohamed S. El-Aasser ; Incorporation of Alkoxysilanes into Model Latex Systems: Vinyl Copolymerization of Vinyltriethoxysilane and n-Butyl Acrylate; *Macromolecules*, 2003, 36 (2), 328-332.
- [6] Durán, A.; Castro, Y.; Aparicio, M.; Conde, A.; de Damborenea, J. J. Protection and surface modification of metals with sol-gel coatings. *International Materials Reviews*, Volume 52, Number 3, May 2007, pp. 175-192.
- [7] Jean Pierre Pascault and Roberto J. J. Williams; *Epoxy Polymers*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim; ISBN: 978-3-527-32480-4; 1-357, 2009
- [8] A. Anand Prabu, M. Alagar; Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings; *Progress in Organic Coatings*, Volume 49, Issue 3, 2004, 236–243.
- [9] Eram Sharmin, L. Imo, S. M. Ashraf, Sharif Ahmad. Acrylic-melamine modified DGEBA-epoxy coatings and their anticorrosive behavior; *Progress in Organic Coatings*, Volume 50, Issue 1, 2004, 47-54.
- [10] D. K. Chattopadhyay, Siva Sankar Panda, K. V. S. N. Raju. Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Progress in Organic Coatings*, Volume 54, Issue 1, 2005, 10-19.
- [11] Wen-Yi Chen, Yen-Zen Wang, Feng-Chih Chang; Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins. *Journal of Polymer Research*, 2004, Volume 11, Issue 2, 109-117.
- [12] R. Mafi, S.M. Mirabedini, R. Naderi, M.M. Attar; Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings; *Corrosion Science*, Volume 50, Issue 12, 2008, 3280-3286.
- [13] Pinggui Liu, Jiangxuan Song, Lihua He, Xingquan Liang, Heyan Ding, Qifang Li; Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol–gel process; *European Polymer Journal*, Volume 44, Issue 3, 2008, 940-951.
- [14] Ramesh R. Pant, James L. Buckley, Preston A. Fulmer, James H. Wynne, D. Michelle McCluskey, J. Paige Phillips; Hybrid siloxane epoxy coatings containing

quaternary ammonium moieties; *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 110, Issue 5, 3080-3086, 2008.

[15] Sharif Ahmad, A.P. Gupt, Eram Sharmin, Manawwer Alam, S.K. Pandey; Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints; *Progress in Organic Coatings*, Volume 54, Issue 3, 2005, 248–255.

[16] Wei-Gang Ji, Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao; Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers; *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issue 8, 2007, 4789–4795.

[17] Jacob R. Svendsen, Georgios M. Kontogeorgis, Søren Kiil, Claus E. Weinell, Martin Grønlund; Adhesion between coating layers based on epoxy and silicone. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 316, Issue 2, 2007, 678-686.

[18] Ji, W.; Hu, J.; Liu, L.; Zhang, J. and Cao, C. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surface & Coatings Technology*. 2007, no. 201, p. 4789-4795.

[19] Shon, M. and Kwon, H. Comparison of surface modification with amino terminated polydimethylsiloxane and amino branched polydimethylsiloxane on the corrosion protection of epoxy coating. *Corrosion Science*, 2009, no. 51, p. 650-657.

[20] P.H. Suegama, H.G. de Melo, A.A.C. Recco, A.P. Tschiptschin, I.V. Aoki. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 13, 2008, 2850-2858.

[21] Xueming Wang, Guoli Li, Aiju Li, Zuoguang Zhang. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 186, Issues 1-3, 2007, 259-264.

[22] Guoli Li, Xueming Wang, Aiju Li, Weiqiang Wang, Liqiang Zheng. Fabrication and adhesive properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issue 24, 2007, Pages 9571-9578.

[23] Yesuke Aoki, Shuhei Nakamura, Tetsushi Okamoto and Takuy Shindou. Electrical Insulating and Heat-Resistive Properties of PDMS-TEOS Hybrid with

Different Molar Ratio of TEOS to PDMS. Molecular Crystals and Liquid Crystals, Volume 464, Issue 1, 2007.

Tabla 1. Ensayos anticorrosivos

Tipo de alcóxido	Relación resina epoxi/alcóxido	Sd, m	Grado de corrosión	Grado de ampollamiento
Dimetildietoxisilano	30/70	0,03	4-5	10
	40/60	0,05	6	10
	50/50	0,07	7	10
	60/40	0,11	8-9	8-MD
	70/30	0,20	9-10	7-MD
Metiltrietoxisilano	30/70	0,04	6-7	10
	40/60	0,06	7	10
	50/50	0,08	8	9-F
	60/40	0,17	9	7-MD
	70/30	0,24	10	6-D
Tetraetoxisilano	30/70	0,05	8	10
	40/60	0,08	9	9-F
	50/50	0,09	9	8-F
	60/40	0,21	10	7-MD

	70/30	0,37	10	5-D
Referencia	-----	0,67	10	4-D

Tabla 2. Eficiencia anticorrosiva promedio

Tipo de alcóxido	Valor medio
Dimetildietoxisilano	7,5
Metiltrietoxisilano	7,7
Tetraetoxisilano	7,9

Relación resina epoxi/alcóxido	Valor medio
30/70	8,2
40/60	8,4
50/50	8,3
60/40	7,0
70/30	6,6
Referencia	6,0

Tabla 3. Resistencia a la intemperie

Relación resina epoxi/alcóxido	Brillo		Retención de color ΔE
	Inicial	Retención, %	
30/70	72,7	91,3	1,1
40/60	70,5	90,6	1,4
50/50	69,7	89,1	1,8
60/40	67,3	85,7	2,3
70/30	63,1	73,2	4,0
Referencia	62,0	2,3	22,4

Tabla 4. Performance promedio en la exposición a la intemperie

Relación resina epoxi/alcóxido	Valor medio
30/70	8,6
40/60	8,3
50/50	8,1
60/40	7,7
70/30	6,4
Referencia	1,6

Tabla 5. Performance global

Relación resina epoxi/alcóxido	Valor medio
30/70	8,4
40/60	8,4
50/50	8,2
60/40	7,4
70/30	6,5
Referencia	3,8