

PINTURAS DE UNA CAPA BASADAS EN EPOXI-ALCOXISILANOS PARA SUSTRATOS METÁLICOS

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: guadalupecanosa@yahoo.com.ar

INTRODUCCIÓN

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. Se estudiaron formulaciones basadas en una resina epoxi alifática, curada con un aminosilano y modificada químicamente con alcoxisilanos como material co-formador de película, dióxido de titanio como pigmento opaco, un polisilicato de estroncio y zinc como pigmento inhibidor y un silicato de calcio sintético/barita como extendedores.

MATERIALES Y MÉTODOS

- **Selección de la resina epoxi alifática.** Las pinturas epoxídicas convencionales basadas en bisfenol A no presentan buena resistencia a la fracción UV cuando son expuestas por lapsos prolongados a la intemperie [1-8]. Por ello, para la presente investigación se seleccionó una resina epoxi alifática líquida: éter diglicídico del 1,4-butanodiol (WPE 171).

- **Selección de un aminosilano y de alcoxisilanos.** Se empleó el aminopropil metildietoxisilano como agente de curado de la resina epoxi; a partir de su peso equivalente y el WPE, se calculó la cantidad estequiométrica de aminosilano a incorporar. Los alcoxisilanos como co-ligante fueron: dimetildietoxisilano; metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano [9-10]. Los ligantes se formularon con las relaciones en volumen resina epoxi alifática/alcóxido: 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30.

Se empleó como referencia una pintura basada en una resina epoxi convencional (WPE, 500) reticulada con dietilentriamina, empleando la misma pigmentación y PVC que en las pinturas híbridas.

- **Diseño de la pigmentación.** Se incluyó dióxido de titanio rutilo como pigmento opaco; polisilicato de estroncio y zinc comercial de fácil dispersión como pigmento inhibidor y silicato de calcio sintético de alta absorción de aceite/barita como extendedores, en relación 3,0/3,0/1,0/1,5 p/p.

- **Formulación y manufactura de las pinturas híbridas.** Los sistemas epoxi alifáticos-siloxanos no requieren teóricamente solventes en la formulación ya que ambos materiales son líquidos. Sin embargo, para sistemas pigmentados esto no resulta posible desde un punto de vista práctico; las pinturas diseñadas incluyeron 90% en volumen de sólidos (como solvente se empleó acetato de butilo).

Los valores de la CPVC obtenidos en ensayos preliminares de corrosión y de resistencia a la formación de ampollas oscilaron entre 32 y 35%. La PVC seleccionada fue 32,0%. Las formulaciones se prepararon en dos envases libres de humedad; uno de ellos con la base pigmentada y el segundo con el aminosilano. En forma previa a la aplicación se mezclaron los componentes de ambos envases.

ENSAYOS DE LABORATORIO

Se determinó la permeabilidad al vapor de agua Sd (DIN 52615), la resistencia a la corrosión (2500 horas, cámara de niebla salina, ASTM D117; grado de corrosión, ASTM D610) y el grado de ampollamiento (2500 h, cámara de humedad relativa 100%, ASTM D714; resistencia al proceso osmótico, ASTM D714). Por su parte, la retención de brillo (ángulos de incidencia y de reflexión de 60°) y de color (Sistema

CIELAB, recorrido de los rayos luminosos 45°/0°) se realizó luego del envejecimiento acelerado en un intemperiómetro de arco de xenón (300 horas, ciclo 1, ASTM G155). La retención de brillo se calculó como el porcentaje de brillo inicial retenido; la retención de color se calculó con $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$, donde Δa y Δb representan la variación de los índices de cromaticidad y ΔL la diferencia de luminosidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de establecer la eficiencia de cada pintura desde un punto de vista global, se promediaron los valores del grado de oxidación (media de las áreas con y sin corte); grado de ampollamiento (media entre el tamaño y la frecuencia cuantificada con 10,0, sin ampollamiento; 7,5, poco; 5,0, modio; 2,5, medio denso y 0,0, denso); brillo y retención de brillo (media de los valores proporcionalmente expresados en la escala 0 a 10) y retención de color (para ΔE inferior a 10, se calculó el complemento a 10; para 10 o mayor, se consideró 0). Los resultados indican que: (i) con respecto a la influencia del tipo de alcóxido, 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) 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). Estos resultados permiten concluir:

- El silicato de calcio sintético, debido a su elevado OA, permitió alcanzar un bajo valor de CPVC para 220-230 μm . 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 y la PVC consideradas, en función de la diferente composición del material híbrido formador de película, 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.
- Las pinturas híbridas presentaron elevada capacidad anticorrosiva dado que son capaces de formar uniones covalentes con el metal; los grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) 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) y finalmente, 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.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET, UTN-FRLP y CICPBA por el apoyo brindado.

REFERENCES

- [1] Pascault, J. y Williams, R. Epoxy Polymers, 1-357, 2009
- [2] Pinggui Liu, et al. European Polymer Journal, 44 (3), 940-951, 2008.
- [3] Pant, R. et al. Journal of Applied Polymer Science, 110 (5), 3080-3086, 2008.
- [4] Sharif Ahmad, A. et al. Progress in Organic Coatings, 54 (3), 248-255, 2005.
- [5] Wei-Gang, Ji et al. Surface and Coatings Technology, 201 (8), 4789-4795, 2007.
- [6] Svendsen, J. et al. Journal of Colloid and Interface Science, 316 (2), 678-686, 2007.
- [7] Ji, W. et al. Surface & Coatings Technology, 201, 4789-4795, 2007.
- [8] Shon, M. y Kwon, H. Corrosion Science, 51, 650-657, 2009.
- [9] Xueming Wang, et al. Journal of Materials Processing Technology, 186 (1-3), 259-264, 2007.
- [10] Guoli Li, et al. Surface and Coatings Technology, 201 (24), 9571-9578, 2007.