

PINTURAS HÍBRIDAS DE ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS BASADAS EN RESINA EPOXI ALIFÁTICA-ALCOXISILANOS PARA LA PROTECCIÓN DE MADERAS

HYBRID HIGH SOLIDS COATING BASED ON ALPHATIC EPOXY RESIN-ALKOXYSILANES FOR WOOD PROTECTION

Paula V. Alfieri¹, Luis P. Traversa², Guadalupe Canosa³, Carlos A. Giudice⁴

¹ *Profesional Asistente CICPBA-LEMIT, paulaalfieri@gmail.com*

² *Investigador Emerito CICPBA-LEMIT, direccion@lemit.gov.ar*

³ *Inv. Adjunto CIDEPINT-CONICET, guadalupecanosa@yahoo.com.ar*

⁴ *UTN-FRLP, giudiceca@gmail.com*

RESUMEN

Se diseñaron pinturas híbridas de alto contenido de sólidos, destinadas a la protección de maderas 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, dióxido de titanio como pigmento opaco y un silicato de calcio sintético y barita como extendedores.

Las formulaciones híbridas de la resina epoxi alifática y los siloxanos, preparadas en dos envases libres de humedad (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). Además, estas pinturas reactivas mostraron excelente resistencia al agua y a la luz solar por lo que se concluye que pueden emplearse para la protección de maderas expuestas a la intemperie.

Palabras clave: *alcoxisilanos, epoxi, recubrimiento, hidrorrepelencia, protección UV*

ABSTRACT

Hybrid high solids coatings were designed for wood protection. These presented high durability even those exposed to the weathered, with a minimum maintenance needed. Coating was based mainly on an aliphatic epoxy resin, cured with an aminosilane and chemically modified with alcoxysilanes as the film co-forming material, titanium dioxide as an opaque pigment and a synthetic calcium silicate and barite as extenders.

The hybrid formulations of the aliphatic epoxy resin and the siloxanes were prepared in two moisture-free containers (one with the indicated pigmented base and the second with the aminosilane), showed an excellent stability for 12 months in laboratory conditions, corroborated by through viscosity

determinations at very low shear rates (rheological control). In addition, these reactive paints exhibit excellent resistance to water and to sunlight, so it is concluded that they can be used for the protection of wood exposed to weathered.

Keywords: *alkoxysilanes, epoxy, coating, water repellency, UV protection*

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 $-\text{C-C-}$ presente en los polímeros orgánicos (por ejemplo, resinas epoxídicas y poliuretánicas) [1].

Los alcoxisilanos de uso más frecuente en pinturas presentan cadenas hidrocarbonadas vinculadas al silicio por enlaces covalentes, 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 $-\text{OH}$ y $-\text{OC}_2\text{H}_2\text{n}^+$ 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, destinadas a la protección de maderas 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, dióxido de titanio como pigmento opaco y un silicato de calcio sintético y barita como extendedores.

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología incluyó 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 híbridas, y finalmente, (v) la preparación de los paneles.

Selección de la resina epoxi alifática

Las pinturas epoxídicas son ampliamente conocidas y han logrado alta aceptación comercial como pinturas de fondo en sistemas protectores para su aplicación sobre sustratos diversos (acero, hormigón, madera, etc.). 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, no alcanzaron

la eficiencia de materiales poliméricos específicos para exteriores tales como las resinas acrílicas, poliuretánicas, etc. [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 epichlorhidrina, 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).

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, $C_8H_{21}NO_2Si$; peso molecular, 191,3; peso equivalente, 95,7; aspecto, líquido claro; densidad, $0,916 \text{ g.cm}^{-3}$). 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 alcóxidos 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 (25%) que en las pinturas híbridas orgánica-inorgánicas.

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 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 1,0/1,5 p/p.

Formulación y manufactura de las pinturas híbridas

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.

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).

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 permeabilidad y de resistencia a la formación de ampollas 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 25,0 %.

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).

En esta investigación, una resina comercial epoxi bifenol 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.

Preparación de las probetas de madera

Se seleccionó la especie *Araucaria angustifolia* debido a que es una madera porosa y moderadamente penetrable. Las probetas, libre de defectos, se prepararon con el tamaño adecuado para cada ensayo. Debido a que los grupos hidroxilo de la celulosa presentan baja accesibilidad (reactividad) [23] y con el fin de mejorar la adhesión por interacción química con los alcoxisilanos de la

pintura, la celulosa fue previamente activada por inmersión durante 2 horas con una solución de hidróxido de sodio (pH 8,5); luego, durante unos 5 minutos, se lavó con agua destilada para eliminar el álcali remanente de la superficie. En este proceso, se observa generalmente una eliminación parcial de la hemicelulosa y la lignina.

Luego del secado de las probetas en condiciones controladas de laboratorio (25 ± 2 °C y $65\pm 5\%$ de humedad relativa) hasta peso constante, se aplicaron con pincel dos capas de las pinturas experimentales alcanzando un espesor de película seca que osciló entre 220 y 230 μm .

En todos los casos, y con el fin de asegurar el total secado/curado de las películas, las probetas fueron mantenidas en las citadas condiciones controladas de laboratorio durante diez días antes de comenzar los ensayos.

ENSAYOS DE LABORATORIO

14

Resistencia al agua

Resistencia a la formación de ampollas

Esta propiedad se determinó de dos maneras diferentes, una indirecta (permeabilidad al vapor de agua) y la siguiente directa (grado de ampollamiento):

- 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 S_d (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 $S_d = 20/\text{DDV}$ según DIN 52615 (valores crecientes se corresponden con menor permeabilidad al vapor de agua).

- **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).

Permeabilidad al agua líquida

El método de ensayo empleado sobre las películas híbridas para determinar la absorción capilar de agua se fundamentó en la norma DIN 52617.

La absorción capilar se determinó empleando ladrillos sílico-calcáreos de 4 cm de espesor; la superficie de ensayo fue 80,5 cm^2 . Los sustratos se dispusieron en una estufa de convección en condiciones de humedad y temperaturas

controladas (50% y 23 °C, respectivamente), hasta alcanzar peso constante.

Luego, en una de las caras, se aplicaron con pincel tres capas cruzadas a 90° con 24 h de intervalo entre ellas; el consumo equivalente fue 600 g.m⁻². Las caras laterales de los ladrillos se impermeabilizaron con un esmalte bituminoso; la cara posterior permaneció sin tratamiento.

Las probetas preparadas de la manera descripta se dispusieron nuevamente en la estufa citada durante 28 días y se determinó el peso de referencia.

Posteriormente las probetas se ubicaron sobre un bastidor sumergiendo en agua destilada la cara de ensayo a una profundidad constante de 2 mm. Luego de 24 h de inmersión, los ladrillos fueron extraídos, secados superficialmente con papel y pesados.

El coeficiente de absorción debe ser igual o inferior a $0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24 \text{ h})^{-1/2}$ (masa de agua absorbida por unidad de superficie durante 24 h de inmersión) para evitar el deterioro del sustrato.

Resistencia a la luz solar

El envejecimiento acelerado de los paneles 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.

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.

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°/0°. 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.

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 que los componentes orgánico e inorgánico de la pintura se encuentran mutuamente vinculados a través de enlaces químicos.

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 la madera: los grupos silanol son rápidamente adsorbidos sobre la superficie mediante formación de enlaces hidrógeno con los grupos hidroxilo de la celulosa (celulosa-OH); en una etapa posterior, tales enlaces se convierten en enlaces estables del tipo $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ en la interfase por pérdida de agua [20-23].

Resistencia al agua

Resistencia a la formación de ampollas

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

Los resultados obtenidos indican que, para cada una de las relaciones resina epoxi alifática/alcóxido estudiadas, los correspondientes valores de Sd 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

Tabla 1. Resistencia a la formación de ampollas

Tipo de alcóxido	Relación resina epoxi/alcóxido	Resistencia a la formación de ampollas		Permeabilidad al agua líquida, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24\text{ h})^{-1/2}$
		Sd, m	Grado de ampollamiento	
Dimetildietoxisilano	30/70	0,03	10	1,22
	40/60	0,05	10	0,49
	50/50	0,07	10	0,09
	60/40	0,11	8-MD	0,04
	70/30	0,20	7-MD	0,03
Metiltrietoxisilano	30/70	0,04	10	1,21
	40/60	0,06	10	0,48
	50/50	0,08	9-F	0,10
	60/40	0,17	7-MD	0,04
	70/30	0,24	6-D	0,04
Tetraetoxisilano	30/70	0,05	10	1,18
	40/60	0,08	9-F	0,51
	50/50	0,09	8-F	0,11
	60/40	0,21	7-MD	0,05
	70/30	0,37	5-D	0,03
Referencia	-----	0,67	4-D	0,01

de Sd (0,67 m), es decir el menor valor de densidad de flujo de difusión de vapor de agua DDV.

- Grado de ampollamiento. 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 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 (enlace $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) 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).

- Análisis simultáneo de la permeabilidad al vapor de agua y del grado de ampollamiento. Con el fin de establecer la eficiencia de cada pintura,

se promediaron los valores obtenidos en ambos ensayos.

Todos los valores se llevaron a una escala de 0 a 10; para Sd, se asignaron respectivamente 0,67 m (panel de referencia) y 0,03 m (el valor más bajo de la serie, el cual cumple con los mayores requisitos de calidad). Por su parte, para el grado de ampollamiento, inicialmente se promediaron los correspondientes al tamaño y la frecuencia; para cuantificar la frecuencia, los siguientes valores numéricos fueron asignados: sin ampollamiento, 10,0; F (poco), 7,5; M (medio), 5,0; MD (medio denso), 2,5 and D (denso), 0,0.

Los valores medio de la resistencia a la formación de ampollas permitieron evaluar la influencia de las variables consideradas (tipo de alcóxido y relación resina epoxi alifática/alcoxisilano).

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 dimetildietoxisilano (valor medio 8,5) que con metiltrietoxisilano (valor medio 7,8) y con tetraetoxisilano (valor medio 7,3); (ii) con respecto a la influencia de la relación resina epoxi alifática/alcóxido, se observó una disminución de los valores medio con el aumento de la relación (9,9; 9,4; 9,0; 6,2 y 4,7) y, finalmente, (iii) con respecto a la pintura de referencia, se alcanzó el más bajo valor medio (1,0).

En resumen, el análisis de los resultados que interpretan la resistencia promedio a la formación de ampollas indica que entre todas las pinturas híbridas estudiadas, la más adecuada para la protección de paneles de madera expuestos al medio ambiente está basada en la relación 30/70 de resina epoxi alifática/dimetildietoxisilano. Estos resultados se fundamentan en que valores crecientes de permeabilidad al vapor permiten una mejor disipación de agua promoviendo mayor

resistencia a la formación de ampollas.

Por su parte, la pintura de referencia, la muy baja disipación de vapor condujo a un elevado grado de ampollamiento responsable de la baja performance simultánea.

Permeabilidad al agua líquida

Los resultados se incluyen en la Tabla 1. Todos los valores se llevaron a una escala de 0 a 10; para la permeabilidad al agua líquida, se asignaron respectivamente $0,01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24 \text{ h})^{-1/2}$ (panel de referencia) y $1,22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24 \text{ h})^{-1/2}$ (el valor más alto de la serie), Tabla 2.

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; ello fundamenta que presenten el mismo valor medio de 7,0 para los tres alcóxidos.

Por otro lado, las películas híbridas presentaron valores medio decrecientes del coeficiente de absorción de agua con el aumento de la relación resina epoxi alifática/alcóxido (disminución de silanos) en la composición del material polimérico base; respectivamente para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30, los valores de los coeficientes fueron 0,1; 6,0; 9,2; 9,7 y 9,8 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24 \text{ h})^{-1/2}$. Por su parte, la pintura de referencia presentó el valor más alto (mejor performance), $10,0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24 \text{ h})^{-1/2}$.

Los resultados indican que las pinturas híbridas conforman una película protectora en la que la absorción de agua aumenta con la incorporación de silanos a la dispersión polimérica; ello indicaría que los silanos polimerizados generan una película de poro abierto.

- Resistencia promedio al agua. Con el fin de establecer eficiencia cada pintura, se promediaron los valores de la resistencia a la formación de ampollas y de la permeabilidad al agua líquida, Tabla 2. Los valores medio más altos indican la mejor performance.

Tabla 2. Resistencia promedio al agua

Tipo de alcóxido	Formación de ampollas	Permeabilidad al agua líquida	Resistencia promedio al agua
Dimetildietoxisilano	8,5	7,0	7,8
Metiltrietoxisilano	7,8	7,0	7,4
Tetraetoxisilano	7,3	7,0	7,2

Relación resina epoxi/alcóxido	Formación de ampollas	Permeabilidad al agua líquida	Resistencia promedio al agua
30/70	9,9	0,1	5,0
40/60	9,4	6,0	7,7
50/50	9,0	9,2	9,1
60/40	6,2	9,7	8,0
70/30	4,7	9,8	7,2
Referencia	1,0	10,0	5,5

Con respecto a la influencia del tipo de alcóxido, una mayor performance se alcanzó con dimetildietoxisilano (valor medio 7,8) que con metiltrietoxisilano (valor medio 7,4) y con tetraetoxisilano (valor medio 7,2), es decir que se mantuvo la tendencia evidenciada en los ensayos de resistencia a la formación de ampollas: la creciente reactividad de los alcóxidos en el orden citado conduciría a una estructura polimérica más compacta y por lo tanto con mayor resistencia al flujo difusional de vapor.

Por otro lado, se observó que la formulación con ambos formadores de película, en la relación volumétrica 50/50, condujo a películas de pintura con valores satisfactorios de la resistencia a la formación de ampollas y de la permeabilidad al agua líquida, alcanzando un grado de compromiso aceptable entre el comportamiento por separado de las pinturas basadas en alcóxidos polimerizados y en la resina epoxi alifática. Esto significa que conforman un sistema en el que la absorción de agua aumenta sólo ligeramente por la incorporación de alcóxido a la resina hasta la relación citada, mientras que la resistencia a la formación de ampollas se incrementa sensiblemente ya que la película puede disipar adecuadamente el vapor de agua.

Finalmente, la pintura de referencia alcanzó un valor medio sólo ligeramente más alto que la relación 30/70 (5,5 y 5,0 respectivamente), lo cual se fundamentaría en que el elevado nivel

de alcóxidos en la formulación generarían una película de poro abierto altamente permeable al agua líquida.

Resistencia a la luz solar

Brillo inicial y 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 indican 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

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

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).

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.

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 del brillo inicial y de la retención del brillo. 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 luz solar, 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.

Por ejemplo, la Tabla 4 indica que con respecto a la relación resina epoxi alifática/alcóxido, un aumento de la misma condujo a una disminución de los valores medio (por ejemplo, 8,6 y 6,4 respectivamente para las relaciones 30/70 y 70/30). 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 luz solar; el valor medio alcanzado fue el menor de toda la serie (1,6) como era previsible según las experiencias previas.

Tabla 4. Análisis simultáneo de brillo y color

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

- Eficiencia global de las pinturas híbridas de altos sólido

Con el propósito de establecer la eficiencia global de cada pintura, se calcularon los valores medio correspondientes a la resistencia al agua y a la luz solar, Tabla 5. El valor medio más alto se corresponde con la mejor eficiencia.

Los resultados indican que el tipo de alcóxido influye en la eficiencia global, dado que si bien no ejerce influencia en la resistencia a la luz solar sí lo hace en la resistencia al agua por las razones oportunamente mencionadas. En consecuencia, el mejor comportamiento se alcanzó con el dimetildietoxisilano, seguido por el metiltrietoxisilano y por el tetraetoxisilano, en ese orden.

Con respecto a la influencia de la composición híbrida del material formador de película, el mejor comportamiento fue obtenido con la relación 50/50 (valor medio más elevado, 8,6). Resulta oportuno mencionar que el citado valor promedio se alcanzó con valores individuales satisfactorios de todas propiedades consideradas, lo cual resulta altamente significativo ya que un elevado valor promedio no asegura por sí solo que cada una de las propiedades cumpla con los requisitos mínimos de comportamiento.

La performance fue decreciendo hacia las relaciones extremas (idéntico valor para 30/70 que

para 70/30) lo cual indica que la eficiencia de las pinturas depende fuertemente de la influencia de ambos materiales formadores de película.

Finalmente, la pintura de referencia, alcanzó el valor medio más bajo de la serie (3,6), lo cual indica que la incorporación de un co-ligante inorgánico del tipo organosiliconado mejora en todos los casos la eficiencia global frente a la acción simultánea del agua y de la luz solar.

En resumen, el análisis simultáneo de todas las variables indica que entre las pinturas híbridas estudiadas, la más adecuada con el objeto de proteger a maderas expuestas a la intemperie estuvo basada en dimetildietoxisilano como co-ligante en la relación 50/50. Sin embargo, cabe mencionar que dado que también se obtuvieron buenas performances para otras relaciones, la selección final de la misma debe realizarse a través de estudios técnico-económicos.

CONCLUSIONES

- 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 una resina epoxi convencional. Estas pinturas reactivas mostraron excelente resistencia al agua y a la luz solar por lo que se concluye que pueden emplearse para la protección de maderas expuestas a la intemperie.

- Las formulaciones híbridas de la resina epoxi alifática y los siloxanos, preparadas en dos envases libres de humedad (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

Tabla 5. Performance global

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

(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.

REFERENCIAS

- 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. Gupta, 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.