

**PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCIÓN
DE CARENAS DE BARCOS**

**IX. SELECCION DEL PLASTIFICANTE EN BASE A LAS
PROPIEDADES MECANICAS, FISICAS Y QUIMICAS DEL SISTEMA ***

Ing. Quím. Juan J. Caprari **

Lic. Beatriz del Amo

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice ***

Tco. Quím. Roberto Ingeniero

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. Trabajo realizado con el aporte económico de los organismos patrocinantes.
- ** Responsable del Area "Propiedades Protectoras de Películas de Pintura" del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- *** Responsable del Area "Estudios en Planta Piloto" del CIDEPINT.

INTRODUCCION

Las resinas vinílicas constituyen un grupo de polímeros de alto peso molecular, que se utilizan como ligante en pinturas anticorrosivas para barcos con excelentes resultados.

Una película formada por resina vinílica pura es relativamente dura, frágil, rígida, brillante y poco adherente.

Estas características pueden ser modificadas por el agregado de aditivos llamados plastificantes, cuyo empleo permite lograr un balance adecuado de propiedades, indispensables cuando se requieren revestimientos de alta resistencia.

La incorporación del plastificante puede realizarse directamente por mezcla mecánica (agitación), en cuyo caso se produce una plastificación externa, llamada así debido al mecanismo por el que actúa el compuesto agregado (1).

Al estado de película, el polímero está constituido por una sucesión de cadenas moleculares vinculadas entre sí por uniones secundarias originadas en centros activos existentes en ellas. Por lo tanto el plastificante debe tener ciertas propiedades polares que neutralicen las uniones mencionadas, es decir, que reemplacen las uniones polímero-polímero por otras polímero-plastificante.

De esta forma, se incrementa el grado de libertad de cada cadena respecto de las demás, aumentando por consiguiente su elasticidad. Mecánicamente, el efecto principal que se logra es la obtención de menores esfuerzos para producir una deformación dada o en otras palabras, la resistencia a la tracción disminuye, aumentando paralelamente la elongación unitaria.

Es posible entonces, expresar la eficiencia mecánica de un plastificante en términos de tensión-elongación específica, considerando la concentración necesaria para producir una deformación determinada por unidad de longitud, bajo la acción de una carga constante.

El carácter polar del plastificante determina que el mecanismo de plastificación sea similar a aquel por el cual la resina se disuelve en un solvente; se lo puede considerar como un solvente no volátil. Se introduce así una ventaja adicional como es la de poder reemplazar parte de los volátiles de la formulación, obteniéndose productos con mayor contenido de sólidos, con el consiguiente mayor espesor de película depositado sobre el sustrato (2).

La eficiencia química depende de los grupos funcionales presentes en la estructura del plastificante. Estos contribuyen a definir la compatibilidad, permanencia y estabilidad (3) del producto en presencia de la resina, ya que es normal que la película formada presente inicialmente características satisfactorias, que se van perdiendo por efecto del envejecimiento.

La eficiencia física está determinada por las propiedades de adhesividad, absorción de agua, permeabilidad al vapor de agua, resistencia a la migración, etc.

Los plastificantes deben tener entonces propiedades tales como baja solubilidad en agua, buena resistencia a la humedad, a la pérdida de color por exposición a la luz y al calor, no deben degradarse ni desarrollar olores desagradables por modificación de su composición, poca tendencia a la migración y una resistencia razonable a los ácidos, álcalis, aceites y otros productos químicos (4).

También existen plastificantes no polares, utilizados siempre conjuntamente con los mencionados precedentemente. Tal es el caso de la parafina clorada 70 por ciento, sólida, considerada como una resina dura, utilizada en formulaciones económicas. Este plastificante inerte se mezcla con otras parafinas cloradas para aumentar la resistencia del sistema a los agentes químicos, sin modificar sustancialmente las propiedades mecánicas (5).

Es posible también producir plastificación interna por el agregado de ciertas sustancias durante el proceso de formulación de la resina, como ocurre en el caso de la elaboración de resinas alquídicas.

En el presente trabajo se estudia, mediante ensayos de laboratorio, las variaciones que se producen en las propie-

dades mecánicas, físicas y químicas de la película, por acción de un plastificante externo. El objetivo fundamental es definir parámetros que indiquen cuáles son los productos más adecuados y en qué proporción deben usarse, para conferir a la película las mejores características, compatibles con la máxima resistencia posible al medio agresivo.

PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos se realizaron empleando resina vinílica VAGD, apta para la elaboración de pinturas anticorrosivas de fondo para carena y para línea de flotación, de alto espesor. Su composición y propiedades más importantes se resumen en la tabla I, en la cual se comparan, además, la resina VAGH utilizada con el mismo fin en la formulación de revestimientos vinílicos convencionales.

Ambas resinas son copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo parcialmente hidrolizados. La diferencia entre ellas reside en el menor peso molecular de la resina VAGD, lo que no modifica sustancialmente el comportamiento fisicoquímico, pero permite la obtención de soluciones de mayor contenido de sólidos (6). Mediante una adecuada mezcla de solventes, se obtienen productos que depositan 80-100 μ m de película seca por mano.

Con cada una de las resinas mencionadas se elaboró una solución madre ("master-batch") a escala de laboratorio (500 g) con un contenido de sólidos de 17-19 por ciento; se utilizó para ello un agitador convencional de 700 rpm con regulador de velocidad. Se agregaron cantidades crecientes de plastificante a alícuotas de dicha solución de manera de obtener relaciones resina/plastificante 10/1, 6/1, 4/1 y 2/1.

Se utilizaron diez plastificantes, los que se identifican con los números 1 a 10, de la siguiente manera:

1. Fosfato de tricresilo.
2. Parafina clorada 42 (42 % de cloro).
3. Parafina clorada 70 (70 % de cloro).

4. Parafina clorada 42-parafina clorada 70 (relación 2/1).
5. Parafina clorada 42-parafina clorada 70 (relación 1/1).
6. Difenilo clorado 48 (48 % de cloro).
7. Terfenilo clorado 60 (60 % de cloro).
8. Ftalato de di-isodecilo.
9. Ftalato de dibutilo.
10. Estearato de butilo.

La composición de las muestras así preparadas se indica en la tabla II.

A partir de dichas muestras se han obtenido en cada caso una película libre ("free film"), aplicando el producto sobre una superficie de vidrio impregnada con alcohol polivinílico (usado como despegante), y empleando a tal efecto un extendedor de luz regulable. Transcurridos 7 días, el "film" es separado del sustrato, lavado ligeramente con agua y secado con papel de filtro, quedando listo para la realización de los diferentes ensayos.

ENSAYOS REALIZADOS

La compatibilidad entre la resina y el plastificante se determina depositando sobre un vidrio limpio y seco, una película del sistema resina/plastificante. La observación se realiza al cabo de 7 días de secado en un ambiente termostático. Se considera compatible el sistema plastificante/resina cuando se observa una superficie perfectamente límpida y transparente, es decir sin turbidez y sin separación de fase oleosa.

La determinación de flexibilidad longitudinal y transversal se realiza mediante el ensayo de tracción. Las probetas utilizadas son similares a la que se esquematiza en la fig. 1. Las mismas se obtienen mediante sacabocados especiales, a partir de "películas libres", cortándolas en dos sentidos con respecto a la dirección de aplicación del "film" sobre el sustrato, a fin de establecer si hay direcciones preferenciales de mayor resistencia y con mayor elongación dentro de la pelí-

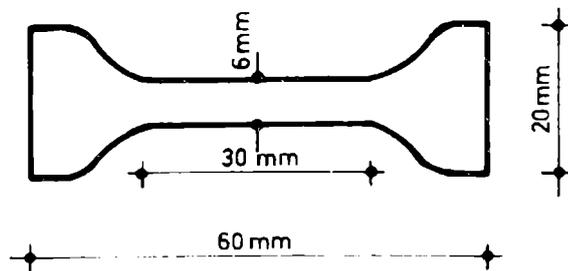


Fig. 1.- Probeta para el ensayo de flexibilidad longitudinal y transversal (escala 1:1, medidas en mm)

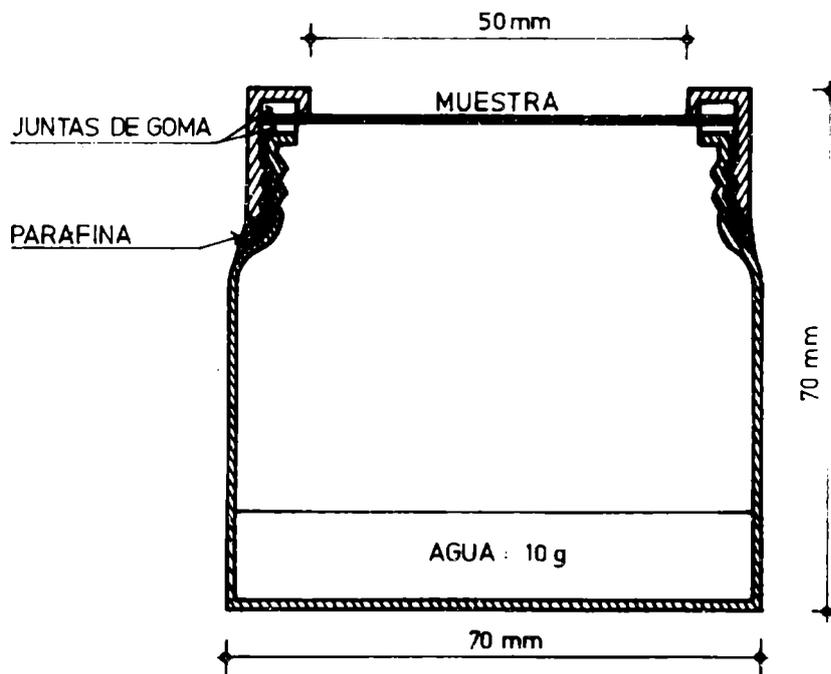


Fig. 2.- Copa utilizada en la determinación de permeabilidad (Método Gardner); medidas en mm

cula.

Se empleó una máquina INSTRON para ensayos de tracción, con selección de carga variable (1 y 2 kg), con velocidad de movimiento del cabezal y de la carta del registrador regulables.

Se ha determinado también elasticidad (por doblado sobre varilla de 3 mm) y adhesividad, siguiendo el método indicado en la norma IRAM 1109 (7).

Los ensayos de absorción de agua y pérdida de plastificante en agua (8, 9) se realizaron colocando las muestras (probetas de 50 x 50 mm) durante cinco días en el interior de un recipiente con agua destilada circulante, termostatizada a 25°C. Las películas se pesaron diariamente, previo secado con un papel de filtro, hasta peso constante. Este valor es utilizado para calcular la absorción de agua. Posteriormente se colocaron en un secador con pentóxido de fósforo y se mantuvieron en esa condición hasta peso constante, a los efectos de calcular la pérdida de plastificante en agua.

La permeabilidad al vapor de agua se determina mediante el método Gardner (10). Las copas se construyeron con recipientes de polietileno estándar, cuyas tapas fueron torneadas hasta obtener circunferencias de 50 mm de diámetro (fig. 2).

La unión entre tapa y recipiente se selló con parafina fundida para reducir al mínimo las pérdidas. Se utilizó además, un testigo con tapa sin tornear y el mismo tipo de sellado, tratando de determinar las pérdidas que se producen por permeabilidad propia del recipiente y por fallas en el cierre del mismo. En el interior de la copa se colocó, antes de cerrarla, 10 g de agua destilada, a efectos de que la distancia entre la superficie libre del líquido y la membrana fuera similar en todos los casos al comenzar el ensayo. El conjunto copa/membrana se introdujo en un desecador con pentóxido de fósforo y cada 24 horas, durante 10 días, se pesaron los recipientes, evaluando la pérdida de peso total y graficando los valores obtenidos.

Los ensayos de resistencia a los reactivos químicos se realizaron utilizando como sustrato chapa de acero; sobre ésta se aplicó una capa del sistema en estudio con un espesor final de 10-15 μm . Sobre ella se procedió a pegar, empleando una

mezcla de cera y parafina, tubos cilíndricos de PVC, de 50 mm de diámetro. Dentro de dichas piezas, se agregaron volúmenes iguales de las siguientes soluciones: ácido nítrico 10 %, ácido clorhídrico 10 %, hidróxido de sodio 10 % y cloruro de sodio 3 %. Los ensayos se contrastaron contra un tubo testigo conteniendo agua destilada.

Luego de 10 días de ensayo, los elementos fueron vaciados y separados de la base, evaluándose el grado de oxidación. Para ello se utilizó una escala con una gradación que va desde 0 (sin óxido) hasta 5 (totalmente oxidado) (11). En aquellas probetas calificadas con 0, se evaluó además el grado de ampollado que sufre el sistema.

DISCUSION DE RESULTADOS

Grado de compatibilidad

La compatibilidad de un plastificante con la resina es función de su polaridad, tamaño molecular y configuración estructural. El grado de compatibilidad puede definirse como la cantidad máxima de plastificante que se puede agregar al polímero sin que se produzca separación de fases.

Dicha separación puede variar en intensidad, manifestándose por la aparición de un cierto grado de turbidez (ligera o marcada) en la película, hasta la exudación del mismo apareciendo la superficie de la película mojada y aceitosa.

Este ensayo es determinante para eliminar aquellos plastificantes que resultan incompatibles con todas o con algunas de las relaciones resina/plastificante. La muestra 10 (estearato de butilo) es incompatible con la resina VAGD en cualquier relación, mientras que la 7 (terfenilo clorado 60 % de cloro) sólo es incompatible en la relación 2/1. En ambos casos las muestras se descartaron y no fueron sometidas al resto de los ensayos.

Elasticidad

En el ensayo de elasticidad sobre chapa de hojalata (IRAM 1109 Método B-V), la determinación realizada sobre la resina sin plastificar comparativamente con muestras plastificadas, indica que todos los plastificantes ensayados, en cualquier relación resina/plastificante, mejoran la elasticidad del sistema. La resina no plastificada se cuarteó, mientras que el resto de las muestras cumplió satisfactoriamente la exigencia del ensayo.

Estos resultados no aseguran, sin embargo, que el sistema sea eficiente, ya que un exceso de plastificante en la película permitiría aprobar el ensayo precedente, pero los recubrimientos así obtenidos serán muy elásticos y poco resistentes a la acción mecánica.

Durante el período de servicio del barco, el sistema anticorrosivo se halla sometido a contracciones y dilataciones importantes de la superficie de base, como así también a esfuerzos propios de la estructura. El envejecimiento paulatino de la película por efectos del medio agresivo, la pérdida de plastificante por migración o disolución en agua, etc. tienden a disminuir la resistencia mecánica de la película y por ende sus propiedades protectoras.

Las tensiones mecánicas que se originan producen dos tipos de deformaciones: las elásticas y las plásticas. Las primeras dependen directamente de las tensiones y desaparecen cuando las mismas cesan; las plásticas se mantienen después de que aquellas dejan de actuar, por lo que se las denomina también permanentes. La suma de ambas constituye la deformación total.

La importancia de este factor desde el punto de vista de los revestimientos protectores, radica en el tiempo que tarda el material en volver a su dimensión inicial, denominado tiempo de recuperación. Si éste es muy grande o se hace mayor a medida que aumenta la deformación (efecto elástico retardado), las películas no resultan aptas para ser usadas en revestimientos protectores. Lo ideal es obtener un "film" con bajo tiempo de recuperación, el cual acompañará en forma eficiente a los movimientos del sustrato.

Es posible evaluar en el laboratorio, el efecto de una fuerza exterior que produce la deformación de la película, mediante ensayos de tracción. Dichas deformaciones varían de acuerdo con la magnitud de la fuerza y con la naturaleza de la película. Para cargas no muy grandes (como las empleadas en este trabajo), las deformaciones unitarias que sufre el cuerpo son directamente proporcionales a las tensiones (período de proporcionalidad) cumpliéndose la ley de Hooke (12).

Graficando fuerzas en función de deformación o tensión en función de deformación específica, se obtienen los diagramas de las fig. 3 y 4. La ley de Hooke se cumple solamente en el tramo recto del diagrama. En nuestro caso es coincidente el período elástico con el período de proporcionalidad.

Sobrepasado el punto de proporcionalidad, la deformación es permanente, ya que se altera la estructura interna del sistema y se modifican sus propiedades mecánicas. Consideramos entonces que la deformación total hasta el punto de rotura de la probeta carece de valor práctico en nuestro caso, donde se trata de obtener una película con la máxima estabilidad y retención de sus características.

A efectos del cálculo, se adoptó como índice de deformación elástica el módulo de Young o de elasticidad longitudinal, dado por la relación:

$$E \cdot (\text{kg/mm}^2) = \frac{\sigma_p}{\epsilon_p} \left[\frac{\text{kg/mm}^2}{\text{adimensional}} \right] \quad (1)$$

donde:

$$\epsilon_p \text{ (adimensional)} = \delta_p / l$$

$$\sigma_p \text{ (kg/mm}^2) = \frac{C_p \text{ (Carga de proporcionalidad, en kg)}}{S_t \text{ (Sección transversal, en mm}^2)}$$

La ecuación (1) expresa que el módulo E es la relación constante entre la tensión aplicada y la deformación unitaria que el mismo produce dentro del período elástico. Para igual deformación elástica (ϵ_p), se deduce que los valores de E au-

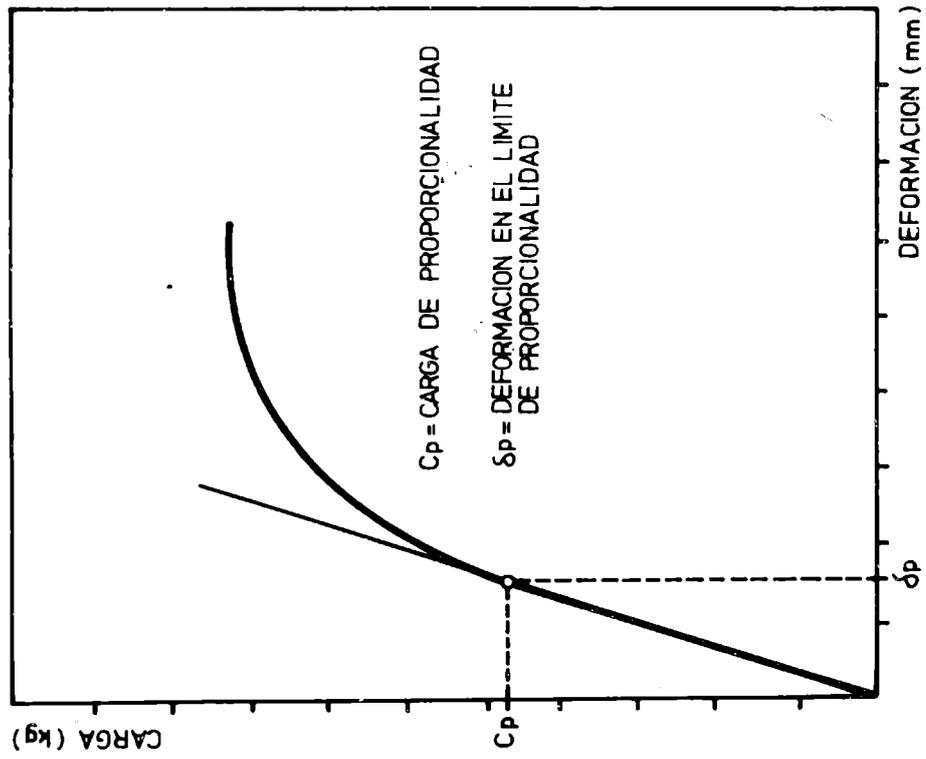


Figura 3

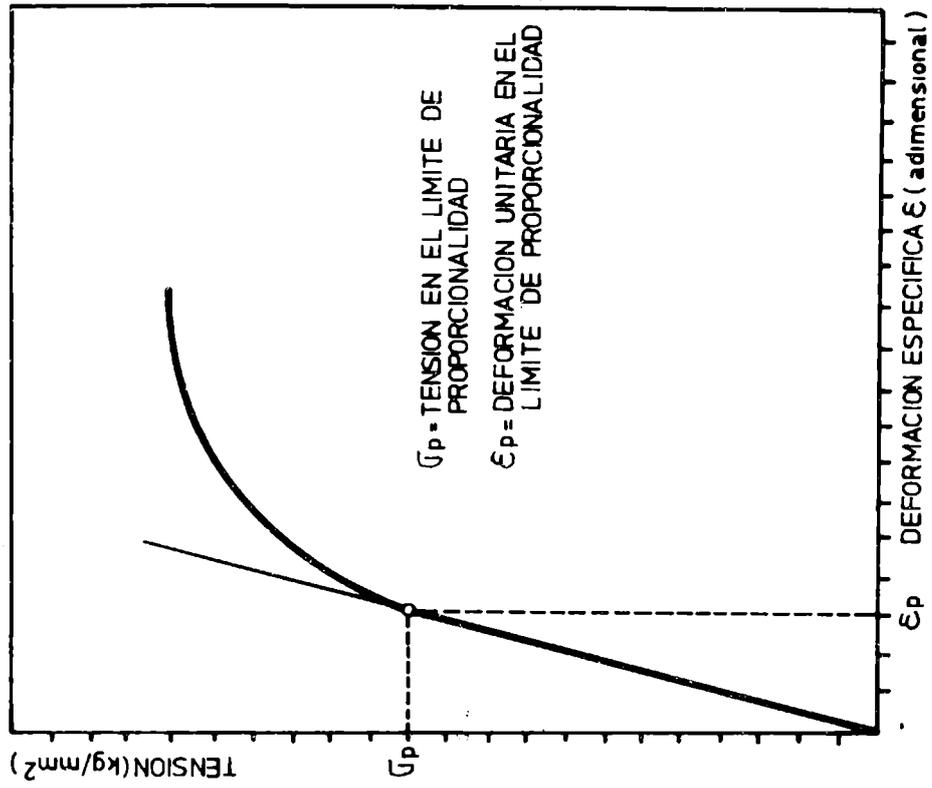


Figura 4

mentan con el incremento de σ_p . Valores mayores de elongación específica (ϵ_p) determinan resultados menores del módulo de elasticidad (E), para tensiones (σ_p) similares. En lo relativo a este último parámetro es conveniente que el mismo adquiera valores altos, ya que es una medida de la resistencia del material ensayado.

El módulo E puede calcularse gráficamente determinando la tangente del ángulo de la recta que, partiendo del origen, deja de ser asintótica con la curva del diagrama. El parámetro ϵ obtenido también del gráfico y expresado en %, es una medida del estiramiento que ha sufrido la probeta hasta el límite de deformación. En la práctica se requieren valores de elongación específica porcentual superiores al que posee el hierro (ϵ , % = 22-28), para que la película acompañe las contracciones y dilataciones del sustrato metálico (13).

La curva característica de la resina VAGD sin plastificar (fig. 5) permitió calcular los valores de σ_p (1,43 kg/mm²) y E (95,3 kg/mm²). De idéntica manera se procedió con las muestras plastificadas. Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.

En la misma, se puede comprobar que la mayoría de los plastificantes, con cualquier relación resina/plastificante, reducen aproximadamente 100 veces el valor del módulo de elasticidad.

Por experiencias anteriores se comprobó que muestras conteniendo resina vinílica y fosfato de tricresilo en relación 10/1, de buen comportamiento en servicio, tienen valores de $\sigma_p = 0,78$ kg/mm² y E = 0,63 kg/mm².

En virtud de lo expuesto precedentemente, se adoptaron como satisfactorios valores de $\sigma_p = 0,80$ kg/mm² y E = 0,60 kg/mm². De esta manera la película poseerá una elongación específica porcentual (ϵ , %) aceptable sin que la carga en el punto de proporcionalidad (C_p) difiera en más de 10-20 % de la obtenida para la resina sin plastificar.

Los plastificantes de buen comportamiento dan curvas características similares a la de la figura 6, mientras aquellos no aptos están representados por la curva de la figura 7.

En la tabla IV se clasifican las diferentes muestras en base al análisis de los resultados, teniendo en cuenta las pau-

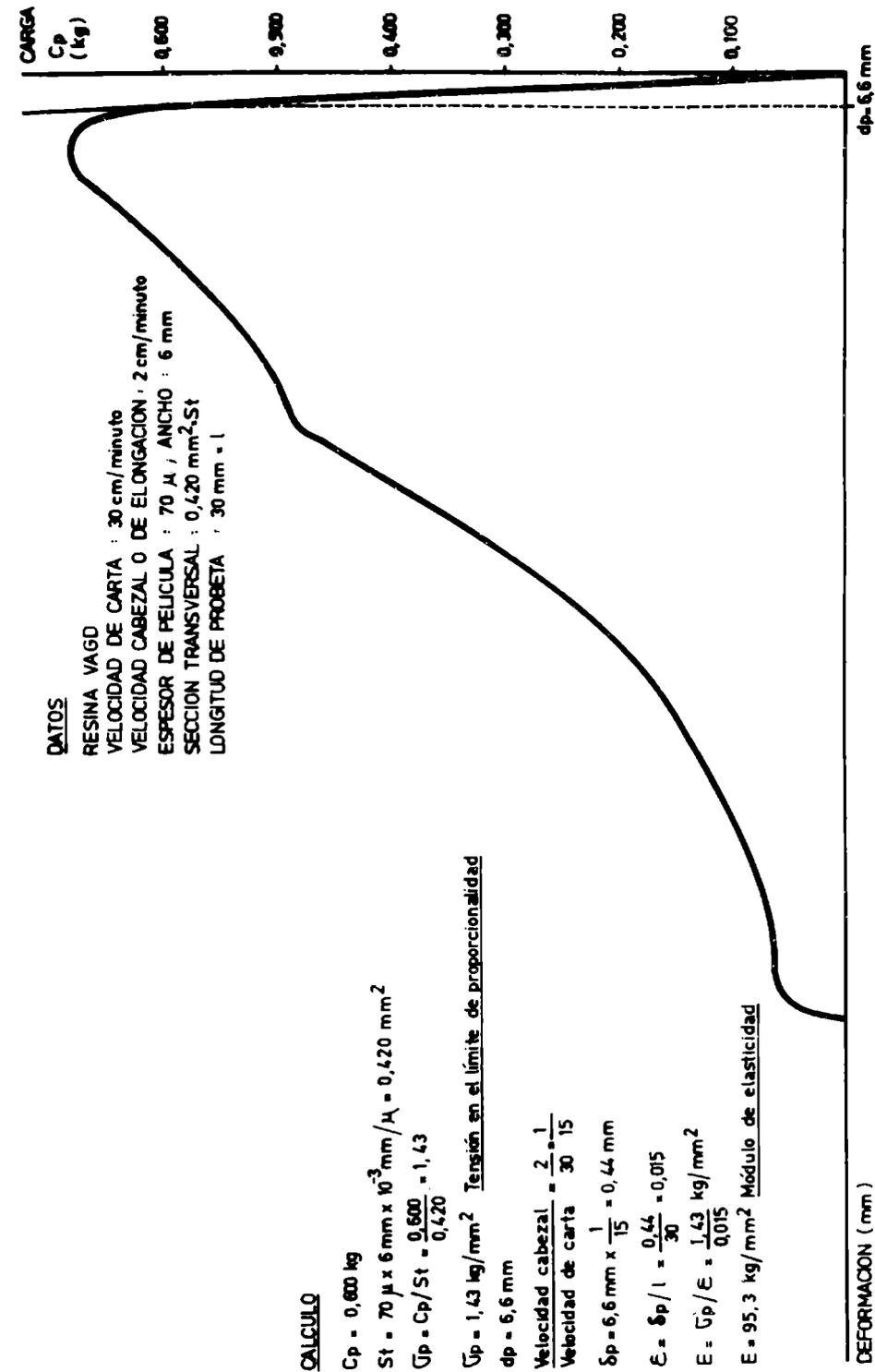


Figura 5

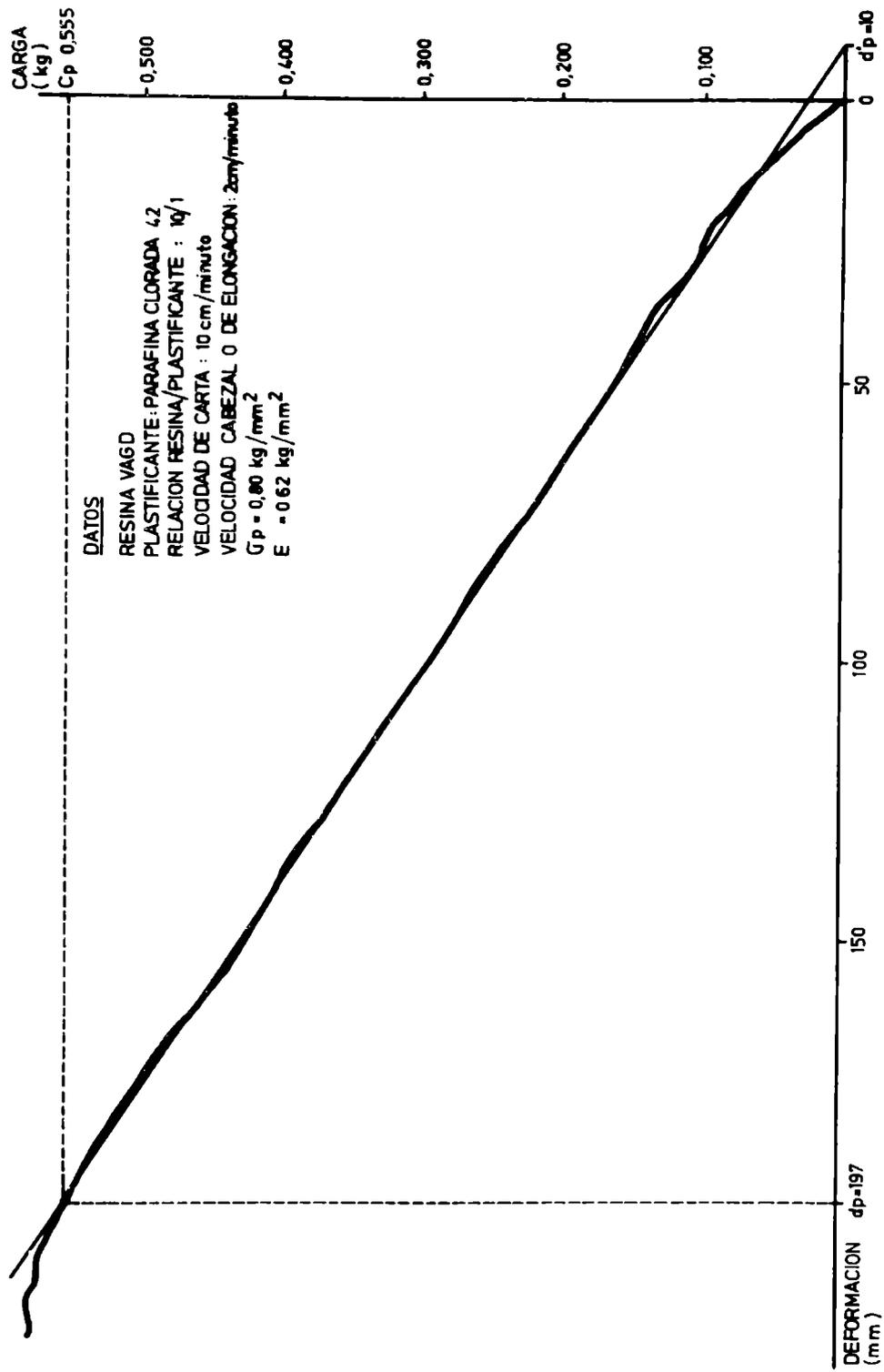


Figura 6

tas establecidas para los valores de $\bar{\sigma}_p$ y E ya mencionados.

Se consideraron regularmente satisfactorias las muestras 2 (parafina clorada 42) y 5 (parafina clorada 42/parafina clorada 70, 1/1) ambas para la relación 2/1, ya que si bien el valor de tensión en el límite de proporcionalidad es suficientemente alto, el módulo de elasticidad está muy por debajo del valor establecido como aceptable.

De manera similar se clasificaron las muestras 1 (fosfato de tricresilo), en relación 4/1; 4 (parafina clorada 42/parafina clorada 70, 2/1) en relaciones 6/1 y 4/1 y 6 (difenilo clorado 48) en relación 4/1, por presentar valores relativamente bajos en ambos parámetros.

Las muestras 3 (parafina clorada 70) y 7 (terfenilo clorado 60) no actúan como plastificantes. Pueden ser consideradas como resinas inertes que sirven para mejorar alguna de las características físicas o químicas del sistema.

La acción del plastificante parece no tener direcciones preferenciales, ya que se obtuvieron valores similares para las probetas obtenidas en sentido paralelo o perpendicular a la dirección de elongación de la muestra.

La tabla V incluye la deformación específica porcentual ($\epsilon\%$) de cada muestra, referida a la resina sin plastificar. Su cálculo se realizó a partir de los valores $\bar{\sigma}_p$ y E promedio de ambas direcciones de ensayo.

Un exceso de plastificante por sobre el contenido óptimo, conduce a la obtención de películas de baja resistencia mecánica, generalmente debido a una sobreplastificación. Este fenómeno se puede observar estudiando los datos de las tablas III y IV, presentándose las siguientes alternativas:

- a) Disminución simultánea de $\bar{\sigma}_p$ y E por debajo de los valores requeridos con ϵ elevados.
- b) Mantenimiento de valores aceptables de $\bar{\sigma}_p$ con marcada disminución de E; se observa una diferencia sensible en ϵ con respecto a la relación inmediatamente anterior (muestras 2, 5, 6).

La subplastificación, es decir el uso de cantidades de plastificante menores a las requeridas o de sustancias que tienen poco valor plastificante, se caracteriza por:

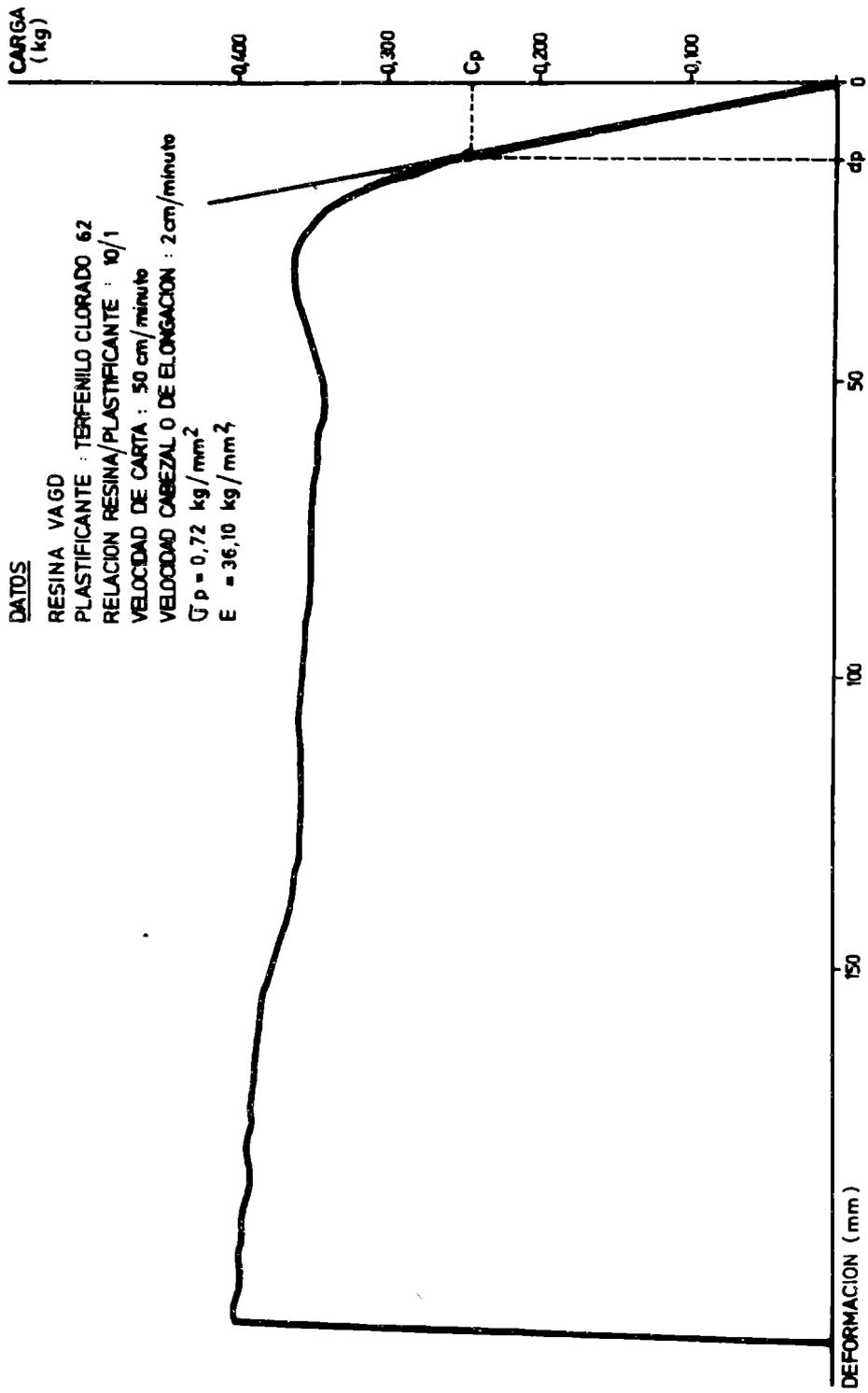


Figura 7

- a) Disminución de $\bar{\sigma}_p$ con un aumento simultáneo de E; la elongación porcentual tiene valores similares a los de la resina sin plastificar (muestras 5 en todas las relaciones y 7 en relaciones 6/1 y 4/1).
- b) Mantenimiento de valores de $\bar{\sigma}_p$ aceptables con un aumento simultáneo de E; la elongación porcentual se acerca numéricamente a la resina sin plastificar (muestra 7, relación 10/1).

Adhesividad

Este ensayo, realizado según la Norma IRAM 1109, Método B-IV (sobre chapa de acero doble decapado de 0,5 mm) permitió observar un comportamiento satisfactorio para todas las muestras.

Permeabilidad

El análisis de los resultados de este ensayo al vapor de agua, según Gardner (tabla VI), demuestra que la mayoría de los plastificantes disminuyen la permeabilidad de la película con respecto a la obtenida con la resina sin plastificar; esto se acentúa al aumentar el contenido de plastificante en la película (muestras 3, 4, 6, 7 y 9).

Los plastificantes 1 (fosfato de tricresilo) y 5 (parafina clorada 70, relación 1/1) también cumplen con lo expresado precedentemente pero sus valores permanecen constantes para las relaciones resina/plastificante 4/1 y 2/1.

La muestra 3 (parafina clorada 70) reduce su valor al alcanzar la relación resina/plastificante 4/1 y 2/1, que son paralelamente las de peor comportamiento mecánico.

Se observa que dos de los plastificantes (parafina clorada y ftalato de diisodecilo) producen un efecto contrario, es decir aumentan la permeabilidad a medida que aumenta el contenido de plastificante en la película (acercan su valor al de la resina sin plastificar).

Este diferente comportamiento de los plastificantes se podría atribuir al mecanismo de plastificación y a la forma en que el plastificante se inserta en la molécula de la resina

para producir su acción.

La consideración de los resultados de la tabla III permite deducir que las muestras de comportamiento mecánico satisfactorio no alteran significativamente estas propiedades con un aumento en el contenido de plastificante, presentando paralelamente una disminución de la permeabilidad.

Absorción de agua

En la tabla VII se presentan los resultados de este ensayo. De acuerdo con los mismos los plastificantes pueden ser clasificados en tres grupos. En primer término aquellos que mantienen un nivel constante de absorción (muestra 1, fosfato de tricresilo; muestra 7, terfenilo clorado y muestra 9, ftalato de dibutilo), luego los plastificantes en los cuales esta propiedad disminuye con el aumento de plastificante dentro de la película (muestras 2, parafina clorada 42; 3, parafina clorada 70 y 6, difenilo clorado) y por último los que producen un aumento de la absorción a medida que aumenta el contenido de plastificante.

Los resultados obtenidos para la muestra 8 son completamente erráticos y no permiten establecer conclusiones.

La importancia de este ensayo reside en la influencia que pueda tener en los fenómenos de ósmosis, si la probeta está sometida a inmersión libre y electroósmosis cuando la pintura esté actuando conjuntamente con protección catódica. La mayor o menor absorción de agua por la superficie incide sobre el ampollado, que se produce precisamente por la acumulación de agua o solución acuosa (de acuerdo al medio agresivo) en la interfase película/sustrato, con la consiguiente pérdida de adhesión y distensión del recubrimiento (14).

En el caso de la protección catódica, la pérdida de adhesión puede estar acelerada por el desarrollo de alcalinidad en las áreas catódicas. Mayne (15) demostró que en presencia de una corriente eléctrica, 90 por ciento del agua absorbida es transferida por electroósmosis, 6 por ciento por ósmosis y 4 por ciento por hidratación de iones, si la película está pigmentada.

Pérdida de plastificante en agua

La permanencia del plastificante en la película depende de su volatilidad y de su susceptibilidad a la extracción por agua, solventes, etc.

La pérdida de plastificante en agua tiene importancia en nuestro caso particular, ya que el agua de mar contiene además una concentración apreciable de iones cloruro (30 a 54 g por mil) a pH 8,0-8,2. Los valores numéricos obtenidos en los ensayos pueden indicar tendencias de comportamiento de estos plastificantes en medios de muy poca agitación (ensayos en balsa experimental) o en otros dinámica apreciable (ensayos sobre carena de embarcaciones).

El análisis de la tabla VIII muestra los diferentes comportamientos de los plastificantes y permite clasificarlos en tres grupos:

a) Los que pierden menor cantidad de plastificante cuando la concentración del mismo aumenta en la película: parafina clorada 42, parafina clorada 70, mezcla 1/1 de parafina clorada 42/parafina clorada 70 y ftalato de diisodecilo.

b) Los que presentan un comportamiento inverso a los mencionados anteriormente: mezcla 2/1 de parafina clorada 42/parafina clorada 70, ftalato de dibutilo.

c) Aquellos en que la lixiviación del plastificante es independiente de la concentración del producto dentro de la muestra o se iguala al sobrepasar una relación determinada: fosfato de tricresilo, terfenilo clorado 60 y difenilo clorado.

Resistencia a reactivos químicos

Es importante además establecer la relación que existe entre el tipo y el contenido de plastificante y la resistencia del sistema a los reactivos químicos.

La tendencia actual es la de producir revestimientos específicos, lo que implica una selección de las materias primas tratando de encontrar los componentes inertes que sean resistentes al medio agresivo.

Con estos ensayos no se puede obtener correlaciones expe-

rimentales que reproduzcan satisfactoriamente en el laboratorio el comportamiento en servicio, donde la película estará expuesta a la acción simultánea de varios factores. No obstante sirven para orientar al formulador y realizar una selección adecuada.

El criterio de clasificación utilizado consistió en evaluar el porcentaje de superficie pintada libre de óxido, al cabo de los 10 días de ensayo. Se consideró aceptable el comportamiento del sistema cuando se obtuvieron valores inferiores a 2 (poco).

La elección de los reactivos contempló los más utilizados en este tipo de ensayos por su agresividad y uso frecuente en la industria.

El comportamiento general frente a reactivos se indica en la tabla IX. En particular se observó que con la resina sin plastificar no se presenta oxidación (0, nada) en las soluciones de ácido nítrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y agua destilada. Por el contrario para la solución de cloruro de sodio este valor fue de 4 (mucho).

En este último caso, es importante mencionar explícitamente que la plastificación de la resina disminuye la oxidación a niveles aceptables, tal el caso del fosfato de tricresilo en las relaciones 10/1 y 6/1; parafina clorada 42 en las relaciones 6/1 y 4/1; parafina clorada 70 en las relaciones 10/1, 6/1 y 4/1; parafina clorada 42/parafina clorada 70, 2/1, en las relaciones 10/1 y 6/1; parafina clorada 42/parafina clorada 70, 1/1, en la relación 10/1; terfenilo clorado en la relación 4/1; ftalato de diisodecilo en las relaciones 4/1 y 2/1 y ftalato de dibutilo en relación 10/1.

Finalmente se debe hacer notar que en estos ensayos únicamente se evalúa el efecto de barrera de la resina pura o plastificada y no se considera el efecto inhibidor del pigmento anticorrosivo, no incluido en el sistema.

BIBLIOGRAFIA

1. Parker, D. H.- Principles of surface coatings technology.

- Interscience Publishers Co. New York 1965.
2. Pila, S.- Factors involved in the formulation of anticorrosive high build vinyl coatings. JOCCA, 56 (5), 195-209, (1975).
 3. Nylen, P., Sunderland, E.- Modern surface coatings. Interscience Publishers Co. New York, 1965.
 4. Rascio, V., Caprari, J. J.- Influencia del tipo y proporción de plastificante sobre las propiedades de los sistemas de alto espesor a base de caucho clorado. LEMIT-ANALES, 3-1974, 1-40.
 5. ICI Mond Division.- Cereclor in paints, technical service note, N° TSB/2324/1, 1974.
 6. Union Carbide Co. Plastics Division.- Backelite vinyl solution resin VAGD, Product Data.
 7. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.- Norma IRAM 1109, Ensayos Generales.
 8. Ohio-Apex Division, Plasticizers and Chemicals.- Catalog PRA-1155-8 M, Testing methods, 1955.
 9. Carbide and Carbon Chemicals Co.- Flexol Plasticizers Catalog F-5882-C, Test methods, 1955.
 10. Gardner-Sward.- Paint testing manual. ASTM STP 500, 1976.
 11. Rascio V., Caprari J. J.- Escala fotográfica de grados de oxidación. CIDEPINT. Informe interno inédito.
 12. Turner, A.- Mechanical behavior of high polymers, Volume VI. Interscience Ltd, London, 1948.
 13. Metals Handbook.
 14. Payne, H. F.- Organic coating technology.- Volume II. John Wiley and Sons. Inc, London, 1961.
 15. Mayne, J. E.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 33, 366, 538 (1950).

TABLA I. COMPOSICION Y PROPIEDADES DE LAS RESINAS VINILICAS VAGH Y VAGD

	VAGH	VAGD
Cloruro de vinilo, % en peso.....	91	91
Acetato de vinilo, % en peso.....	5	5
Hidroxilo, como alcohol vinílico, % en peso.....	6	6
Peso molecular (aproximado).....	23 100	15 500
Peso por litro, g.....	1 156,4	1 156,4
Viscosidad, cP a 25°C (*).....	500	750
Solubilidad, % en peso.....	20	50
Tipo de revestimiento en el que se emplea.....	Convencional	Alto espesor

(*) Solución en metil-isobutil cetona/tolueno, relación 1/1.

TABLA II. COMPOSICION DE LAS MUESTRAS ENSAYADAS (g/100 g)

Componentes	Relación resina vinílica/plastificante (R/P)			
	10/1	6/1	4/1	2/1
Resina VAGD.....	18,50	18,26	17,76	17,24
Plastificante (*).....	1,85	3,04	4,44	8,62
Acetato de etilenglicol.....	55,30	54,64	54,02	51,48
Xileno.....	14,19	14,02	13,86	13,20
Metil-isobutil cetona.....	10,16	10,04	9,92	9,46

(*) Se emplearon diez plastificantes diferentes.

TABLA III. VALORES DE \bar{G}_p Y DE E PARA LAS DIFERENTES RELACIONES RESINA VAGD/PLASTIFICANTE

Resina VAGD sin plastificar ($\bar{G}_p = 1,43$; $E = 95,3$)

Relaciones Resina/plastificante	Parámetros (kg/mm^2)	Plastificante								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Probetas paralelas										
10/1	\bar{G}_p	0,78	0,89	0,50	0,72	0,99	0,88	0,72	0,74	0,77
	E	0,63	0,67	23,60	0,64	0,93	0,80	36,10	0,57	0,63
6/1	\bar{G}_p	0,74	0,86	0,32	0,65	0,93	0,86	0,55	0,87	1,03
	E	0,59	0,64	21,40	0,49	0,80	0,75	33,10	0,73	0,83
4/1	\bar{G}_p	0,60	0,81	0,28	0,64	0,84	0,66	0,12	0,50	0,82
	E	0,45	0,63	19,00	0,48	0,70	0,49	27,80	0,37	0,70
2/1	\bar{G}_p	0,26	0,76	0,09	0,58	0,76	0,66	*	0,21	0,36
	E	0,16	0,40	13,60	0,39	0,50	0,38	*	0,14	0,31
2. Probetas perpendiculares										
10/1	\bar{G}_p	0,80	0,88	0,45	0,81	0,98	0,88	0,80	0,70	0,80
	E	0,62	0,69	23,40	0,63	0,92	0,81	37,70	0,52	0,62
6/1	\bar{G}_p	0,74	0,86	0,32	0,60	0,95	0,86	0,60	0,74	1,10
	E	0,60	0,64	21,80	0,37	0,81	0,80	34,20	0,60	0,84
4/1	\bar{G}_p	0,58	0,81	0,28	0,68	0,85	0,63	0,18	0,42	0,88
	E	0,48	0,60	21,20	0,35	0,68	0,48	28,40	0,34	0,72
2/1	\bar{G}_p	0,26	0,70	0,08	0,60	0,78	0,63	*	0,17	0,31
	E	0,16	0,36	11,20	0,33	0,50	0,39	*	0,14	0,29

(*) Incompatible.

TABLA IV. CLASIFICACION DE LAS MUESTRAS EN BASE A SU COMPORTAMIENTO EN ENSAYO DE TRACCION

Plastificante	Relación resina/plastificante			
	10/1	6/1	4/1	2/1
1	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio	No satisfactorio
2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio
3	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
4	Satisfactorio	Reg. satisfactorio	Reg. satisfactorio	No satisfactorio
5	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio
6	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio	Reg. satisfactorio
7	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	*
8	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
9	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio

(*) Incompatible.

TABLA V. VALORES DE DEFORMACION ESPECIFICA E PARA DIFERENTES RELACIONES RESINA/PLASTIFICANTE

Resina sin plastificar $\epsilon = 1,5 \%$

Relación Resina/plastificante	Parámetro δ	Plastificante								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
10/1	E	126,4	130,1	2,0	120,5	106,4	109,3	2,0	132,2	125,6
6/1	E	124,3	134,4	1,5	147,4	116,7	111,0	1,7	121,3	127,5
4/1	E	127,0	135,0	1,4	163,8	122,5	132,9	1,0	129,3	115,5
2/1	E	162,5	191,0	0,6	168,4	148,0	167,6	*	135,5	111,5

* Incompatible.

TABLA VI. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA. METODO GARDNER
(gcm²/día) 10⁻⁴

Resina VAGD sin plastificar: 20

Plastificante	Relación resina/plastificante			
	10/1	6/1	4/1	2/1
1	16	14	13	13
2	5	9	10	12
3	20	20	15	14
4	15	12	11	9
5	20	17	16	16
6	18	12	11	7
7	17	16	13	*
8	12	17	19	20
9	15	11	10	7

(*) Incompatible.

TABLA VII. ABSORCIÓN DE AGUA
(gcm²/dfa) 10⁻²

Plastificante	Relación resina/plastificante				
	10/1	6/1	4/1	2/1	
1	19	10	9		8
2	9	6	0,9		0,7
3	38	17	11		3
4	10	15	17		18
5	22	15	8		9
6	12	12	7		7
7	11	10	11		*
8	38	31	24		12
9	8,5	8	8		8

(*) Incompatible.

TABLA VIII. RESULTADOS DEL ENSAYO DE PERDIDA DE PLASTIFICANTE EN AGUA
(gcm²/día) 10⁻²

Plastificante	Relación resina/plastificante			
	10/1	6/1	4/1	2/1
1	4	3	2	2
2	32	30	21	19
3	57	55	28	10
4	39	46	48	51
5	59	48	15	17
6	48	32	9	9
7	49	48	48	*
8	48	39	36	34
9	29	43	48	50

(*) Incompatible.

TABLE IX. RESISTENCIA A LOS REACTIVOS QUIMICOS EN FUNCION DEL TIPO Y CONTENIDO DE PLASTIFICANTE

Plasti- ficante	Acido nítrico 10 %			Acido clorhídrico 10 %			Hidróxido de sodio 10 %			Cloruro de sodio 5 %			Agua destilada							
	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	2/1				
1	1	1-2	0	1-2	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
2	4	1	0	2-3	2-3	3	3	0	0	0	0	2-3	1-2	2	2-3	0	1	1		
3	0	0	0	3-4	2-3	1	0	0	0	0	0	0-1	1	2	3	0	2	2-3		
4	0	0-1	1	5	3-4	2-3	1-2	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	4	0	0	0	0	
5	4	4	0	5	4	3	1	0	0	0	0	1-2	3	2-3	2-3	0	1	2	0	
6	0	1-2	5	0-1	2-3	1-2	1-2	2	1	0	0	3-4	4	4	2-3	1	1	1	1	
7	2	0-1	0	*	1	1	0-1	*	0-1	0	0	*	3-4	2	*	1	1-2	3-4	*	
8	5	5	0-1	1	4-5	1	1-2	2	1	0	3	3-4	4-5	2-3	2	1	1	0	0-1	1
9	4-5	3-4	3-4	5	0-1	1	1-2	0	0	0	0	1-2	3	3-4	4-5	0-1	1	1	1	1
Resina VAGID	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0

Clave de la tabla: Oxidación 0 (nada); 1 (muy poco); 2 (poco); 3 (regular); 4 (mucho); 5 (totalmente oxidado).

* Incompatible.