

EVALUACIÓN DE PINTURAS ANTICORROSIVAS DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE RESINAS EPÓXICAS Y NANOARCILLAS.

Erick Aguilar Jarrín¹, Andrés Rigail Cedeño².

¹Ingeniero Mecánico 2006. e-mail: epaguila@espol.edu.ec

²Director de Tesis. Ingeniero Mecánico, ESPOL, 1997, M.Sc. Materials Science, especialización en Polímeros, University of Connecticut, 2003, Profesor de la ESPOL desde 2003. e-mail: arigail@espol.edu.ec

RESUMEN

La moderna tecnología de los recubrimientos se ha enfocado en la necesidad de desarrollar materiales poliméricos de alto desempeño. Estos materiales son requeridos para fabricar recubrimientos con características mecánicas, térmicas y anticorrosivas superiores necesarias para resistir condiciones ambientales agresivas. La fusión de funcionalidades orgánicas e inorgánicas dentro de un solo material polimérico ofrece una combinación única y distintiva de propiedades de ambos elementos constituyentes.

En nuestro país existe un gran potencial de uso de estos nuevos recubrimientos basados en nanocompuestos, debido a la gran cantidad de extensión costanera que poseemos y por ende al alto número de estructuras metálicas asentadas en esta zona que se encuentran expuestas a ambientes altamente agresivos.

El objetivo del presente trabajo consistirá en la manufactura y evaluación de Materiales Nanocompuestos fabricados a base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas tipo montmorillonita tratadas con sales de alkylamonium, versus los compuestos tradicionales de estas mismas resinas siguiendo metodologías citadas en la literatura y usando Normas estandarizadas para las pruebas. Los resultados obtenidos estuvieron acorde con la literatura consultada, obteniendo una notable mejora en el desempeño de los nanocompuestos vs. los compuestos tradicionales para las diferentes propiedades medidas.

ABSTRACT

The modern coating technology is focused to the need of development of high performance polymeric materials. These materials are required for coatings with superior mechanical, thermal and anticorrosive characteristics to overcome the adverse environmental conditions. The amalgamation of

organic and inorganic functionalities into a single polymer offers a unique combination of distinctive properties of both constituent elements.

In our country a great potential of use of these new coatings based on nanocomposites exists, due to the great quantity of coastal extension that we possess and for that reason the high number of metallic structures placed on this area that are exposed to highly aggressive environments.

The goal of the present work will consist on the production and evaluation of Nanocomposite Materials manufactured with Epoxy Resins and montmorillonite type Nanoclays modified with alkylammonium salts, viz. traditional compounds of same resins following methodologies mentioned in the literature and using standardized Norms for the tests. The obtained results were in agreement with the consulted literature, obtaining a remarkable improves in the performance of the nanocomposites viz. the traditional compounds for the different measured properties.

INTRODUCCIÓN

El uso de un nuevo tipo de compuestos llamados nanocompuestos se esta incrementando debido a sus propiedades únicas comparadas a las de los materiales compuestos tradicionales. La clave de la nanotecnología en general es la habilidad de trabajar a escala molecular para obtener nuevas estructuras moleculares. Existe un gran potencial en el uso de nanocompuestos en recubrimientos protectores basados en resinas epóxicas, ya que estas resinas son usadas en pinturas anticorrosivas para ambientes industriales y marinos.

El principal objetivo de esta investigación es mejorar las propiedades de las resinas epóxicas puras al incorporar nanoarcillas en su estructura a manera de cargas mejorando de esta manera la resistencia mecánica, flexibilidad, dureza, absorción de agua, transferencia de vapor de agua y resistencia a la corrosión en ambientes salinos.

CONTENIDO

Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales compuestos basados en rellenos de escala nanométrica. Esto implica que al menos una dimensión del relleno de tamaño micrométrico será dispersada entre las cadenas de polímeros para llegar a rango nanométrico (10^{-9} m). Las nanopartículas son tan pequeñas y su proporción del aspecto L/D (Aspect Ratio) tan alta que las propiedades de los materiales a los cuales son incorporadas mejoran con cargas muy bajas y con menores efectos

indeseables sobre las propiedades originales de los polímeros. Los nanocompuestos son básicamente combinaciones de polímeros y de minerales, en donde los últimos se encuentran altamente dispersos en los primeros. Las nanoarcillas son de minerales que tienen la capacidad de exfoliarse en capas con grosores del orden un nanómetro. El ancho y largo de las plaquetas pueden tener dimensiones más grandes (100 a 1000 nm).

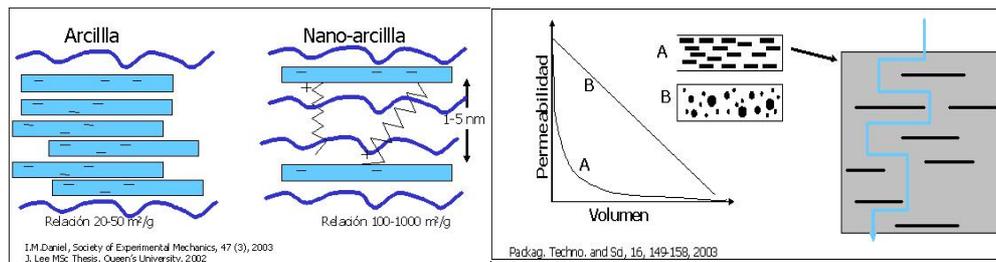


FIGURA 1. (DER) PARTÍCULAS DE ARCILLA Y DE NANOARCILLA, (IZQ) COMPARACIÓN DE LA PERMEABILIDAD CON RESPECTO AL TIPO DE RELLENOS: A (NANOARCILLAS) Y B (RELLENOS NORMALES).

Las nanopartículas más utilizadas hasta la fecha son las derivadas del mineral natural montmorillonita; que son materiales de naturaleza hidrofílica, tratadas superficialmente con sales de amonio para hacer la organoarcilla compatible con los materiales poliméricos. El mineral disperso forma plaquetas con una alta relación de aspecto, las cuales actúan como buenas barreras al flujo de gases y vapores (Figura 1).

Nanocompuestos de nano-arcilla en matriz epóxica.

Los nanocompuestos de polímero-nanoarcilla se dividen en dos grandes subgrupos de acuerdo al grado en que los rellenos se encuentran dispersos en la matriz, estos son: Intercalados y Delaminados o Exfoliados.

Los nanocompuestos intercalados son conocidos por tener cadenas solas de polímero ampliamente extendidas entre las láminas de la arcilla dentro de la región de la galería. La estructura exfoliada de un nanocompuesto se caracteriza por que las láminas de nanoarcilla se encuentran idealmente bien dispersas de manera aleatoria dentro de la matriz polimérica.

Ya que es difícil distinguir entre un nanocompuesto intercalado y un exfoliado, la literatura define un parámetro para determinar que tipo de compuesto se tiene, el cual es el espacio entre las láminas de nanoarcilla (L), que es el Espacio Basal.

Propiedades Físicas de los Nanocompuestos basados en resinas epóxicas.

En el caso de las propiedades físicas de los nanocompuestos, el tamaño de las partículas de relleno es una de las cosas más importantes. La mayoría de las propiedades físicas y la barrera a los gases son considerablemente mejoradas cuando estas infinitesimales partículas interactúan a nivel molecular. Específicamente, la incorporación de organoarcillas dentro de polímeros ha sido demostrada que mejora las propiedades físicas y de barrera de los últimos*. Este mejoramiento en las propiedades de barrera se da como resultado de una estructura exfoliada dentro de la matriz epóxica, lo cual significa que las láminas individuales de nanoarcilla generan un camino tortuoso de traspasar para las moléculas penetrantes (Figura 2).

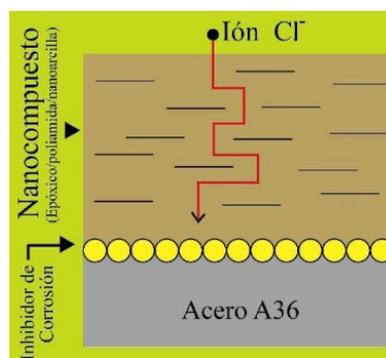


FIGURA 2. CAMINO TORTUOSO A TRAVÉS DE UN NANOCOMPUESTO.

Básicamente el trabajo de las nanoarcillas es mejorar la durabilidad de la pintura epóxica y aumentar sus propiedades de barrera al impedir la difusión del agua a través de la capa de material epóxico.

Parte Experimental.

Los reactivos y materiales necesarios para fabricar nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas son: Resina epóxica, compuesto derivado a partir de un difenol, conocido químicamente como DGEBA. Agente de Curado Poliamida tipo DC-010. Agente de Curado Jeffamine D-230. Nanoarcilla Cloisite 20A, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario (2M2HT, dimethyl, dihydrogenated tallow, Amonio cuaternario). Nanoarcilla Cloisite 30B, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario (2MT2EtOT, methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, Amonio

* Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1259, (1993).

cuaternario). Placas de Acero roladas en frío (Norma ASTM D609). Parafina de uso histológico (Norma ASTM D1653 – 03).

Los equipos y accesorios necesarios para fabricar y aplicar los nanocompuestos sobre láminas de polietileno o sobre los paneles de acero rolado en frío son: Balanza Analítica Digital, con una precisión de 0.1 mg (0.0001 g). Agitador Magnético, con estabilizador de temperatura, y rango de velocidad de 60 a 1200 rpm. Agitador Ultrasónico con pulsador manual. Selladora de polímeros con un ancho de sellaje de 5 mm. Aplicador de película, tipo 8-Path Wet Film Applicator,

Proceso a seguir para obtener el Nanocompuesto

Se van a fabricar 6 clases de compuestos: 2 compuestos tradicionales basados en resinas epóxicas sin nanoarcillas y con los dos tipos de agentes de curado y 4 nanocompuestos conteniendo nanoarcillas tipo Cloisite 20A y Cloisite 30B y con los dos tipos de agentes de curado. Para fabricar los nanocompuestos se va a seguir los procedimientos descritos en la literatura indicada en la bibliografía. Un esquema básico describiendo la secuencia usada para fabricar los nanocompuestos y sus reacciones de se ilustra en la Figura 3. mostrada a continuación.

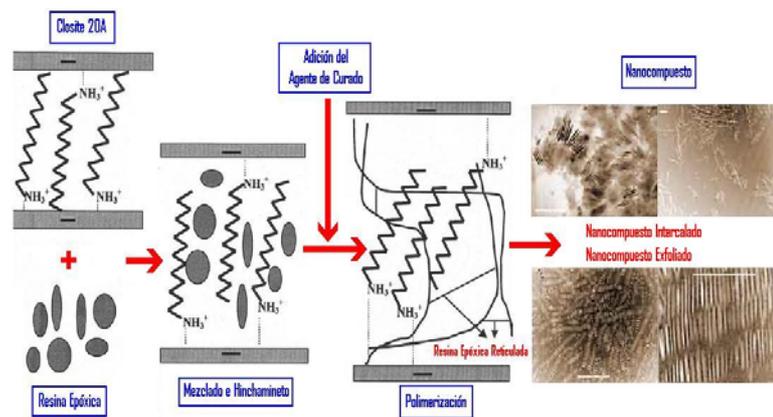


FIGURA 3. PROCESO DE FABRICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.

Los nanocompuestos fueron fabricados usando las relaciones estequiométricas para cada tipo de agente de curado: Poliamida DC-010 (4 : 1 vol. Resina : Curador), Jeffamine D230 (100 : 31 %wt. Resina: Curador) y agregando un 5 %wt. de nanoarcillas Cloisite 20A y 30B.

La nanoarcilla seleccionada fue mezclada con acetona durante 5 min. utilizando el agitador ultrasónico. La mezcla de nanoarcilla-acetona fue adicionada a la resina epóxica para ser mezcladas con un agitador

magnético durante 60 min. a 1000 rpm. y 80° C. Terminado el tiempo de mezcla, el nanocompuesto fue colocado en un matraz Kitasato para ser desgasificado usando una bomba de vacío a – 80 kPa. y 80° C durante 45 min. Una vez desgasificado el nanocompuesto se adicionó el agente curador seleccionado, se mezclaron los componentes manualmente durante 5 min. y se dejó reaccionar durante 15 min. (tiempo de inducción) antes de aplicarlo sobre las placas de acero y láminas de polietileno con el aplicador Gardco.

Ensayos y Pruebas a realizarse.

Entre los ensayos y pruebas a realizar tenemos impacto mecánico (ASTM D 2794), dureza (ASTM D 1474), flexibilidad en mandril cónico (ASTM D 522), transmisión de vapor de agua (ASTM D 1653), absorción de agua (ASTM D 570), ensayo de corrosión en cámara salina (ASTM B 117 & D 1654) y el método para producir los films de nanocompuestos (ASTM D823). Todas las pruebas y métodos se encuentran basados en las Normas ASTM para pruebas de materiales.

Discusion y resultados

La finalidad de este trabajo es comprobar la resistencia a la corrosión de los nanocompuestos vs. sus compuestos tradicionales, esta resistencia, medida en horas, se presenta en la Figura 4.

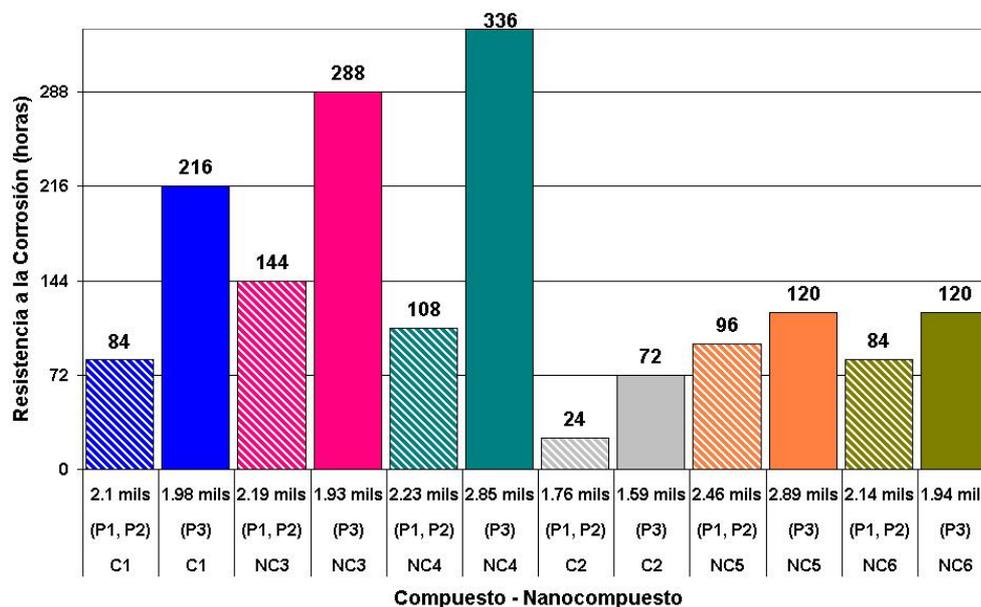


FIGURA 4. ESQUEMA DE BARRAS DE RESISTENCIA PROMEDIO A LA CORROSIÓN.

Observando los valores de resistencia a la corrosión de la Figura 4 podemos determinar que el recubrimiento que presentó la mayor resistencia a la corrosión fue el nanocompuesto NC4 que tenía nanoarcilla Cloisite 30B en su estructura llegando a las 336 horas de resistencia a la corrosión en Cámara Salina para la probeta no rayada. El porcentaje de mejora para la Resistencia a la Corrosión del nanocompuesto NC4 con respecto a su compuesto tradicional C1, asumiendo que la falla a la corrosión del compuesto C1 equivale al 100 % es del 55.56 %.

El bajo desempeño de resistencia a la corrosión presentado por los compuestos fabricados con el Agente Curador Jeffamine se puede deber a la alta proporción de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua que presenta este agente de curado la cual es de 2000 ± 800 , y a que la resina epóxica utilizada se encuentra preparada con pigmentos y aditivos seleccionados para sistemas epóxicos curado con poliamidas, por este motivo es posible una relativa incompatibilidad entre la resina y el curador Jeffamine D230.

Las propiedades presentes en un compuesto o en un nanocompuesto son el resultado de la suma e interacción de las propiedades de cada uno de los componentes que lo conforman. Estas propiedades, ya sean, adquiridas por la adición de sustancias modificadoras o netamente intrínsecas a la matriz polimérica y agente de curado, son las que definen el desempeño del mismo. En la Tabla 1 se muestra los valores obtenidos para las pruebas realizadas.

TABLA 1. RESULTADOS TOTALES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS A LOS COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS.

PRUEBA	Compuestos con Agente Curador DC-010			Compuestos con Agente Curador Jeffamine D-230		
	C1	NC3	NC4	C2	NC5	NC6
Resistencia al Impacto (Estándar: 80 lb/in ²)	Falla (60)	Falla (66)	Falla (54)	Pasa (118)	Pasa (124)	Pasa (108)
Dureza al Lápiz	7H (100%)	> 7H (>100%)	> 7H (>100%)	HB (46.7%)	HB (46.7%)	H (60%)
Flexibilidad en Mandril Cónico	Pasa (100%)	Pasa (100%)	Falla (19.5%)	Pasa (100%)	Pasa (100%)	Pasa (100%)
WVTR (%)	0.304	0.288	0.253	1.802	1.687	1.628
Absorción de H ₂ O (%)	7.325	5.638	4.471	74.597	56.903	37.016
Resistencia a la Corrosión (horas)	216	288	336	72	120	120

En la Figura 5 podemos observar la relación que existe entre las diferentes propiedades de los compuestos C1, NC3 y NC4 curados con el agente endurecedor DC-010 y conteniendo en su estructura nanoarcilla Cloisite 20A (NC3) y Cloisite 30B (NC4).

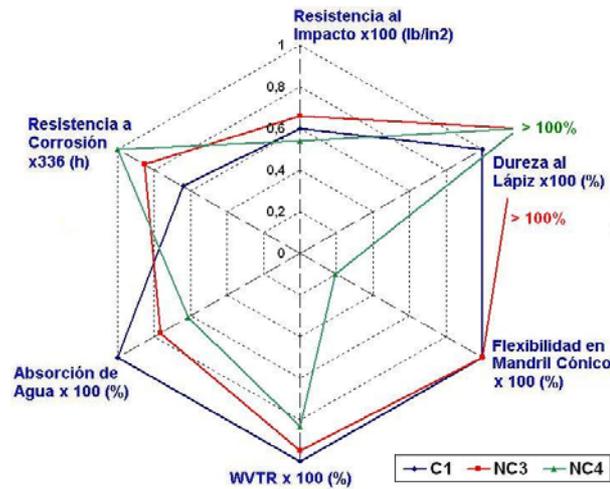


FIGURA 5. RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES PARA LOS COMPUESTOS FABRICADOS CON AGENTE CURADOR DC-010

La Figura 5 nos da una clara idea de la relación existente entre la Resistencia a la Corrosión vs. Absorción de Agua y WVTR. Aquí se puede deducir que mientras menores sean estas propiedades (WVTR y Absorción) mayor será la Resistencia a la Corrosión.

En la Figura 6 podemos observar la relación que existe entre las diferentes propiedades de los compuestos C2, NC5 y NC6 curados con el agente endurecedor Jeffamine D-230 y conteniendo en su estructura nanoarcilla Cloisite 20A (NC5) y Cloisite 30B (NC6).

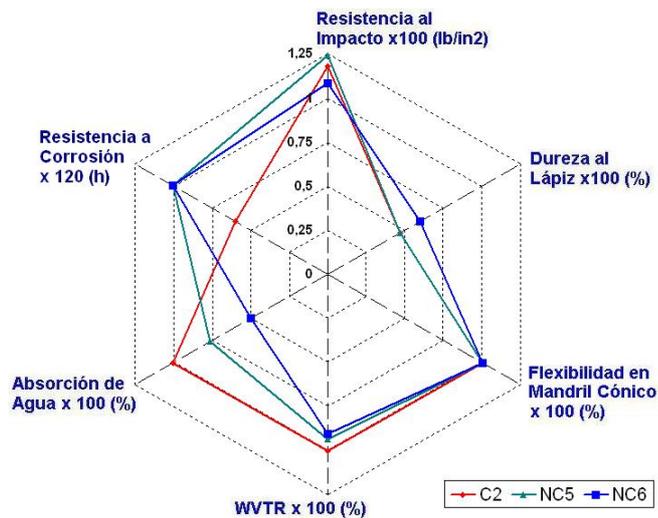


FIGURA 6. RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES PARA LOS COMPUESTOS FABRICADOS CON AGENTE CURADOR JEFFAMINE D-230.

La Figura 6 confirma la relación existente entre la Resistencia a la Corrosión vs. Absorción de Agua y WVTR, mostrando nuevamente que mientras menores sean estas propiedades (WVTR y Absorción) mayor será la Resistencia a la Corrosión.

CONCLUSIONES

En ambos sistemas epóxicos se obtuvieron mayores resistencia al impacto en los compuestos fabricados con nanocarcillas Cloisite 20A comparadas con las nanocarcillas Cloisite 30B y con los compuestos tradicionales.

Los sistemas epóxicos nanocompuestos tuvieron mayor dureza que los compuestos tradicionales. Sin embargo los sistemas con nanocarcilla Cloisite 30B tuvieron mayor dureza que los sistemas con nanocarcilla Cloisite20A.

El efecto de la estructura del agente de curado tuvo relación directa en el desempeño en las propiedades mecánicas de todos los sistemas epóxicos.

La WVTR de los nanocompuestos NC3 y NC4 con respecto a su compuesto tradicional C1 fue 5.34% y 16.93% menor que la del compuesto tradicional C1 respectivamente; mientras que la WVTR de los nanocompuestos NC5 y NC6 con respecto a su compuesto tradicional C2 fue 6.41% y 9.66% menor que la del compuesto tradicional C2 respectivamente. Es decir, la nanocarcilla Cloisite 30B tuvo un mejor desempeño que la nanocarcilla Cloisite 20A como agente de barrera.

El porcentaje de Absorción de Agua presentado por los nanocompuestos NC3 y NC4 con respecto a su compuesto tradicional C1 fue 23.03% y 38.96% menor que la del compuesto tradicional C1 respectivamente, mientras que el porcentaje de Absorción de Agua de los nanocompuestos NC5 y NC6 con respecto a su compuesto tradicional fue 23.72% y 50.38% menor que la del compuesto tradicional C2 respectivamente. Así, se puede concluir que los nanocompuestos que presentaron el menor porcentaje de absorción de agua fueron los fabricados con la nanocarcilla Cloisite 30B.

La Resistencia a la Corrosión en Cámara Salina, medida en horas, determinó que los compuestos que presentan el mejor desempeño ante la corrosión fueron los fabricados con el Agente Curador DC-010; y entre ellos el recubrimiento que presentó la mayor resistencia a la corrosión fue el nanocompuesto NC4 que contenía nanocarcilla Cloisite 30B en su estructura llegando a las 336 horas de resistencia a la corrosión en la Cámara Salina.

La relación existente entre la Resistencia a la Corrosión vs. Absorción de Agua y WVTR nos muestra que mientras menores sean estas propiedades

(WVTR y Absorción) mayor será la Resistencia a la Corrosión. Este tipo de comportamiento pudo ser observado para ambos sistemas de recubrimientos (Resina Epóxica + Curador DC-010 y Resina Epóxica + Curador Jeffamine).

REFERENCIAS

a) Tesis

1. E. Aguilar, "Evaluación De Pinturas Anticorrosivas De Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas" (Tesis, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2006)
2. DELL'ANNO GIUSEPPE, "Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres" (Tesis, Universidad de Pisa, Italia, 2004)

b) Normas

3. ASTM D2794, D1474, D522, D1653, D570, B117, D1654 y D823.

c) Libro con edición

4. NACE, Coatings and Linings for Immersion Service, Chapter 8, Houston – Texas – USA, 1987.
5. CARRADO KATHLEEN A., Advanced Polymeric Materials, Chapter 10, CRC Press - USA, 2003

d) Artículo de una publicación periódica

6. DELL'ANNO GIUSEPPE, "Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres" (Tesis, Universidad de Pisa, Italia, 2004).
7. BROWN JANIS, CURLISS DAVID, VAIA RICHARD, Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies, Chem. Mater. 12, Pag. 3377, 2000.

e) Disertación Doctoral

JORDENS KURT, Hybrid inorganic-organic materials: Novel Poly(propylene oxide) based ceramers, Abrasion resistant Sol-gel coatings for metals, and Epoxy-clay nanocomposites (PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999).

Andrés Rigail C., M.Sc.
Director de Tesis