METODOLOGIA PARA AVALIAR A RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO NATURAL DE MATERIAL PREPINTADO

Sonia Bruno[1] [*], Mónica Zapponi[1], Héctor Andrés Lazzarino[2] y Juan Pablo Pedraza[3]

Artigo submetido em Maio de 2007 e aceite em Agosto de 2007

RESUMO

A Argentina possui uma grande variedade climática, à qual se espera do material pintado uma alta resistência. A avaliação dessa resistência ao envelhecimento acelerado realiza-se utilizando exposição à intempérie, que requer longos tempos de ensaio.

O objectivo deste trabalho é estudar os mecanismo de degradação na atmosfera de tintas de acabamento em poliéster correlacionando as mudanças físicas e químicas gerados à intemperie com os de ensaios acelerados, para seleccionar o ensaio que permita uma estimativa mais adequada de comportamento em tempos curtos de exposição.

A análise por FTIR mostra que a degradação de poliésteres à intempérie se deve ao efeito da radiação UV e à hidrólise do polímero, com formação de novas ligações oxidrilo e absorção de água. Esta metodologia de análise parece ser adequada para a detecção antecipada de ocorrência de falhas em exposição de poliésteres à atmosfera.

Palavras Chave: *Banda Pré-revestida, Degradação Fotolítica, FTIR, Tintas de Poliéster*

EVALUATION OF WEATHERING IN COIL COATED PRODUCTS

ABSTRACT

High performance coated products are required in Argentina considering of the wide variety of climatic conditions they have to resist. Evaluation of weathering resistance is performed through outdoor testing, but this evaluation takes too much time.

The aim of this work is to study degradation mechanisms for polyester topcoats and to correlate physical and chemical changes in natural and accelerated weathering so that shorter performance testing can be successfully applied.

FTIR analysis showed weathering in polyesters is due to photo oxidation and polymer hydrolysis, with water absorption and hydroxy groups formation. This methodology could be used for early detection of failures and could become a useful aid for accelerated tests predicting performance in service.

Keywords: *Coil Coating, Photolytically Induced Radiation, FTIR, Polyester Paints*

METODOLOGÍA PARA ESTIMAR LA RESISTENCIA AL “WEATHERING” DE MATERIAL PREPINTADO

RESUMEN

Argentina posee una gran variedad climática, lo cual demanda del material pintado una alta performance. La evaluación de la resistencia al “weathering” se realiza utilizando exposición en intemperie, que requiere largos tiempos de ensayo.

El objetivo de este trabajo es postular un mecanismo para la degradación de pinturas de acabado en poliéster correlacionando los cambios físicos y químicos generados en intemperie con los de ensayos acelerados, para seleccionar el que permita una estimación más adecuada de la performance en tiempos cortos.

El análisis por FTIR muestra que la degradación de poliésteres en intemperie se debe al efecto de la radiación UV e hidrólisis del polímero, con formación de nuevos enlaces oxidrilo y absorción de agua. Esta metodología de análisis parece ser adecuada para la detección temprana de fallas de este tipo de materiales.

Palabras Clave: *Coil Coating, Degradación Fotolítica, FTIR, Pinturas de Poliéster*

[1] CINI Tenaris, Ternium-Siderar, Planta Sidercolor, Camino General Belgrano, Km 32 (1888) Florencio Varela, Buenos Aires, Argentina
[2] Ternium-Siderar, Planta Sidercolor, Camino General Belgrano, Km 32 (1888) Florencio Varela, Buenos Aires, Argentina
[3] Ternium-Siderar, Avda Gral Savio S/N, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina
[*] A quem a correspondencia debe ser dirigida, e-mail: sbruno@tenaris.com

1. INTRODUCCIÓN

El uso del producto prepintado para construcciones aplicado a usos residenciales de alta gama se ha incrementado notablemente en los últimos años en Argentina, teniendo hoy una importante participación en el mercado. Argentina por su situación geográfica y extensión posee una gran variedad climática desde áreas tropicales hasta fríos antárticos.

En el noreste el clima es subtropical, con una temperatura media entre 20 °C y 32 °C, con precipitaciones anuales de 1800 mm. En el centro del país predomina el clima templado, con temperaturas medias entre 6 °C y 24 °C. El clima desértico se extiende desde el noroeste al sudeste del país, con variaciones según la altura. En el desierto de montaña hay mayor amplitud térmica entre el día y la noche que entre estaciones del año. En la estepa (norte de la Patagonia), las temperaturas medias son menores a 15 °C y con precipitaciones menores a 400 mm por año. En el sur de la Patagonia, las temperaturas son alrededor de 10 °C y con bajas precipitaciones.

Estas características climáticas demandan del material expuesto una alta performance.

La durabilidad exterior de un material pintado puede ser definida como su resistencia a cambios no deseados producidos por el medioambiente al cual está expuesto durante el servicio. Dentro de la durabilidad se tratan separadamente la resistencia a la corrosión y el "*weathering"*.

El "*weathering"* es el deterioro por exposición a la intemperie que sufre el material (pintura) y resulta de la acción conjunta de la luz solar (radiación ultravioleta + calor), el oxígeno, la humedad y los poluentes atmosféricos (dióxido de azufre, cloruro, etc.) [1].

En la exposición a la intemperie los materiales están sometidos a condiciones variables de temperatura, humedad y poluentes, en condiciones que ningún test acelerado puede reproducir. Se utilizan numerosos ensayos de laboratorio para evaluar la influencia de algún factor en particular [2, 3].

La degradación producida se evalúa través de cambios en las propiedades físicas de la pintura: cambio de color, pérdida de brillo, aparición de fisuras, entizado, etc.

Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se pueden detectar cambios químicos, como rotura y formación de enlaces, absorción de agua, cambios en algunos pigmentos etc., aún cuando no se perciban cambios significativos en las propiedades físicas del material en ensayo [4-6].

El objetivo de este trabajo es postular un mecanismo para la degradación de pinturas de acabado en poliéster correlacionando los cambios físicos y químicos generados en intemperie con los de ensayos acelerados, para seleccionar el que permita una estimación más adecuada de la performance en tiempos cortos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales ensayados

En este trabajo se utilizaron chapas pintadas en la línea con 4 pinturas de acabado en poliéster de diferentes tecnologías, aplicados sobre pinturas de fondo en poliéster:

– Poliéster siliconizado A.
– Poliéster siliconizado B.
– Poliéster normal C.
– Poliéster de alta durabilidad D.

Se analizaron dos casos reales de materiales que sufrieron distinto tipo de degradación en servicio (poliésteres A y B). Se realizaron ensayos acelerados sobre muestras testigos de estas mismas pinturas: weatherometer y QUV-A.

– Poliéster A: sufrió cambio de color y brillo de manera diferente según la orientación de los paños en el techo.
– Poliéster B: presentó pérdida masiva del recubrimiento luego de un año de uso.
– Poliéster C: se realizaron ensayos de exposición en diferentes atmósferas categorizadas de Europa y Latinoamérica y tests acelerados de laboratorio: QUV-A (4000 horas), Prohesion G85 (1400 horas) y Prohesion D5894 (2000 horas).
– Poliéster D: se ensayó en las estaciones de Iguazú y Lumiar y en cámara QUV-A (4000 horas).

2.2 Métodos usados

2.2.1 Ensayos acelerados

En el ensayo QUV-A la radiación es emitida por tubos fluorescentes y la longitud de onda está en el rango 315 nm a 400 nm. Se utilizan ciclos de 4 hs de radiación a 60 °C y 4 hs de condensación a 40 °C [7].

En el ensayo "WeatherOmeter" la radiación es generada por un arco de carbón y tiene tres máximos entre 350 nm y 450 nm. El ciclo comprende emisión continua de luz, lluvia cada tres minutos, humedad del 70 % y 60 °C de temperatura [8]. Posteriormente, las muestras se calientan a 100 °C durante 100 horas para simular el calor solar recibido por el techo.

También se utilizó la cámara Prohesion. El ensayo G85 es un ensayo cíclico que consiste en 1 hora de exposición a un "spray" de solución 0,05 % de cloruro de sodio y 0,35 % de sulfato de amonio a temperatura ambiente y 1 hora de secado a 35 °C. El Prohesion D5894 combina una semana de G85 y una semana de QUV-A [9, 10].

2.2.2 Estaciones de ensayo a la intemperie

En la Tabla 1 se presentan los datos de las estaciones de intemperie utilizadas. Se seleccionaron 3 estaciones de Latinoamérica: Iguazú de clima tropical, con alta radiación UV, altas temperaturas medias y lluvias anuales. San Juan con alta radiación UV, pero bajas precipitaciones anuales. Ambas están en Argentina. Valparaíso es marino-industrial y está en Chile. Las estaciones europeas son: Geleen (Francia), con atmósfera continental industrial; Hendaye (Francia), marina; Hoek Van Holland (Holanda), marina industrial; Lumiar/Lisboa (Portugal), con alta radiación UV.

2.2.3 Evaluación de las muestras

La degradación producida se evaluó a través de cambios en las propiedades físicas de la pintura: cambio de color, pérdida de brillo y entizado [11-13]. Se utilizaron técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en algunos casos la técnica de pastillas de bromuro de

Tabla 1
Características de las estaciones de intemperie

Estación	Promedio temperatura °C	Promedio humedad relativa %	Radiación global hJ.cm^{-2}	Lluvias anuales mm	Promedio deposición SO_2 mg.día^{-1}.m^{-2}	Promedio deposición Cl^- mg.día^{-1}.m^{-2}	Atmósfera
Geleen/ECCA	11	79	3979	652	20	-	Continental industrial
Hendaye/ECCA	15	79	4590	1504	-	145	Marina
Hoek Van Holland/ECCA	11	83	3676	783	8,8	34,7	Marina Industrial
Lumiar/ECCA	17	76	6496	624	12,7	17,5	Alta radiación UV
Iguazú/Argentina	21,2	75	6730	2167	-	-	Tropical
San Juan/Argentina	18,8	50	7040	80	-	-	Alta radiación UV
Valparaiso/Chile	14	82	4540	463	23,63	10	Marina Industrial

potasio y en otros un accesorio de reflectancia difusa. Los espectros FTIR se normalizaron y se midieron las alturas de las bandas que presentaron mayores cambios.

Los cambios químicos esperados por "weathering" en un poliéster pueden resumirse [14-16]:

– Ensanchamiento de la banda carbonilo, indicativo de foto oxidación y absorción de agua, en 1650 cm^{-1}.

– Aumento de intensidad en bandas de estiramiento de OH alrededor de 3400 cm^{-1} por formación de alcoholes.

– Pérdida de intensidad de la señal del enlace C-H aromático de isoftalato alrededor de 730 cm^{-1}.

– Pérdida de definición de las bandas entre 1400 cm^{-1} y 1000 cm^{-1}.

– Formación de enlaces O-H alrededor de 1050 cm^{-1}.

– Pérdida de intensidad de la señal correspondiente a la vibración fuera del plano del enlace triazina en la molécula de melamina, en 1545 cm^{-1}.

Estos cambios se detallan en la Fig. 1.

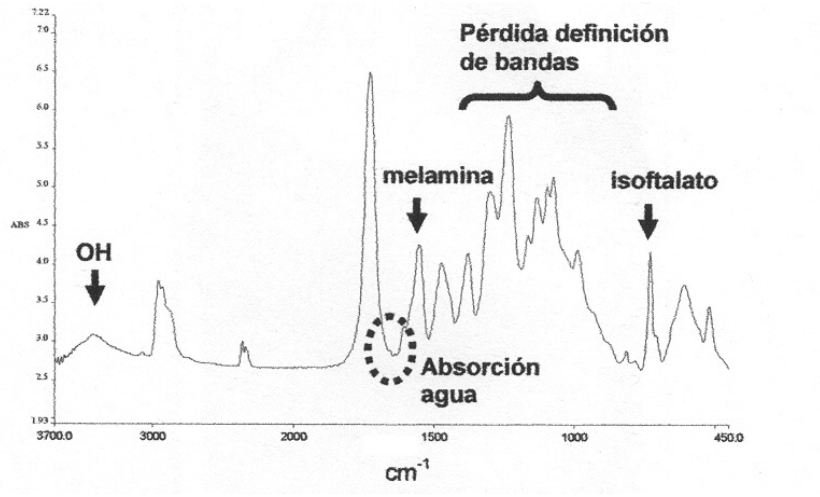


Fig. 1 – Cambios químicos esperados por "weathering" en un poliéster.

3. RESULTADOS

3.1 Poliéster A

Se realizó una comparación entre los espectros FTIR de muestras provenientes de un techo con dos años en servicio, que estaban ubicadas en diferentes orientaciones: noreste, sudeste y sudoeste, conjuntamente con una muestra testigo. Todas las muestras expuestas presentaban cambios visibles en color y brillo, de distinta intensidad para cada orientación.

Las muestras expuestas al noreste y sudeste fueron las más degradadas, con gran aumento de la banda de OH en 3400 cm^{-1}, disminución de intensidad en la banda de melamina, ensanchamiento de la banda CO y presencia de agua. También se observa que las bandas entre 1000 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} están desdibujadas, con aumento de intensidad (posible formación de grupos OH). La muestra expuesta al sudoeste presenta una degradación menor. En la Fig. 2 se comparan los espectros de las muestras de orientación noreste, sudoeste y testigo no expuesta.

En la Fig. 3 se presenta el espectro de una muestra sometida a 1150 horas de QUV y 300 horas de "WeatherOmeter". En ambas se observa leve degradación: aumento intensidad y ensanchamiento de la banda C=O, disminución de la banda atribuible a melamina, aumento bandas de las en 3400 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} (OH). A simple vista se observan leves cambios en color y brillo, más notables en las muestras de "WeatherOmeter".

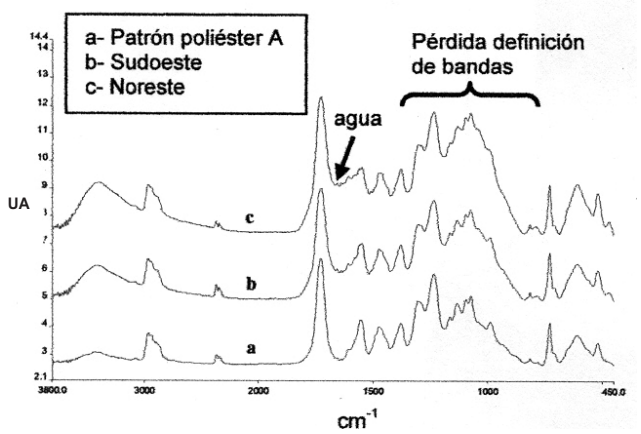


Fig. 2 – Comparación entre muestras del poliéster A expuestas con diferentes orientaciones y muestra testigo.

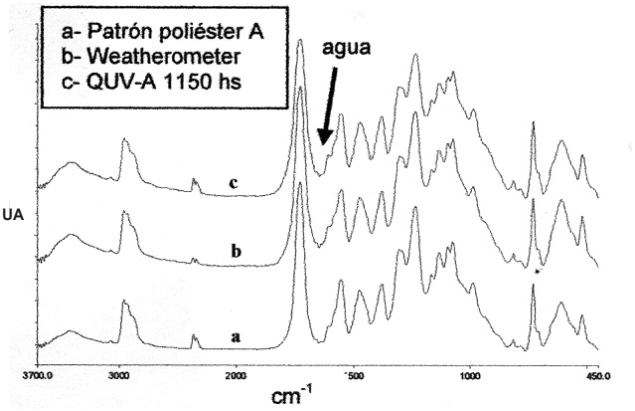


Fig. 3 – Degradación del poliéster A en ensayos acelerados.

3.2 Poliéster B

Se analizó una muestra que presentó pérdida masiva de pintura luego de un año de exposición en intemperie. Por FTIR se observan los siguientes cambios: ensanchamiento de la banda de C=O en 1730 cm^{-1}, disminución de la banda en 1550 cm^{-1} por degradación de la amina, disminución de la intensidad de la banda C-O en 1300 cm^{-1}, importante aumento de intensidad en 3400 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} atribuibles a la formación de grupos hydroxilo (OH), presencia de agua (Fig. 4).

La muestra sometida a QUV durante 2000 horas presenta también una degradación apreciable, con gran aumento de la banda OH en 3400 cm^{-1} y en 1100 cm^{-1}, disminución de la banda en 1550 cm^{-1}, ensanchamiento de la banda CO y aumento de la banda de 1600 cm^{-1} (absorción de agua).

También se observa un cambio de intensidad en las bandas de grupos aromáticos en 700 cm^{-1} (benzoguanamina) y 728 cm^{-1} (isoftalato). Esta degradación no se detecta a simple vista, ya que no se observa cambio de color.

Las muestras sometidas a "WeatherOmeter" no presentaron signos de degradación (Fig. 5).

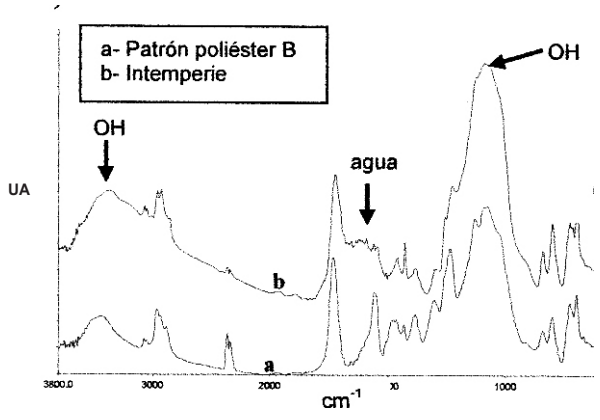


Fig. 4 – Comparación entre muestra expuesta y testigo poliéster B.

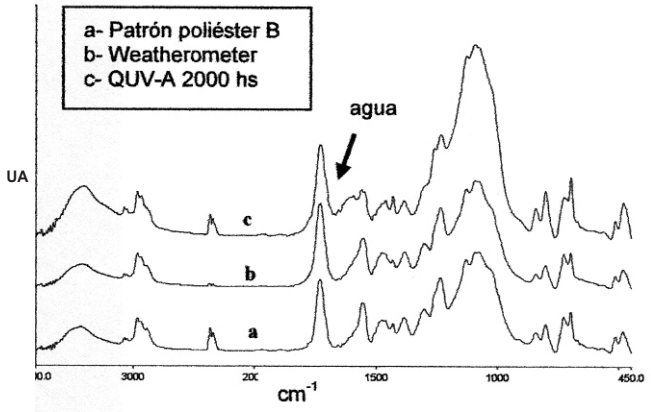


Fig. 5 – Degradación poliéster B ensayos acelerados.

3.3 Poliéster C

Las muestras no presentaron cambios físicos apreciables: en todas $\Delta E < 3$ y la retención de brillo fue aceptable en todas las estaciones de intemperie (>80 %). Las muestras sometidas a ensayos QUV-A y G85 mostraron importante disminución de brillo (Fig. 6).

Para cuantificar los cambios químicos observados en los distintos ensayos, se midieron las alturas de las bandas correspondientes a los enlaces químicos más afectados en la degradación de los poliésteres: banda OH, absorción de agua y altura de la banda de isoftalato. En la Fig. 7 se presentan los cambios medidos en las estaciones de intemperie. Se observa que la estación de intemperie más agresiva es Iguazú.

En la Fig. 8 se presentan los cambios detectados en los ensayos acelerados, los más agresivos serían QUV-A y D5894.

3.4 Poliéster D

La muestras expuestas en Iguazú durante 1 año y 3 años presentaron a simple vista un importante entizado.

En la fig. 9 se comparan los espectros de las muestras de Iguazú y de QUV-A. En las muestras de intemperie se observa absorción de agua en 1650 cm^{-1}, aumento de la banda OH en 3400 cm^{-1} y gran aumento de la banda de pigmento en 650 cm^{-1} (TiO_2), sobre todo en la muestra con 3 años de exposición. La muestra sometida a QUV-A presenta muy pocos cambios, el más notable es la absorción de agua.

En Lumiar se midió cambio de color ΔE=3,2 y entizado = 9,3 luego de 2 años de exposición. Estos valores son mayores a los medidos para el poliéster C para el mismo tiempo de exposición (cambio de color ΔE=1 y entizado = 3,2), a pesar de que es el mismo color.

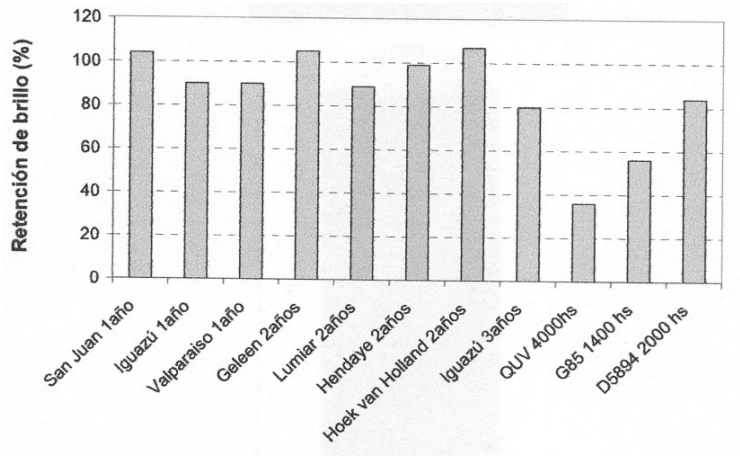


Fig. 6 – Cambios de brillo medidos en intemperie y ensayos acelerados poliéster C.

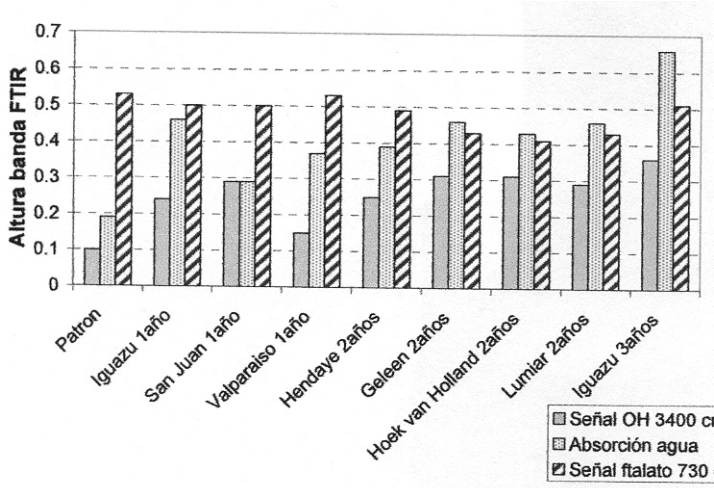


Fig. 7 – Cambios químicos en estaciones de intemperie.

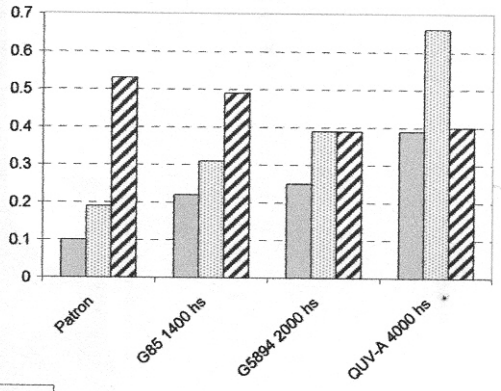


Fig. 8 – Cambios químicos en ensayos acelerados.

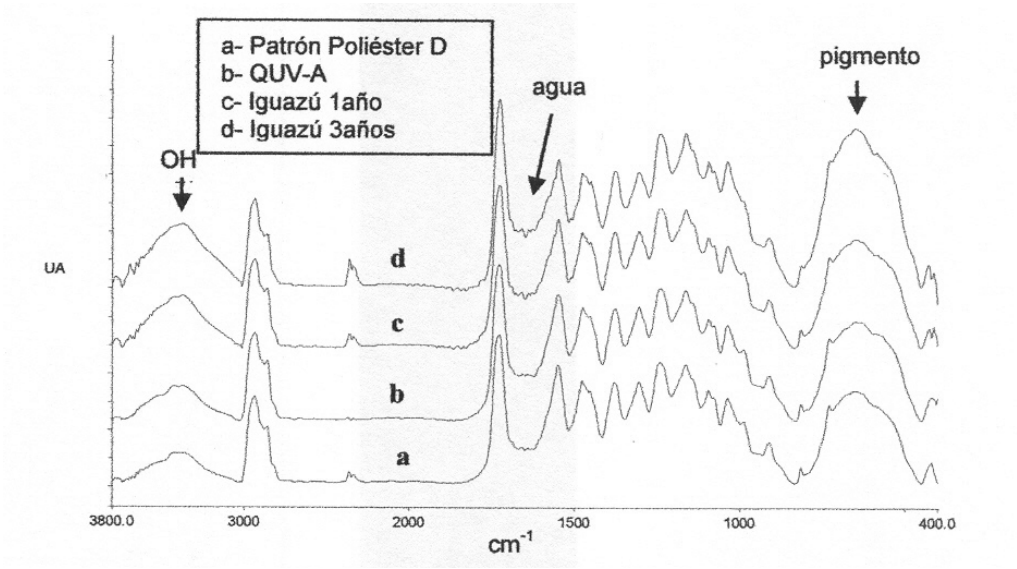


Fig. 9 – Degradación poliéster D en Iguazú y QUV-A.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Poliéster A

El análisis de los espectros FTIR de las probetas del techo demuestra que sufrió degradación por radiación UV e hidrólisis de enlaces C-O del poliéster, con formación de enlaces OH. La diferencia entre las orientaciones puede atribuirse a la distinta cantidad de la radiación solar recibida.

El tipo de degradación observada en los ensayos acelerados es similar, aunque más leve. Esto podría deberse a que los tiempos de ensayo son insuficientes para provocar una hidrólisis importante en este poliéster.

4.2 Poliéster B

El análisis del espectro de la muestra de intemperie revela gran absorción de agua y formación de OH, lo cual indica fuerte hidrólisis del polímero. Esto provocó un aumento de solubilidad que condujo a la falla prematura de la pintura (lavado)[17].

El ensayo QUV-A provocó en la muestra una degradación similar, con lo cual el análisis FTIR hubiera permitido predecir la baja resistencia de esta pintura a la degradación hidrolítica antes de su puesta en servicio. En este ensayo acelerado se detecta disminución de la banda ftalato, no observada en intemperie. Esta diferencia entre la degradación que ocurre en intemperie y en los ensayos acelerados ha sido también observada en otros trabajos [16].

El ensayo en "WeatherOmeter" no provoca degradación, posiblemente porque el tiempo de ensayo no es suficiente.

4.3 Poliéster C

A simple vista no se observan importantes cambios en las muestras. Por FTIR en las muestras de intemperie se detecta hidrólisis. Por este método se observa que las estaciones europeas producen degradaciones similares.

Las estaciones de Lumiar/Lisboa y de Iguazú son de alta radiación, pero la segunda tiene mayor nivel de precipitaciones. Esto explicaría la gran absorción de agua en esta muestra, aún para la que estuvo expuesta solamente 1 año. Por otro lado la estación de San Juan tiene muy alta radiación, pero el bajo nivel de precipitaciones explica el menor grado de hidrólisis sufrido por la muestra.

El ensayo QUV-A afecta bastante al polímero, que sufre una hidrólisis similar a 3 años en Iguazú. En los ensayos QUV-A y D5894 se observa disminución de la altura de la banda de isoftalato que no se corresponde con lo observado en intemperie, lo cual indicaría diferencias en el tipo de degradación sufrida por el polímero.

4.4 Poliéster D

Este poliéster se degrada en intemperie de un modo totalmente diferente al C. Se observa una importante degradación de la resina, que se manifiesta por el mayor entizado y cambio de color luego de 2 años en Lumiar (pigmentos expuestos en superficie).

La mayor concentración de pigmentos en la superficie para las muestras D expuestas en Iguazú se detecta claramente por FTIR.

En las muestras sometidas a QUV-A los cambios químicos son despreciables.

En la figura 10 se presentan comparativamente los resultados de los cambios químicos más importantes detectados en los polímeros C y D.

5. CONCLUSIONES

– El análisis por espectroscopía infrarroja muestra que la degradación de las pinturas de acabado en poliéster en intemperie se debe al efecto de la radiación UV e hidrólisis del polímero, con formación de nuevos enlaces oxidrilo y absorción de agua.

– De los ensayos acelerados utilizados, el más agresivo para estas pinturas es el QUV-A, sin embargo no es adecuado para predecir performance en servicio para los diferentes poliésteres evaluados.

– La estación de intemperie más exigente es Iguazú, con alta radiación UV y precipitaciones anuales elevadas.

– El análisis por espectroscopía infrarroja es adecuado para la detección temprana de fallas en servicio de poliésteres, antes de que la pérdida de brillo y cambio de color sean perceptibles.

– Esta técnica sería potencialmente apta para predecir la performance en servicio por medio de ensayos acelerados.

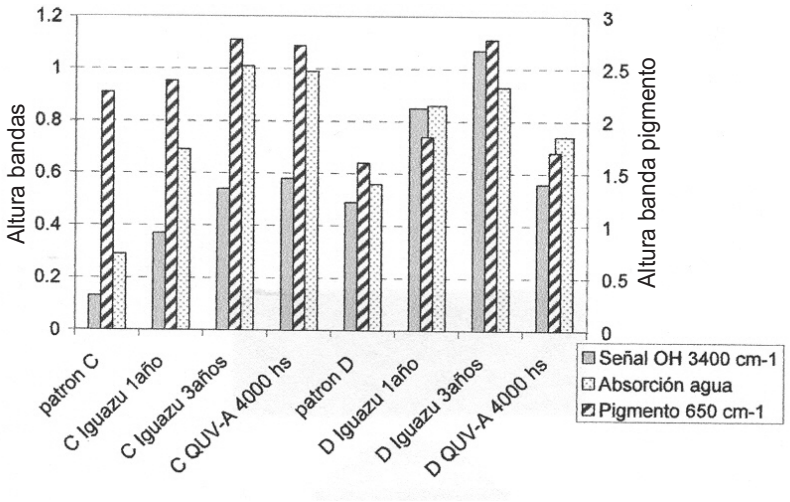


Fig. 10 – Comparación de la degradación química entre el poliéster C y D.

REFERENCIAS

[1] P. PAPPAS, *Prog. Org. Coat.*, 17, 107 (1989).

[2] E. C. FERLAUTO *et al*., *J. Coat. Techn.*, 66, 835, 85 (1994).

[3] Z. WICKS, F. JONES and P. S. PAPPAS (Exterior Durability) in Organic Coatings, Science and Technology**,** Second edition**,** Wiley-Interscience, Cap 5, p.102, USA (1999).

[4] D. BAUER, *Prog. Org. Coat.,* 23, 105 (1993).

[5] F. X. PERRIN (Evaluation of chemical changes in basecoat and primer layers of a paint system: comparison between artificial and natural weathering. In: Long Term Prediction & Modeling of Corrosion) *in Proceedings of Eurocorr 2004*, September, Nice, France (2004).

[6] F. DEFLORIAN, L. FEDRIZZI and S. ROSSI, *Corrosion*, 54, 598 (1998).

[7] ASTM G 154-00a (Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials), ASTM, Conshohoken, USA (2000).

[8] ASTM G 153-04 (Standard Practice for Operating Enclosed Carbon Arc Light Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials), ASTM, Conshohoken, USA (2004).

[9] ASTM G 85-98 (Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing), ASTM, Conshohoken, USA (1998).

[10] ASTM D 5894-96 (Standard Practice for Cyclic Salt Fog/UV Exposure in a Fog/Dry Cabinet and UV/Condensation Cabinet), ASTM Conshohoken, USA (1996).

[11] ECCA Test Method T3 – Color Measurement and Color Change, ECCA, Belgium (1996).

[12] ECCA Test Method T2 – Gloss Measurement, ECCA, Belgium (1996).

[13] ECCA Test Method T14 – Chalking Measurement, ECCA, Belgium (1996).

[14] A. CASTELA *et al.*,(Weathering of coil-coatings: UV radiation and thermal effects), *Revista de Metalurgia*, v. Extr. 167, Madrid, Espanha (2003).

[15] D. SANTOS et al., (Performance of Polyester and Modified Polyester versus PVDF Coil Coatings) *in 15th International Corrosion Congress*, September, Granada, Spain (2002).

[16] D. BAUER, M. PAPUTA PECK and R. CARTER, *J. Coat. Techn.*, 59, 755, 103 (1987).

[17] C. HARE, *J. Prot. Coat. and Lin*., 17, 3, 73 (2000).