



COSMOS – GUÍA 1

Guía para Empresarios y Técnicos en la Industria de Recubrimientos: *Los Fundamentos de la Química y la Física en Pinturas y Recubrimientos*

Escoger una pintura puede ser tarea difícil; hay de muchos tipos en el mercado y cada tipo puede estar conformado por moléculas diferentes aunque tengan el mismo grupo químico que las caracteriza. El propósito principal de este manual es dar las bases de la química de las pinturas para que el lector pueda entender de manera profunda, aunque general cómo funciona una pintura por dentro. Primero expondremos lo que es una pintura y hablaremos sobre los elementos que la componen; después abordaremos los tipos de pintura más comunes y mencionaremos aquellas propiedades que las hacen únicas en su especie. El objetivo de esto es buscar esclarecer sus diferencias para que el lector tenga un juicio más acertado sobre sus límites y virtudes.

No se desarrollará sobre todos los tipos moleculares diferentes de resinas especializadas que existen, sino más bien se dará una idea general sobre las características comunes que todas ellas tienen. Por ejemplo, aunque la resina epóxica puede ser de Bisfenol A o de Bisfenol F y estar curada con poliaminas alifáticas, poliamidas aromáticas o anhídridos, todas ellas tienen propiedades en común que se buscará dejar en claro en su sección. Ahora bien, comenzaremos con los que es una pintura.

ELEMENTOS DE LA PINTURA

Una pintura es un arreglo de 4 elementos: solvente, ligante, cargas/pigmentos y aditivos, de los cuales sólo el ligante, las cargas, pigmentos y algunos aditivos permanecerán en la capa de pintura sólida; el solvente y algunos de los aditivos se evaporarán durante la fase de secado.

EL SOLVENTE

A grosso modo, la función del solvente es permitir que todas las moléculas de la mezcla puedan moverse. Sin el solvente cada una de estas permanecería unida a sus pares y no podrían reaccionar con las otras moléculas. Esa es la razón por la que una vez que todo ha reaccionado y la pintura ya es sólida, el solvente ya no nos sirve de nada y es necesario expulsarlo mediante su evaporación.

EL LIGANTE

El ligante es como la estructura de un edificio. Cuando se solidifica una vez polimerizado durante la fase de curación, permite que las cargas y pigmentos se queden atrapadas en su matriz. El ligante es uno de los mayores responsables de las propiedades mecánicas, químicas, térmicas, ópticas y eléctricas de las pinturas. Piénsalo por un momento, si la estructura de una casa está hecha de madera o no fue bien diseñado el arreglo entre vigas, poco podrá resistir ante un sismo. Lo mismo ocurre con el ligante de un sistema de pintura. Por otro lado, una estructura compacta y densa permitirá que menos químicos entren dentro de la pintura. Actúa como un filtro de partículas, disminuyendo la posibilidad de una reacción química. Pero lo más importante a considerar en cuanto a la resistencia química que un ligante curado puede ofrecer es la fortaleza de sus enlaces y los obstáculos que hay al lado de las zonas vulnerables que impiden el paso de agentes químicos. Mientras más fuerte un enlace mayor es la energía que se necesita para romperlo y mientras haya más impedimento estérico o bultos alrededor de los enlaces, también será más difícil quebrarlos.

CARGAS / PIGMENTOS

Los pigmentos y cargas son componentes que se meten a la pintura para aumentar su resistencia mecánica, darle color y darle propiedades anticorrosivas. Como su nombre lo indica, los pigmentos son los responsables del color, pero también funcionan como elementos que vuelven más dura y resistente a la pintura, aunque esta última vendría a ser la principal función de las cargas.

Imagina que los pigmentos y las cargas son como esferas y el ligante es como una jaula de acero con soportes y vigas interconectadas. Ahora imagina que metemos esas esferas dentro de la jaula y quedan atrapadas en ellas, pero en contacto y en tensión con las vigas de la jaula. Lo que estamos haciendo ahí es aumentar la distribución de tensiones cuando se ejerce una tensión sobre el ligante. Esto quiere decir que ahora cada parte de la jaula tendrá que soportar menos tensión porque ahora se la pasan a las partículas de carga que son duras y resistentes. Ahora la carga ayudaría a resistir estas tensiones.

Ahora bien, no todas las cargas y pigmentos tienen que ser esféricas, también pueden ser planas, laminadas o tener diversas formas. Cada forma estructural interactuará de diferente manera con la estructura, por supuesto. Otro beneficio que es bastante característica sobre todo de las cargas laminares es que aumentan la impermeabilidad de la pintura; es decir dificulta que los agentes químicos puedan entrar a la matriz. Esto sucede porque como son partículas planas, tapan los huecos de la misma manera que un portavaso podría tapar la boca de un vaso cuando se lo coloca encima.

LOS ADITIVOS

Por último, los aditivos son sustancias o partículas que se introducen en la pintura para darle ciertas propiedades convenientes que por sí solas el ligante y las cargas no pueden darle. Entre estas pueden ser mayor elasticidad, menos viscosidad, que pueda adherirse mejor al metal durante el secado, que la unión de las moléculas del ligante logren unirse más suavemente, entre otras propiedades.

Ahora bien, dependiendo del tipo específico de ligante tendremos distintas pinturas con diferentes propiedades. Las más comunes en el mercado son las pinturas Látex y Gloss. Luego tenemos otras más especializadas como las epóxicas, poliuretano, entre otras. Cada pintura tiene su función y se inventó con una función determinada. Es importante ser consciente de las limitaciones y virtudes de cada una de estas para tomar la decisión correcta al comprarla. A continuación, expondremos las características principales de cada una.

PINTURAS LÁTEX Y PINTURA GLOSS

PROPIEDADES

Las pinturas látex se crearon con la prioridad de tener una pintura de secado rápido, fácil aplicación, buena capacidad de lavado y buena capacidad cubriente, mientras que en la Gloss, a pesar que también cuenta con las demás propiedades, su principal virtud está en el acabado brillante como su nombre lo indica. Sin embargo, ambas pinturas si bien ofrecen un cierto grado de durabilidad y resistencia, no se pueden comparar a la resistencia química y mecánica que ofrecen las pinturas de protección especializadas como la epóxica y el poliuretano. A continuación, nos introduciremos más en la química para demostrarlo.

RESINAS Y EL PROCESO DEL CURADO

Las pinturas Látex y Gloss pueden estar formuladas tanto con resinas alquídicas como acrílicas. Durante la fase de secado y evaporación del solvente, las primeras curan reaccionando con el oxígeno del medio ambiente y las segundas no curan, pero sus cadenas se atraen muy fuertemente. Para esto, ¿qué es curar? Curar es el proceso químico por el cual se crean enlaces químicos fuertes entre grupos funcionales de dos cadenas pre-poliméricas. La curación les brinda dureza y resistencia a las pinturas. Dicho sea de paso, es importante mencionar que todas las pinturas especializadas y fuertes curan. Es una etapa fundamental.

Ahora bien, hemos dicho que las pinturas acrílicas no curan, pero que las alquídicas sí. Entonces, si curan ¿por qué su resistencia no se puede comparar con las pinturas especializadas? Lo que ocurre es que la curación no es garantía suficiente de dureza y resistividad. Puede darla, pero no necesariamente. Piensa en la curación como un brazo que está sosteniendo algo que está a punto de caerse. Si solo hay un brazo sosteniéndolo y el peso del objeto es elevado, ese brazo puede que no sea suficiente; se necesitarían más brazos. Lo mismo ocurre con la curación química. Es la cantidad de enlaces entrecruzados entre las cadenas pre-poliméricas lo que hace que una estructura sea más resistente; de la misma manera que muchos brazos sosteniendo algo para que no se caiga le darían más estabilidad. Y esto ocurre con las pinturas especializadas como las epóxicas y el poliuretano. Tienen un gran nivel de entrecruzamiento y por lo tanto mayor dureza y resistencia.

PINTURAS EPÓXICAS: SISTEMAS BICOMPONENTES

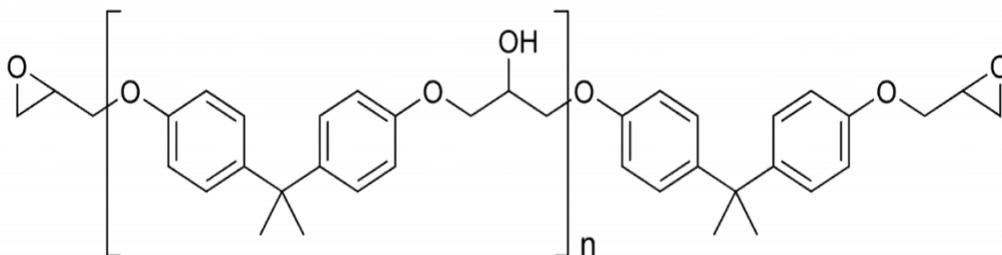
Las pinturas epóxicas son pinturas bicomponente: el pre-polímero epóxico en sí y el endurecedor. Pero, ¿Qué es un pre-polímero? Para esto primero tenemos que explicar lo que es la polimerización, que vendría a ser el tipo de reacción por el que curan las resinas termofijas. La polimerización son moléculas uniéndose por enlaces fuertes una con otras hasta formar una molécula gigante. Por eso se llama polímero: poli (muchos) y mero (unidades). Y entonces ¿cómo se relaciona eso con los pre-polímeros? Si el polímero sería la macromolécula gigante de resina epóxica una vez curada, el pre polímero está compuesto justamente las unidades de resina epóxica que se unirán cuando polimericen cuando se cumplan los requisitos de su unión. Estos pre-polímeros son vendidos por grandes compañías de fabricación de productos químicos. Pueden estar en estado sólido o líquido. Como necesitamos que sea aplicable en el sistema bicomponente, si están en estado sólido se debe disolver en un solvente apropiado.

También debemos hacer énfasis en el grupo oxirano o epóxico. El grupo oxirano son aquellos dos grupos oxígenos unidos a dos carbonos (C_2H_4O) que se encuentran en los extremos de la molécula. Por cada pre-polímero epóxico hay dos grupos oxiranos. Estos son los grupos que van a reaccionar con el endurecedor de la parte B en la curación. Son grupos muy reactivos y debemos asegurar que reaccionen solamente con el endurecedor.

LA PARTE A DE PINTURAS EPOXICAS

Existen muchos tipos de prepolímero epóxico pero el más usado es el DGEBA o Diglicidil éter de bisfenol A, que está mostrado en la imagen. Consiste en dos anillos aromáticos que forman el esqueleto de la molécula unidos a dos grupos epóxidos o glicidilos a través de un enlace éter. De ahí viene su nombre.

Entonces bien, la parte A son los prepolímeros de resina epoxi: las unidades que luego se unirán. Estos prepolímeros se verían así:

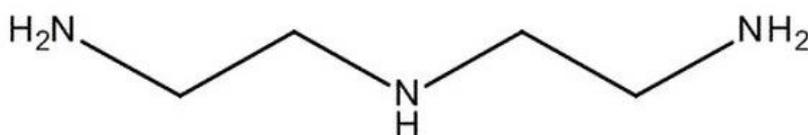


LA PARTE B DE PINTURAS EPOXICAS

La parte B es el endurecedor. El endurecedor es el encargado de unir los DGEBA a través de los grupos oxirano. Como se puede apreciar hay dos grupos oxirano por pre-polímero, por lo que cada molécula podrá unirse con dos endurecedores. Existen pre-polímeros epóxicos que pueden tener más grupos oxirano por molécula (2 por cada lado, por ejemplo), pero si bien eso le daría mayor entrecruzamiento y dureza a la pintura también la volvería muy rígida y quebradiza; lo cual no es óptimo donde se necesita una pintura más flexible.

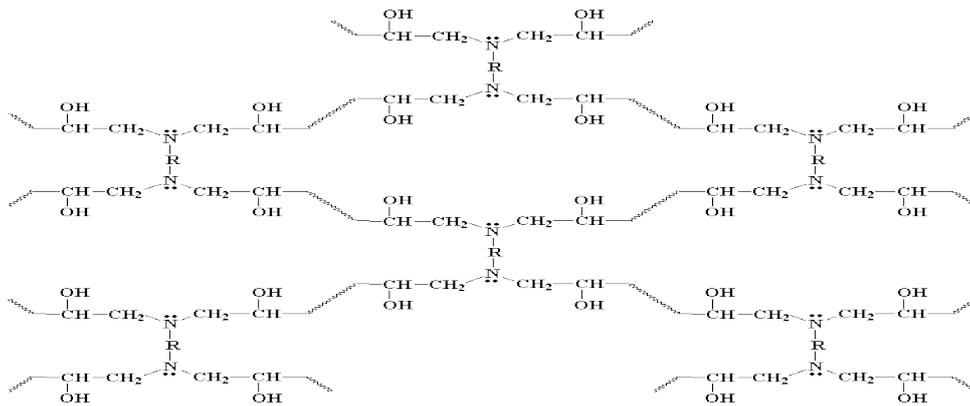
En la parte B, existen muchos tipos de endurecedores, pero los más usados industrialmente son las poliamidas y poliaminas. En la práctica se usan aductos de estas moléculas que son muchas aminas o amidas unidas formando una sola molécula grande, pero para fines didácticos sólo hablaremos de las moléculas individualmente.

Una de las poliaminas más usadas es el trietilentretamina (TETA). Como podemos observar en la figura, esta molécula tiene 3 grupos amina en su estructura: los dos extremos y el del centro. Un grupo amina es un átomo de Nitrógeno unido a carbonos e hidrógenos. Estos grupos son los que se van a conectar a los grupos oxirano del pre-polímero epóxico. Podemos notar que cada molécula de TETA tiene 3 nitrógenos o 3 grupos activos, por lo que en teoría cada molécula se puede conectar a 3 prepolímeros epóxicos. Es importante saber que aunque teóricamente puede conectarse con 3, el nitrógeno que está en el centro tiene átomos al costado que crean un impedimento estérico alrededor suyo dificultando el acceso del grupo oxirano. Lo que hace que este nitrógeno central sea menos reactivo que los nitrógenos primarios ubicado a los costados. Esto hace que muchas veces este nitrógeno se quede sin reaccionar y al final la molécula solo se entrecruce con dos prepolímeros.



LA REACCIÓN ENTRE LA PARTE A Y LA PARTE B

Ahora bien, ¿Cómo sucede esta reacción? En el grupo oxirano el carbono unido al oxígeno tiene deficiencia de electrones, porque el oxígeno es muy atractor de electrones y jala los electrones que comparte con el carbono para su lado. Entonces el carbono tiene una carga parcial positiva. Por otro lado, el nitrógeno del endurecedor tiene 2 electrones libres no enlazados. Estos electrones reúnen una carga parcial negativa. Cargas opuestas se atraen; entonces, cuando la molécula del endurecedor se acerca con la orientación precisa a ese carbono oxirano sucede la reacción. El anillo del grupo oxirano se abre, el carbono se une al nitrógeno. Y el oxígeno del grupo oxirano le quita el hidrógeno al nitrógeno. Una vez sucedido esto el endurecedor está unido al prepolímero epóxico por un lado de un nitrógeno; pero recuerden que cada nitrógeno tiene dos lados y cada molécula tiene 3 nitrógenos. Por lo que cada endurecedor se puede conectar con $2 \times 3 = 6$ pre-polímeros epóxicos! Es un número bastante grande. Esta es la razón por la que la resina epóxica curada es extremadamente dura y resistente. Se forma una matriz muy compacta formada por enlaces o estructuras difíciles de romper, ya que los enlaces amina y anillo oxirano que se forman son resistentes. El resultado del proceso de curación se puede apreciar en la imagen. Las cadenas (H-N-H) son los endurecedores amina, y las cadenas onduladas que terminan en (-CH₃) son las cadenas del prepolímero epóxico.



Esta imagen es una sección transversal o aproximación bidimensional, pero esta estructura en realidad es tridimensional y podemos ver que por unidad volumétrica existe mucha masa o cadenas. Cada una de estas cadenas unida a la otra a través de las aminas. Si lo comparamos con una construcción, podríamos deducir que esta resina curada es una estructura muy bien articulada y que maximiza su estabilidad ante cualquier tensión externa. Es importante saber que mientras mayor densidad y coordinación estructural haya las tensiones se van a distribuir más y cada sección será sometida a menor tensión que es fundamental para evitar la formación de grietas en la estructura. La resina epóxica curada goza de esa cualidad y por ende, tiene una gran durabilidad.

LA ALTA RESISTENCIA QUÍMICA

Ahora bien, hemos hablado de la resistencia mecánica provista por la densidad de entrecruzamiento, pero otra característica importante es su alta resistencia química y esta se debe principalmente a 3 factores: el impedimento estérico, la barrera física y grupos funcionales termodinámicamente estables. El impedimento estérico es la acción de bloqueo que realizan grupos funcionales al costado de otro para bloquear que los contaminantes logren entrar en contacto con grupos susceptibles a reaccionar. En la imagen de la estructura curada, podemos ver, por ejemplo, como la molécula CH₃ de la cadena obstaculiza el paso de cualquier partícula que quiera entrar en contacto con los 2 electrones libres del nitrógeno de la amina. Por otro lado, la barrera física hace referencia a la impermeabilidad de la estructura. Como

mencionamos anteriormente, la estructura formada es de alta densidad molecular y compactibilidad; eso hace que los poros o los canales que llevan desde el exterior al interior de la pintura sean muy angostos o incluso que estén cerrados, obstaculizando la entrada de posibles contaminantes que podrían reaccionar con la pintura. Ahora bien, cuando hablamos de contaminantes con posibilidad de reacción con la pintura estamos hablando de casos extremos, en donde existe un pH muy elevado o reducido o altos niveles de temperatura. Los grupos que se encuentran en la estructura son bastante estables. Se necesita mucha energía para que puedan reaccionar con agentes externos. Entonces, incluso si se burla la defensa de la barrera física y el impedimento estérico, se necesita de mucha temperatura o condiciones de pH específicas para lograr que el ligante se degrade químicamente.

LA RESINA EPOXICA ES ANTICORROSIVA

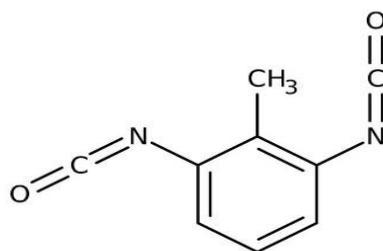
La resina epóxica también es bastante anticorrosiva, aunque la responsabilidad de ellos es obra más de los pigmentos que del mismo ligante. El ligante solo le brinda a los pigmentos una matriz en donde pueden acoplarse establemente. Estos pigmentos le brindan al sustrato metálico lo que se conoce como protección catódica por sacrificio anódico. Básicamente, esto significa que los pigmentos se sacrifican entregando sus electrones para que el sustrato no se oxide. Esto se debe a que todos los metales tienen un potencial de oxidación que representa la estabilidad de los diferentes átomos metálicos.

Hay átomos que tienen electrones de más y se sienten muy inestables teniéndolo, mientras que hay otros a los que no les importaría ganar un electrón más. Sabemos que los metales que están en contacto forman un circuito por donde pueden transitar los electrones de los mismos metales (así es como se mueve la corriente). Entonces si tenemos en un extremo del circuito un metal que prefiere no tener electrones y en el otro extremo uno que no le importaría aceptarlo, entonces los electrones se transfieren. Ahora bien, cuando el átomo de un metal pierde electrones, se genera una carga formal positiva en ese mismo átomo. En un medio acuoso, este átomo de pigmento (ahora catión con carga positiva) será disuelto por el agua que tiene una región negativa. El átomo sacrificado se desprende del pigmento sólido en el que estaba y queda disuelto en el agua.

Poco a poco más átomos del pigmento se disuelven hasta que el pigmento desaparece por completo. Mientras esto ocurre, el sustrato sigue intacto y en estado sólido. Como podemos imaginar, la protección catódica es posible mientras los pigmentos de sacrificio anódico existan. Una vez todo corroído el metal del sustrato empezaría a estar vulnerable. Por eso es importante que una pintura contenga una cantidad considerable de pigmentos de sacrificio anódico. Uno de los más comunes es el óxido de titanio.

PINTURAS POLIURETANO

La lógica de curación para las pinturas poliuretano es muy parecida a la de las pinturas epóxicas; a modo de analogía, lo único que cambia son los ladrillos de construcción y el cemento. Los ladrillos de construcción de la pintura epóxica eran el DGEBA y las poliaminas, respectivamente; pues en el poliuretano estos son el poliisocianato y los polioles. La principal diferencia entre las pinturas epóxicas y las de poliuretano radica en que las primeras son pinturas especializadas para interiores porque, de no usar aditivos, adolecen de resistencia a la luz ultravioleta. Esto se debe a los anillos aromáticos que el epóxico tiene. Estos anillos tienen electrones en orbitales "pi" que absorben y entran en resonancia con la frecuencia de la luz ultravioleta, haciendo posible que esta pueda fotodegradarla. Las pinturas poliuretano más usadas también cuentan con la aromaticidad en su estructura, como en el TDI, diisocianato de tolueno, pero la diferencia radica en que solo es un anillo, mientras que cada pre-polímero de epóxico cuenta con 2 anillos; esto hace que se convierta en una mejor pintura para acabados o para usarla en exteriores. Podemos ver la estructura del TDI en la siguiente imagen.



El sistema de poliuretano también está compuesto de una parte A y una B. La A son los pre-polímeros y la B el endurecedor. Como podemos notar en el mismo nombre, no usamos isocianatos solos sino que en la parte A se suelen usar aductos de isocianatos para conseguir una molécula de poliisocianato, ya que por un lado, la vuelve menos tóxica ya que crea moléculas menos volátiles y por otro, le da más grupos activos que servirán para que forme más enlaces entrecruzados con los polioles y la estructura final sea más dura y resistente.

Con respecto al mecanismo de reacción, al igual que la epóxica, los polioles se unen por adición nucleofílica a los isocianatos para formar los enlaces cruzados. Es importante saber que normalmente una molécula de poliisocianato tiene entre dos y tres grupos de isocianato activos listos para reaccionar con los polioles del endurecedor. Por otro lado, el tipo de poliol más usado son las resinas acrílicas hidroxiladas. El término hidroxilada indica que tiene grupos poliol (O-H): la resina acrílica es un compuesto que se puede polimerizar y cada unidad cuenta con un grupo hidroxilo. Si polimerizamos 3 moléculas de resina acrílica tendremos 3 grupos hidroxilo activos listos para reaccionar con los isocianatos. ¡Si ese es el caso obtendríamos 3 grupos isocianatos x 3 grupos hidroxilo = 6 entrecruzamientos! Una cifra bien elevada. Estos entrecruzamientos son los que generan que las pinturas poliuretano tengan tan buena resistencia mecánica y química.

IMPORTANCIA DE LOS PIGMENTOS EN LA RESISTENCIA MECÁNICA

Finalmente, para culminar con este guía, aunque hasta el momento hemos hablado de las buenas propiedades mecánicas de dureza y resistencia que brinda el mismo ligante cuando seca, es importante saber que una buena parte de la resistencia mecánica es dada por los mismos pigmentos y cargas, después de todo son metales. Y los metales son altamente resistentes. Los ligantes sirven como el pegamento que los une y por ende es imprescindible que sea duro ya que el máximo de dureza de un sistema está determinado por su componente más débil, pero son las cargas las que otorgan un máximo de resistencia. Parte de esto se debe a que son altamente densas: sus átomos están unidos muy compactamente. Por ello es fundamental que los pigmentos estén bien distribuidos en la pintura y que el porcentaje de estos sea el óptimo.

Web: WWW.COSMOS-COATINGS.COM

Redes Sociales: @COSMOS Coatings

