

Preparación y caracterización de recubrimientos resina epóxica/montmorillonita curados por UV sobre acero al carbón

Preparation and characterization of UV cured epoxy resin/montmorillonite coatings on carbon steel

M.A. Juárez-Estrada, O. Olivares-Xometl, J.A. Galicia-Aguilar, J.D. Santamaría-Juárez
*Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
 Puebla, Pue. 72570, México*

E. Rubio-Rosas, J.L. Varela-Caselis *
*Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
 Puebla, Pue. 72570, México*

(Received: February 22nd, 2016; Accepted: July 27th, 2016)

En este estudio, se prepararon nanocompuestos a base de resina epóxica Araldite 506 y una organoarcilla. Los nanocompuestos se prepararon a diferentes proporciones, se depositaron como recubrimientos sobre sustratos de acero al carbón y se curaron por radiación UV. Los recubrimientos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA). El efecto protector contra la corrosión se evaluó por medio de pruebas de análisis visual utilizando una solución al 5 % de cloruro de sodio y aplicando la norma ASTM D1654-05. Los resultados mostraron que se obtuvieron recubrimientos uniformes, se produjo la exfoliación para la organoarcilla dentro de la matriz polimérica y el recubrimiento con 1 % de organoarcilla exhibió las mejores propiedades anticorrosivas de todos los recubrimientos sintetizados.

In this study, was prepared nanocomposites based on Araldite 506 epoxy resin and organoclay. Nanocomposites were prepared at different ratios, they were deposited as coatings on carbon steel substrates and cured by UV radiation. The coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The corrosion protective effect was evaluated by means of visual analysis tests using a 5 % solution of sodium chloride and applying the standard ASTM D1654-05. The results showed that uniform coatings were obtained, the exfoliation occurred to the organoclay within the polymer matrix, the coated with 1 % organoclay exhibited the best corrosion properties of all synthesized coatings.

Introducción

Los recubrimientos poliméricos aplicados sobre sustratos metálicos proporcionan una barrera efectiva entre el metal y su entorno e inhiben la corrosión a través de la presencia de productos químicos. Durante la primera etapa en el desarrollo de la ingeniería de protección contra la corrosión, se desarrollaron diversos recubrimientos puramente poliméricos. Estos recubrimientos generalmente funcionan como una barrera física contra las especies agresivas tales como el O₂ y los iones H⁺ que causan la descomposición. Ejemplos representativos de estos polímeros incluyen las resinas epoxi [1,2], poliuretanos y poliésteres [3,4].

Por otro lado, no todos los recubrimientos poliméricos son permanentemente impenetrables, ya que pequeños defectos en los recubrimientos pueden ser el inicio de rutas que permiten a las especies corrosivas atacar el sustrato metálico, por lo tanto, se puede producir corrosión localizada. Como una segunda línea de defensa contra la corrosión, se han incorporado diversos aditivos inorgánicos a nivel nanoescala en diversas matrices poliméricas para generar una serie de recubrimientos anticorrosivos híbridos orgánicos-inorgánicos. Recientemente, los silicatos estratificados (arcillas) han despertado el interés en la preparación de nanocompuestos de polímero-arcilla, ya que sus elementos laminares presentan alta resistencia en el

plano, rigidez y altas relaciones de aspecto. Los nanocompuestos de polímero-arcilla son compuestos en los que las partículas de nanoarcilla se distribuyen uniformemente en una matriz polimérica. Entre las nanoarcillas que se pueden emplear como material de carga, están la montmorillonita, bentonita, sepiolita, y halloysita [5,8]. Los nanocompuestos que contienen montmorillonita muestran notables propiedades barrera a los gases y la humedad, contribuyendo de manera sustancial al mejoramiento de la resistencia a la corrosión [9-11]. En este sentido, es particularmente interesante la preparación de películas delgadas poliméricas reforzadas con montmorillonita para la aplicación de recubrimientos anticorrosivos. La técnica de curado por radiación ultravioleta (UV) se puede emplear con éxito para producir materiales híbridos en forma de películas, y para la construcción de matrices poliméricas termoestables. La luz UV induce la polimerización y permite una rápida transformación del monómero líquido en una película sólida con propiedades mecánicas y fisicoquímicas adecuadas. Este proceso [12] es muy rápido y ambientalmente amigable, generalmente la conversión completa se obtiene normalmente en segundos, el sustrato no necesita ser calentado como en el curado térmico tradicional (por lo tanto, garantiza el ahorro de energía), la polimerización se lleva a cabo en el bulto y no se emplea disolvente (por lo tanto la liberación de compuestos orgánicos volátiles, se

* genaro.varela@correo.buap.mx

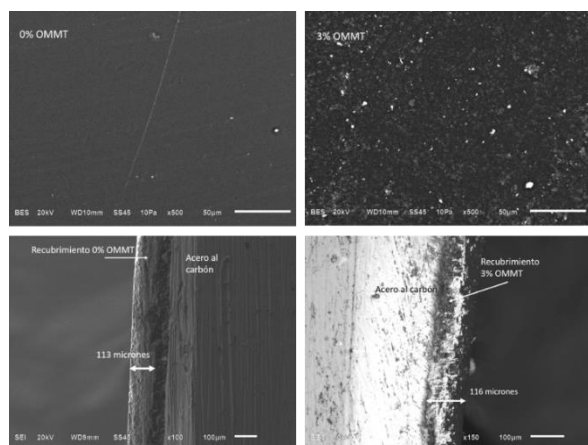


Figura 1. Imágenes de SEM de la superficie de los recubrimientos: (a) 0 % OMMT, (b) 3 % OMMT; sección transversal de los recubrimientos, (c) 0 % OMMT, (d) 3 % OMMT.

reduce al mínimo).

Las técnicas más adecuadas para valorar el desempeño anticorrosivo de recubrimientos son las técnicas electroquímicas tales como la espectroscopia de impedancia electroquímica, sin embargo muchas veces no se puede acceder a estas técnicas, entonces técnicas menos sofisticadas como la evaluación visual nos permite discriminar de forma cualitativa el desempeño anticorrosivo entre recubrimientos. El propósito de este estudio fue evaluar mediante evaluación visual, el efecto de la presencia de una montmorillonita modificada sobre el desempeño anticorrosivo de recubrimientos a base de resina epóxica Araldite 506 curados por UV, utilizando una solución de NaCl al 5 % y aplicando la norma ASTM D1654-05.

Desarrollo experimental

Se utilizó resina epóxica Araldite 506 (A506), como fotoiniciador se usó una mezcla de sales de hexafluorofosfato triarilsulfonio en solución de carbonato de propileno al 50 % y como carga se utilizó una montmorillonita modificada (OMMT) con dihidroxietil metil de sebo hidrogenado. Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma Aldrich. Como sustratos se utilizaron cupones de lámina de acero al carbón tipo comercial, con la siguiente composición nominal: 0.04 % C, 0.18 % Mn, 0.007 % P, 0.006 % S, 0.03 % Al y 99.737 % Fe.

Se prepararon soluciones A506-OMMT a diferentes proporciones 0, 1, 3 y 5 % en peso de OMMT. El procedimiento de preparación fue el siguiente: en un recipiente se adicionaron las cantidades establecidas de A506 y OMMT, la mezcla se agitó mecánicamente durante 2 horas a 60 °C, después se usó sonicación durante dos horas. El siguiente paso fue adicionar el fotoiniciador al 2 % en peso y se agitó durante 5 minutos. La mezcla se depositó sobre sustratos de acero al carbón usando un aplicador de barra, los recubrimientos fueron expuestos a luz UV a una potencia de 20 mW/cm² durante 10 minutos a temperatura ambiente, se obtuvieron películas con espesores entre 113 - 116 μm. Los recubrimientos A506-OMMT se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM)

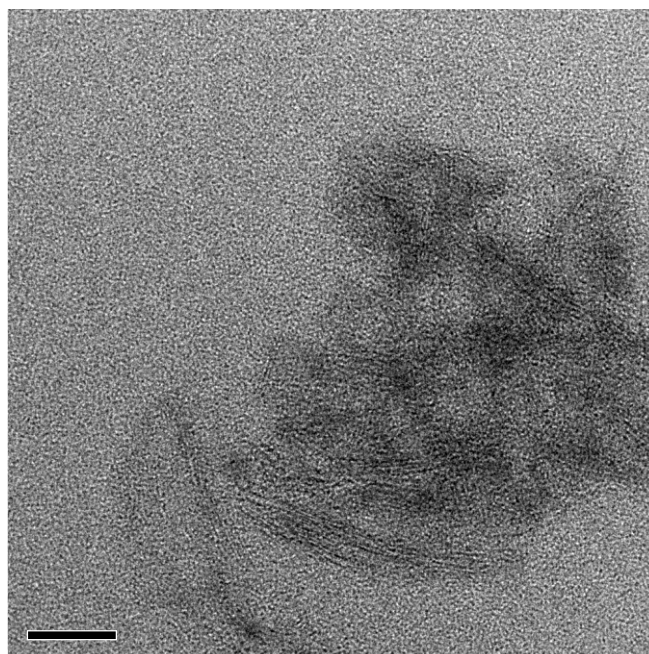


Figura 2. Imagen de TEM de la muestra 3 % OMMT

usando un equipo marca JEOL modelo JSM-6610LV, para espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se usó un equipo marca Bruker modelo Vertex 70, para el análisis termogravimétrico (TGA) se usó un equipo marca Netzsch modelo STA449 F3, para microscopia electrónica de transmisión (TEM) se utilizó un equipo marca JEOL, el efecto de protección a la corrosión de los recubrimientos se evaluó aplicando la norma ASTM D1654-05.

Resultados y discusión

Por SEM se analizó la homogeneidad y morfología de los recubrimientos sintetizados, en la Figura 1 se muestran las imágenes de SEM de las superficies de los recubrimientos al 3 % y 0 % OMMT. El recubrimiento puramente epóxico (Figura 1a) presenta una morfología superficial relativamente

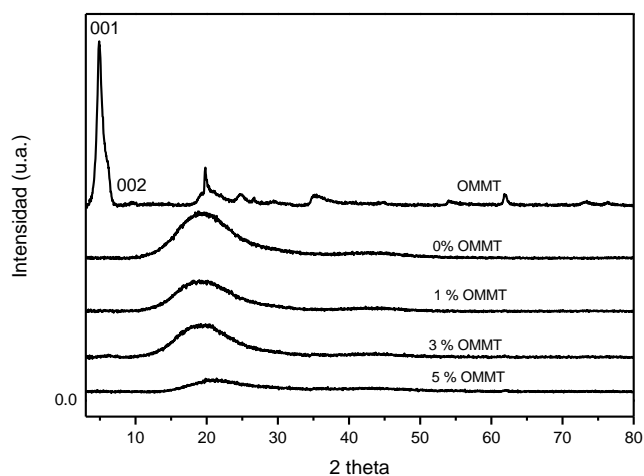


Figura 3. Difractogramas de las muestras OMMT, 0 % OMMT, 1 % OMMT, 3 % OMMT y 5 % OMMT.

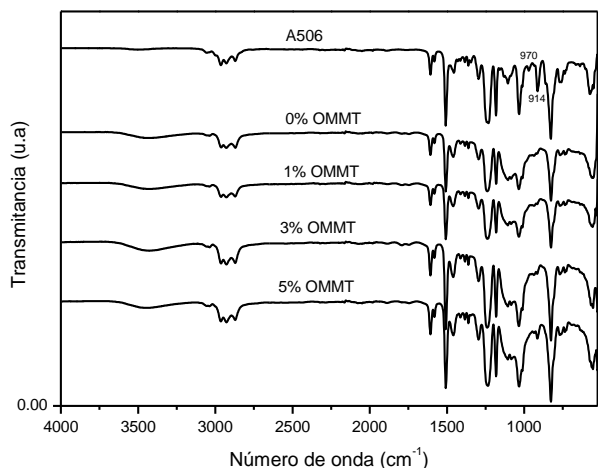


Figura 4. Espectros de FTIR de las muestras A506, 0 % OMMT, 1 % OMMT, 3 % OMMT y 5 % OMMT.

suave, no se observan grietas y discontinuidades. Las imágenes de SEM muestran que la superficie de los recubrimientos, llega a ser más rugosa cuando se incorpora la arcilla en la matriz polimérica (Figura 1b). Los puntos brillantes observados sobre la superficie corresponden a agregados de arcilla finamente dispersados en la matriz polimérica. El espesor de los recubrimientos fue del orden de 113 - 116 μm (Figuras 1c y d).

La técnica de TEM es una de las herramientas más ampliamente aplicada para investigar la estructura de los nanocompuestos. Con ampliificaciones de hasta 300,000×, esta poderosa técnica permite que los bordes de las láminas individuales de los silicatos sean fotografiados. El análisis de TEM es el principal método que proporciona imágenes nítidas sobre una dimensión nanométrica. La Figura 2 muestra una imagen de TEM del sistema A506-OMMT, en diferentes zonas de la micrografía se puede observar paquetes de capas de la OMMT, las cuales revelan la inserción de la matriz polimérica en la estructura de las capas del silicato y al mismo tiempo las capas exhiben una orientación paralela como consecuencia de la inclusión de la matriz polimérica, por lo tanto la imagen de TEM de la Figura 2, confirma un cierto grado de intercalación (ocurrida durante la dispersión).

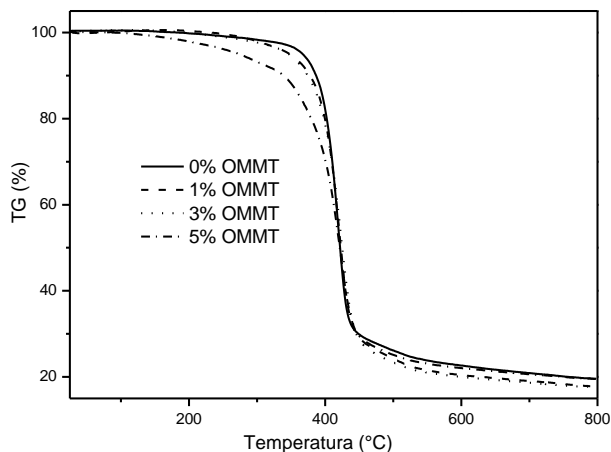
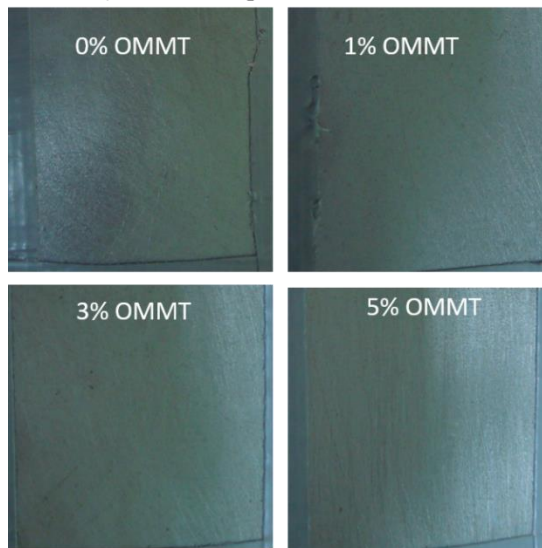


Figura 5. Termogramas de las muestras 0 % OMMT, 1 % OMMT, 3 % OMMT y 5 % OMMT.

a) Antes de la prueba de inmersión



b) Después de la prueba de inmersión

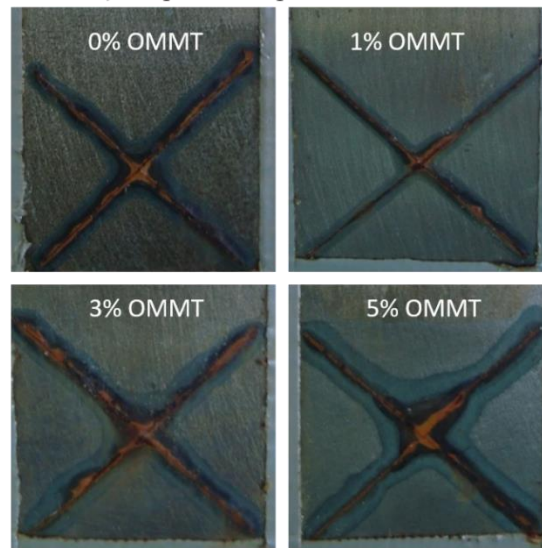


Figura 6. Recubrimientos depositados sobre acero al carbón: a) antes y b) después de 768 horas de inmersión en solución de NaCl al 5 %.

El estado de la dispersión de la OMMT en la matriz polimérica (A506) se estudió por DRX. La Figura 3 ilustra los patrones de DRX de la OMMT y de los recubrimientos. El patrón de DRX de la OMMT muestra un pico de difracción muy intenso del plano (001) a 4.9°, y un pico débil del plano (002) a 9.5° correspondientes al espaciado *d* de la capa intermedia. La existencia de un pico amplio y estirado aproximadamente a 20° en los difractogramas de los recubrimientos, se relaciona a la estructura amorfa de la resina epóxica curada. También se puede notar la intensidad de un pequeño pico traslapado, situado alrededor de 19.5° el cual corresponde a los planos cristalográficos (110) y (020) de la capa de la arcilla y el cual es independiente del espaciado basal. La ausencia de dos máximos de difracción de los planos (001) y (002) para las muestras 0, 1, 3 y 5 % OMMT, sugiere que la organoarcilla fue dispersada en la resina epóxica a nanocapas individuales o sugiere que una estructura intercalada está presente.

Los recubrimientos sintetizados fueron analizadas por FTIR con el objetivo de monitorear la reacción de curado por UV, por lo tanto, la conversión de los grupos epóxicos se siguió, rastreando la absorbancia de la banda correspondiente a los grupos oxirano en la región 970 - 914 cm^{-1} . En la Figura 4 se muestran las bandas de absorción características de los espectros correspondientes a las muestras A506, 0, 1, 3 y 5 % en peso de OMMT, la banda de absorción localizada a 914 cm^{-1} corresponde al grupo oxirano. La presencia de esta banda se observa con mayor intensidad en la muestra 5 % OMMT, esto indica que el grupo oxirano no reaccionó completamente, y el curado fue incompleto para esta muestra. Por otra parte Santosh y colaboradores [13] encontraron que la presencia de aminas inhibe la velocidad de fotopolimerización y el grado de inhibición depende de la basicidad de la amina. En base a lo anterior se puede deducir que cuando se aumenta la concentración de la arcilla modificada, el curado UV es inhibido por el grupo amina que contiene la OMMT.

Las propiedades térmicas de los recubrimientos nanocompuestos se caracterizaron por TGA en atmósfera de nitrógeno. La Figura 5 muestra el análisis de TGA de los recubrimientos, se observa que la mayor estabilidad térmica corresponde a la muestra A506 (0 % OMMT), y la menor estabilidad térmica corresponde a la muestra 5 % de OMMT, este comportamiento se debe a la reacción incompleta del curado de la resina epóxica, como lo muestra el espectro de FTIR.

La Figura 6 muestra los recubrimientos antes y después de las pruebas de inmersión en una solución de cloruro de sodio al 5 % en peso. Se hicieron observaciones de los recubrimientos a diferentes tiempos de inmersión, sin embargo solo después de un tiempo de inmersión de 768 horas, como se muestra en la Figura 6, se observó un producto de la corrosión de color marrón (mezcla de hidróxidos de hierro), adherido a la superficie de la muestra. En la imagen también se observó delaminación y penetración del agua alrededor de la marca del rayado, la cual disminuyó en el orden de 5 % OMMT > 3 % OMMT > resina epóxica > 1 % OMMT. Las pruebas de inmersión indicaron que el recubrimiento con 1 % OMMT mostró menor corrosión, esto claramente se ve en la Figura 6b. Estos resultados nos permiten concluir que particularmente la montmorillonita puede ser usada para mejorar las propiedades de protección a la corrosión de los recubrimientos epóxicos.

Conclusiones

Se obtuvieron recubrimientos nanocompuestos uniformes y libres de defectos sobre una superficie corroible como el acero al carbón. El análisis de SEM mostro que la OMMT fue homogéneamente dispersada en la matriz del polímero. El análisis de DRX mostro que se produjo la intercalación para la OMMT en la matriz polimérica y esto fue confirmado por TEM. El grupo amina que contiene la OMMT afecta el curado por UV de la resina Araldite 506. La prueba de evaluación visual mostro que el recubrimiento con 1 % de OMMT tiene mejor resistencia a la corrosión para el acero al carbón que el recubrimiento a base de pura resina epóxica (0 % OMMT).

Agradecimientos

J.L. Varela Caselis agradece a PRODEP el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1]. R.C. MacQueen, R.D. Granata, *Prog. Org. Coat.* **28**, 97 (1996).
- [2]. W. Dang, M. Kubouchi, S. Yamamoto, H. Sembokuya, K. Tsuda, *Polymer* **43**, 2953 (2002).
- [3]. V.C. Malshe, N.S. Sangaj, *Prog. Org. Coat.* **57**, 37 (2006).
- [4]. F. Deflorian, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, *Corros. Sci.* **38**, 1697 (1996).
- [5]. M. Sangermano, G. Malucelli, E. Amerio, A. Priola, E. Billi, G. Rizza, *Prog. Org. Coat.* **54**, 134 (2005).
- [6]. S. Ceccia, E.A. Turcato, P.L. Maffettone, R. Bongiovanni, *Prog. Org. Coat.* **63**, 110 (2008).
- [7]. E. Huttunen-Saarivirtaa, G.V. Vaganovb, V.E. Yudinb, J. Vuorinen, *Prog. Org. Coat.* **76**, 757 (2013).
- [8]. M. Sangerano, E. Pallaro, I. Roppolo, G. Rizza, *J. Mater. Sci.* **44**, 3165 (2009).
- [9]. C.G. Roffey, *Photopolymerization of Surface Coatings* (Wiley, New York, 1982).
- [10]. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology* (Springer, Amsterdam, 1993).
- [11]. J.V. Crivello, G. Bradley, *Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1998), p. 329.
- [12]. F.M. Uhl, D.C. Webster, S.P. Davuluri, S.C. Wong, *Eur. Polym. J.* **42**, 2596 (2006).
- [13]. S.K. Rath, A. Diby, Z. Seghier, F.Y.C. Boey, M.J.M. Abadie, *Iran. Polym. J.* **15**, 855 (2006).