

Acabado de la madera

Duración al exterior y meteorización por agentes atmosféricos

Pon. JOAQUÍN MARTÍN DIÉGUEZ
3 ABC LASURES

Son bien conocidos los importantes daños que produce la meteorización o los agentes atmosféricos en los materiales plásticos. A la hora de estudiar los daños que producen los podemos dividir o clasificar en: macroclima o parámetros ambientales que rodean al recubrimiento, y microclima o clima propio del recubrimiento y de los componentes del entorno directo del recubrimiento (fig. 1).

En el macroclima están presentes los elementos atmosféricos generales que afectan al recubrimiento de una manera global: radiaciones solares (U.V., I.R., luminosas), humedad atmosférica, temperatura y oxígeno del aire, y los gases ácidos originados por los iones de la contaminación. En el microclima se encuentran los parámetros que afectan más directamente al recubrimiento en el entorno inmediato: el rocío prolongado, las radiaciones luminosas cuya energía produce procesos químicos, los iones de la contaminación y el oxígeno del aire.

Radiaciones solares
En ambos climas, las radiaciones del sol son una de las principales causas de degradación de los recubrimientos. La absorción de la luz es generalmente selectiva en los materiales plásticos. La absorción de energía luminosa por las estructuras químicas de los polímeros produce su destrucción química, que se manifiesta en la fragilidad, decoloración y grietas del producto. Esta degradación se produce cuando la energía absorbida es

superior a la de disociación de un determinado enlace y este se rompe. Cuando un plástico absorbe la energía electromagnética asociada a una determinada longitud de onda, se disipa en dos efectos distintos: uno afecta al color y el otro produce la fotodegradación.

Efecto fotodegradación
En la fotodegradación de los polímeros, las radiaciones U.V. (de longitud de onda corta) causan las roturas de los enlaces y tienen más importancia que las luminosas (de onda más larga), aunque éstas induzcan a procesos irreversibles y degradantes de oxidación. Estas últimas son potenciadas por la presencia de óxidos de nitrógeno, la acción hidrolizante de la lluvia ácida y la actividad microbiana.

En la fotodegradación se pueden apreciar dos procesos distintos. El primero, conocido por fotólisis¹, es un proceso complejo con dos etapas: la primera consiste en la absorción de las radiaciones U.V. y la formación de radicales libres por rotura de los enlaces moleculares de las denominadas absorbentes. Y la segunda es una autooxidación, en la cual los radicales libres formados durante la fotólisis se combinan con el oxígeno para formar radicales peróxidos.

Para evitar el efecto dañino del sol y de sus radiaciones, se incorporan a los recubrimientos productos protectores y filtros solares. Ciertos recubrimientos coloreados incluyen pigmentos absorbentes, constituidos por colores transparentes de óxidos

La meteorización provoca la degradación del recubrimiento. Las medidas protectoras consisten en el empleo de pigmentos inorgánicos de colores. Para evitar las humedades se pueden emplear medidas constructivas y químicas.

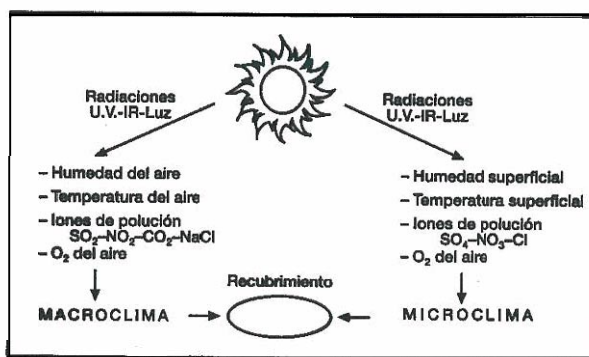


Figura 1. Agentes atmosféricos degradantes de los recubrimientos orgánicos

de hierro en los que existen dobles enlaces 1.4 que absorben con facilidad energía de la luz visible. Cuando se quiera obtener recubrimientos incoloros en los que hay que conservar su transparencia, hay que acudir a los estabilizadores de la luz, que son de dos clases distintas: unos son absorbentes de los rayos U.V., y los otros son aminas con impedimento estérico (Hindered Amine Light Stabilizers - HALS)



que evitan la degradación del polímero de distinta forma que la absorción (fig. 2).

Los estabilizadores de la luz absorbentes de las radiaciones U.V.As, son compuestos a base de Benzotriazol o de derivados de las Benzofenonas. Estas sustancias absorben radiaciones U.V.As y se degradan lentamente, por que convierten la energía U.V. en niveles más pobres de energía calorífica, la cual es disipada a través del recubrimiento. Este proceso se llama tautomerismo²

Las radiaciones U.V.As que inciden sobre un recubrimiento siguen la ley de Beer que permite comprobar la absorción de un recubrimiento según las distintas variables.

$A = ebc$
 $A =$ Absorbencia; $e =$ coeficiente de extinción; $b =$ longitud del camino; $c =$ concentración.

Así una alta concentración de absorbentes y un buen espesor del film, aumenta la protección; ya que a menor grosor del film se precisa más concentración para conseguir una buena protección.

Los estabilizadores de la luz formados por aminas con impedimento estérico (HALS) tienen una gran importancia al minimizar el número de radicales formados en el estado 1 y 2 de la absorción, al controlar y evitar el proceso de degradación del polímero del recubrimiento que producen los radicales libres abiertos por los rayos U.V.'

El proceso de fotodegradación tiene múltiples etapas y es necesario incorporar una combi-

nación compuesta por absorbentes de rayos U.V. y aminas inhibidoras, estabilizadoras de la luz, para conseguir una óptima protección de los recubrimientos contra las radiaciones solares (fig. 3).

Efecto color

Independientemente de estos procesos de degradación, los recubrimientos expuestos al calor se oxidan, produciendo "cromoforos" que los "amarillean".

Para evitar el defecto del amarilleamiento en los recubrimientos causados por el calor - como el producido por el secado en estufas a temperaturas altas - se emplean antioxidantes inhibidores fenólicos. Estos productos retardan la degradación del polímero al actuar sobre los radicales libres generados en la exposición térmica⁴. Estos antioxidantes son eficaces para controlar el amarilleamiento de los recubrimientos, pero no para las radiaciones U.V.

Agua de rociolaje húmedo

Otro de los parámetros del microclima que tiene una gran importancia en la degradación de los recubrimientos es el agua del rocío y del aire húmedo que los rodea, que afectan directamente al contenido de humedad del recubrimiento y que forman, con la energía solar, compuestos ácidos con iones NO₃, SO₄ y CL de la polución y con el oxígeno del aire, de influencias muy dañi-

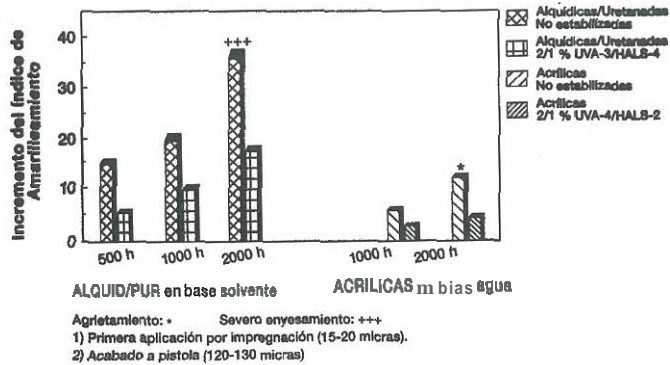


Figura 2. Estabilización a la luz de lasures pigmentados en tono roble sobre paneles de pino. Exposición QUV (A-340 nm bulb; en ciclos de 5h/1h)

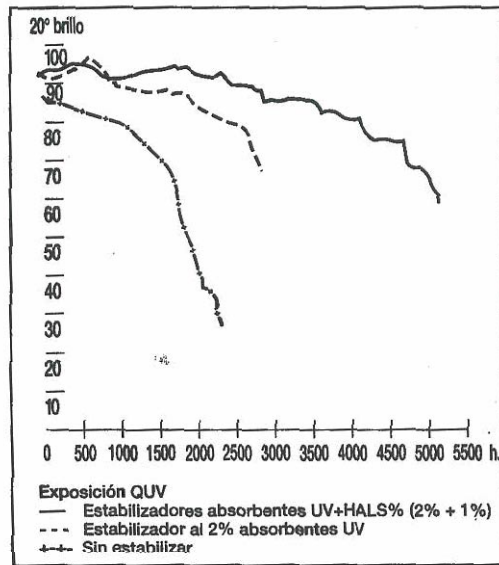


Figura 3. Estabilizador en la refracción del brillo; recubrimiento acrílico incoloro

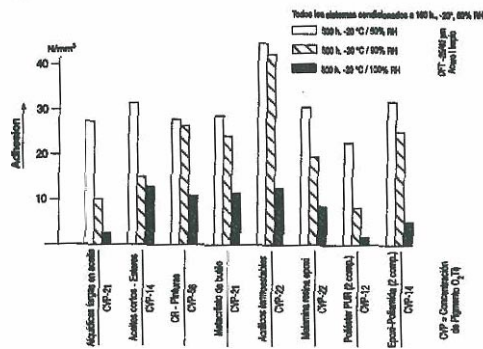


Figura 4. Pérdida de adhesión a diferentes niveles de humedad (según P. Walker)

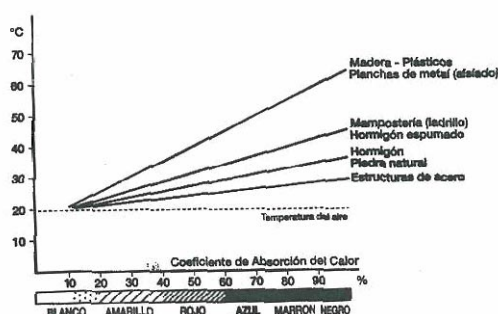


Figura 5. Calentamiento de diferentes superficies en función del color (según E.V. Schmidt)

nas al recubrimiento.

El tiempo que permanece el film húmedo sobre la superficie o tiempo húmedo del recubrimiento, depende de la humedad ambiental que lo rodea, de la temperatura de la atmósfera, y de la superficie. Este tiempo húmedo es más largo de lo que parece. En climas moderados como el europeo, dura alrededor del 35% del día, menos de 8 horas diarias. En regiones más húmedas como Florida, el tiempo húmedo alcanza al 65-70% del día. Estas duraciones de tiempo húmedo se acortan con climas secos, regímenes de vientos persistentes y con la temperatura de la película.

Otro gran causante de degradación de los recubrimientos, es la pérdida de adhesión al sustrato por incorporación de agua al film. En algunos casos, como en la renovación de pinturas y barnices, tiene graves consecuencias.

La introducción de agua en el film se produce cuando las macromoléculas contienen grupos polares que forman "volumen libre" entre ellas. Esto se produce con un valor bajo de la Tg., debido a la retención de disolventes coalescentes, plastificantes, etc. en el film. La incorporación de moléculas de agua en el film entorpece su adhesión química al sustrato porque sus grupos polares y los del sustrato están saturados de agua.

La pérdida de adhesión por la influencia del agua ha sido probada por científicos como W. Funke y P. Walker. En la fig. 4 varias pinturas blancas con distintos ligantes y CPV (Concentración Pigmentos Volumen) son sometidos a climas diferentes. La adhesión medida con el método "full-off" y expresada en N/mm², indica que la adhesión húmeda queda al 50%-90% de la adhesión seca. Por otra parte, también es conocido que en el secado en restauraciones, la adhesión no es superior en un 60%-80% a la adhesión del secado original, normalmente por la pérdida de emulgentes, coalescentes, etc.

El proceso de degradación por falta de adhesión de film al sustrato se puede resumir en los siguientes estados:

- 1º Absorción de moléculas de agua en el film.
- 2º Condensación de agua en el espacio del "volumen libre" en las interfases film/sustrato.
- 3º Formación de electrolitos y reacción de los sustratos.
- 4º Formación de ampollas por ósmosis.
- 5º Formación de productos de erosión y suelte o despegue del film del sustrato.

Temperatura

Finalmente, puede influir en algunos casos extremos la temperatura del objeto pintado. La temperatura depende del color y de la madera, siendo las especies porosas peores conductoras del calor que las compactas. Hay que considerar que dentro del mismo sustrato solamente es el color y no la superficie brillante, el responsable del aumento de temperatura (fig. 5).

Medidas protectoras

Las medidas protectoras contra las humedades pueden ser constructivas, que evitan zonas puntuales de agua y fuentes de humedad permanente, o químicas, mediante el empleo de sustancias hidrófugas para darles el efecto perlante a los polímeros. Los productos hidrófobos normalmente utilizados como aditivos en los recubrimientos son las ceras naturales (abundante carmauba), naturales modificadas (aminas y castor) y cas, (propileno y polietileno), siendo estas últimas las más empleadas.

Recientemente, ha salido al mercado una nueva generación de productos hidrófobos, a base de estearatos, alcalonamina y zirconio, que proporcionan una hidrofugación duradera por su reacción con los radicales libres de la madera. Son productos no filmógenos con efecto perlante, que penetran en la madera y son respetuosos con el medio ambiente y no contienen ningún disolvente orgánico. Es una composición optimizada que confiere a la

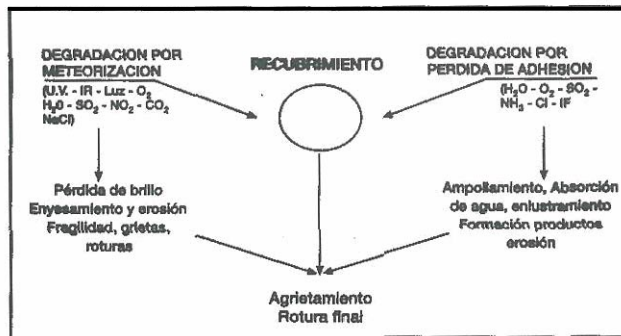


Figura 6. Esquema del proceso de degradación de recubrimientos orgánicos por agentes atmosféricos



madera una estabilidad dimensional máxima. Contrariamente a otros hidrofugantes permite la ulterior aplicación de lasures, barnices o pinturas en base agua o disolvente. La novedad de estos productos es que ofrecen una protección hidrofugante con efecto perlante sin formar las tradicionales capas filmógenas protectoras, son impregnantes y reaccionan directamente con los radicales libres de la madera y se presentan en base acuosa.

Degradación

La degradación de los recubrimientos orgánicos por agentes atmosféricos se inicia con la pérdida de brillo de la superficie, y sigue con el chalking (enyesado) también superficial, perdiendo una de las dos funciones más importantes de los recubrimientos, que es la decoración. La continuación del proceso degradatorio, ya en el interior,

afecta a la otra función básica del recubrimiento que es la protección, con dos fases distintas: la degradación de la estructura del recubrimiento, y la pérdida de adhesión del recubrimiento al sustrato (fig. 6).

La degradación de un recubrimiento por meteorización, se puede resumir en las siguientes fases:

- * Pérdida del brillo superficial y de la claridad.
- * Desintegración (chalking) superficial.
- * Fragilidad por la aparición de grietas y roturas (chalking) con elevación de la Tg. interno.

La pérdida de la adhesión, por incorporación de agua al film, se manifiesta por los siguientes estados:

- * Formación de ampollas y absorción de agua.
- * Enlustramiento.
- * Formación de productos de erosión.

Ambos mecanismos elevan los valores de transición vítrea y provocan el "stress interno", delatado por la formación de escamas, agrietamientos y roturas en el film (chalking y flaking), y significan la destrucción final del recubrimiento. Actualmente, para estabilizar la superficie de la madera y prolongar la duración del acabado, se estudian nuevas opciones con tratamientos químicos y térmicos que estabilicen la superficie de la madera y conservar así las buenas propiedades del acabado. Consisten en buscar una capa intermedia entre el sustrato y el acabado, formada por una mezcla íntima de madera y polímero, gracias al empleo de procesos fotoquímicos.

Otro sistema en esta línea, para mejorar la adherencia de los recubrimientos consiste en el empleo de un plasma o gas que al romper sus moléculas, forman unas superficies muy reactivas, por reagrupamientos químicos, que facilitan la adherencia del acabado, prolongando su duración.

Resumen

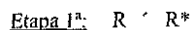
- La meteorización por agentes atmosféricos, acción de las radiaciones del sol, del agua, del oxígeno del aire, y de los iones de la polución produce la degradación del recubrimiento.

- Las medidas protectoras contra las radiaciones solares consisten principalmente en emplear pigmentos inorgánicos de colores de óxido de hierro, y de pigmentos absorbentes incoloros de U.V. junto a estabilizadores de la luz a base de aminas inhibidoras de esteres (HALS).

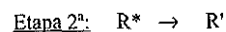
- Para evitar las humedades, se pueden utilizar medidas constructivas y químicas consistentes en emplear revestimientos con polímeros resistentes a la humedad, reforzados si es posible con productos hidrofugantes.

Notas

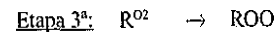
¹La **fotólisis** se divide en dos etapas, según los siguientes esquemas, en los que R representa el componente absorbente U.V. del polímero del recubrimiento.



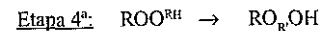
En esta etapa el recubrimiento absorbe la radiación U.V. La energía de estas radiaciones, excita las "especies" absorbentes (ciertas moléculas del polímero e impurezas) y aumenta en ellas un alto nivel de energía (R*). Este estado de excitación molecular es muy reactivo y puede aumentar una amplia gama de procesos. Los procesos comunes vuelven a la etapa primitiva a se pierden en enlaces homólogos.



Si las moléculas no pueden volver a su estado primitivo, ocurrirá la hendidura de los enlaces homólogos la formación de radicales libres (R). La **Autoxidación**, tiene las tres etapas siguientes:



En esta etapa los radicales libres formados durante la fotólisis, reaccionan rápidamente con el oxígeno y forman radicales peróxidos; siendo esta etapa propiamente la de **Autoxidación**.

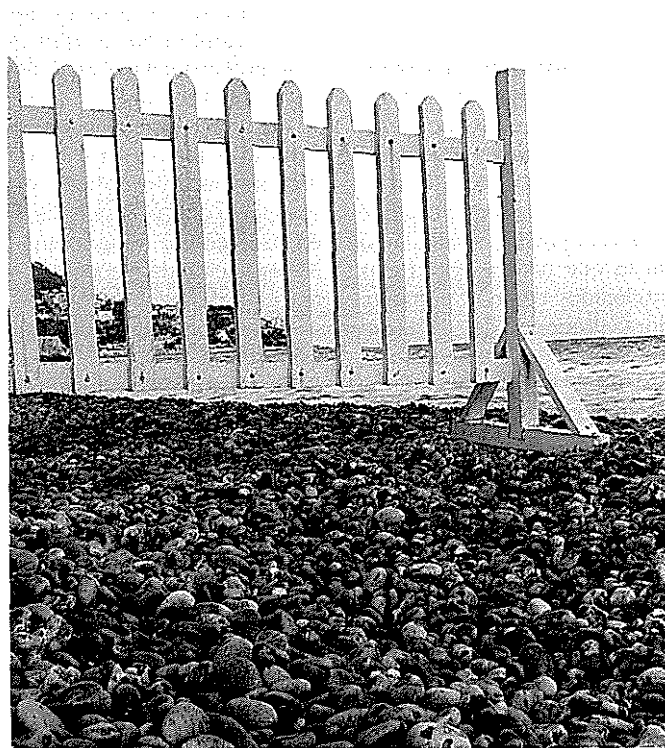


En esta etapa 4^a los radicales peróxidos atacan a la columna vertebral del polímero (R[·]H) vía absorción del hidrógeno, formando hidroperóxidos y más radicales libres.

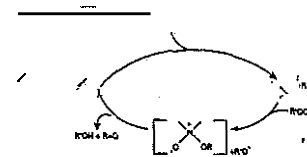


Finalmente en esta etapa, los hidroperóxidos, son muy inestables a las radiaciones U.V. y al calor, fragmentándose y formando radicales libres adicionales. Todo este proceso continúa y se repite una y otra vez rompiendo más enlaces moleculares, y conduciendo a una deterioración final de las propiedades naturales del recubrimiento.

La ruptura de enlaces covalentes debida a la absorción de una radiación (radiólisis), origina radicales libres que dan lugar a la apertura de la cadena macromolecular o también proporcionan reticulaciones entre distintas macromoléculas contiguas. En ambos casos la estructura del material se altera, cambiándose sus características mecánicas y varía su

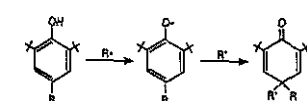


degradación polimérica. Algunas teorías explican el mecanismo de estabilización por HALS; sugiriendo que los HALS oxidan a los radicales nitroxilos (NO), los cuales a su vez reaccionan con los radicales libres (R) de los polímeros/impurezas para formar aminoésteres inhibidores, como especie sin radicales. Estos aminoésteres inhibidores pueden terminar con los radicales peróxidos formados en la etapa 3 y en el regenerador de los nitroxilos, con especies en un proceso cíclico que se puede repetir indefinidamente. Este proceso cíclico puede representarse en el siguiente esquema:



Según el sistema de recubrimientos, esta oxidación de radicales nitroxilos puede no ser rápida ni eficiente.

⁴Según el proceso siguiente:



comportamiento como recubrimiento.

²En el Benzotriazol tiene el siguiente desarrollo:



La molécula A absorbe energía U.V., resultando un reagrupamiento electrónico que forman la molécula B, la cual a través de la disipación de la energía calorífica revierte a la forma original de la molécula A. Este proceso se repite indefinidamente.

Durante el primer estado de fotodegradación, los absorbentes U.V. absorben fuertemente las radiaciones incidentes U.V., lo cual reduce significativamente estas radiaciones útiles, excitando en el estado 2, a los polímeros del recubrimiento y/o las impurezas, a que puedan actuar a modo de una especie de absorbente.

³La función de los estabilizadores de la luz HALS, no es la de absorber U.V., sino la de barrer los radicales libres que producen estas radiaciones, para evitar la posterior