

Acabado de la madera

La transición vítrea de los altos polímeros es, hoy en día, de la máxima utilidad en el estudio del envejecimiento de los recubrimientos. Los valores de la Tg marcan la elasticidad de las resinas, siendo su valor más conveniente en nuestros climas entre 0° y 10°C.

Mecanismos de envejecimiento y temperatura de transición vítrea de los recubrimientos

JOAQUÍN MARTÍN DIÉGUEZ
3 ABC LASURES

La transición vítrea de los altos polímeros es, hoy en día, de la máxima utilidad en el estudio del envejecimiento de los recubrimientos.

Las variaciones en el comportamiento reológico de los polímeros en «estado consistente» se estudian con la temperatura. Para ello se utiliza el parámetro de “módulo de relajación”, que es función de las deformaciones del cuerpo con el calor y cuyo valor se obtiene empíricamente.

La representación gráfica de estas variaciones se aprecia en el esquema 1, en el que las ordenadas son los valores logarítmicos del módulo de relajación y las abscisas, las temperaturas a que se somete el polímero.

En la zona de transición vítrea se encuentra el punto de la “temperatura de transición vítrea (en adelante Tg) que se considera el punto a partir del cual las cadenas de macromoléculas pueden girar libremente, liberarse y desplazarse con facilidad, lo cual se manifiesta en deformaciones viscoelásticas y en un aumento del volumen específico, el cual juega un papel decisivo en el secado y permeabilidad del film frente a agua y gases. La determinación exacta de la Tg es muy difícil porque la discontinuidad se produce a distintas temperaturas y depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento, adoptándose, en la práctica, una Tg media. Existen varios métodos para medir la tempe-

Esquema 1

* Estado vítreo (de A a B).

Con valores altos del módulo de relajación, el material se mantiene duro, bloqueado, vítreo, quebradizo, recupera elásticamente las deformaciones pero se rompe con fuertes tensiones instantáneas. Las macromoléculas están en reposo y rígidas.

* Transición vítrea (de B a C).

A medida que la temperatura se eleva el material se hace más elástico. Disminuye al módulo de relajación unas 10^3 veces en un intervalo de unos 20°C., para estabilizarse después a temperaturas crecientes. La energía provoca el movimiento de las moléculas y como para el movimiento necesita más espacio se forman porosidades o “volúmenes libres”, que aumentan el volumen específico y el cuerpo se expande.

* Meseta elastómera (de C a D).

El material presenta un aspecto blando, gomoso y resistente al choque, de un comportamiento viscoelástico. En este estado las moléculas tienen un puro comportamiento elástico.

La temperatura en la que se produce la caída brusca del módulo de relajación, y en la que el material pierde ya consistencia, se llama temperatura de reblandecimiento (Tm). Las moléculas separadas o descompuestas fluyen y el cuerpo se funde y se destruyen.

ratura de transición vítrea, sin correlación exacta de valores entre los distintos métodos, por lo que sólo se pueden establecer comparaciones de resultados obtenidos con un mismo método.

Los métodos que más interesan en relación al proceso de formación de film son dos: a) el cambio del comportamiento mecánico (microdientes) y b) la formación de "volumen libre".

a)

En el primer caso al calentar un polímero las mayores deformaciones no reversibles se producen en el punto Tg: cuando se pasa el umbral y se incrementa la temperatura se pasa al estado elástico con deformaciones reversibles. Si la temperatura sigue aumentando se llega al estado de fusión.

b)

En el segundo caso (de "volumen libre") se considera el espacio libre que se forma con el aumento de temperatura: aumento de volumen específico. El "volumen libre" es transitorio al abrirse y cerrarse los poros formados¹.

El valor de la Tg depende marcadamente de la constitución química del polímero. Las cadenas duras y rígidas y las cadenas laterales de gran volumen como las aromáticas, tienen valores Tg muy por encima al de «la temperatura de habitación». Las cadenas con molécula pequeña como las alifáticas, dan valores bajos para la Tg.

En general, las resinas duras tienen un valor Tg por encima de 0°C; las resinas blandas, aceites y polímeros plastificados, lo tienen alrededor de 0°C; y los líquidos, disolventes, aceites, plastificantes, coalescentes, etc. por debajo de 0°C hasta -50-150°C.

En las resinas alquídicas largas en aceite, el valor Tg está alrededor de los 0°C, en medias se encuentran sobre los +30°C, y en las cortas el valor se eleva por encima de los +50°C. Los

polímeros duros como el PMMA (Polimetacrilato de metilo), Poliestireno, PVC (Cloruro de Polivinilo), etc. tienen valores de +50°C a +100°C.

Las Tg de las resinas duras se rebaja añadiendo resinas blandas, aceites o disolventes; de la misma manera que para rebajar la Tg en un formulación de un recubrimiento, se incorporan disolventes coalescentes de muy bajo valor de Tg. Para conocer el valor de la Tg resultante, se ha desarrollado una fórmula básica que permite su cálculo².

En el esquema 2 se señalan, de una forma general, las Tg de diferentes resinas y materiales plásticos para los recubrimientos.

En un secado oxidativo, los ligantes de los recubrimientos al exterior aumentan el valor de la Tg alcanzando en casos, como el del aceite de linaza, con meteorización acelerada, incrementos muy notables (esquema 3).

En el comportamiento de un recubrimiento, expuesto a la meteorización exterior, los cambios que se producen en sus deformaciones y en sus propiedades físicas en relación con la Tg, se puede apreciar en el esquema 4. Este esquema en particular está referido a un recubrimiento en base disolvente, de secado oxidativo, alquídico medio en aceite, y pigmentado con óxidos de hierro transparentes; las mediaciones de los valores Tg han sido realizados por la BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin). La escala de los años está representada logarítmicamente de 0 a 25 años (según E.V. Schmid).

En dicho gráfico se aprecia la curva de comportamiento y de las deformaciones del recubrimiento al exterior, fijados por los distintos valores de la Tg³.

En los recubrimientos en base acuosa con emulsiones poliméricas, se incorporan disolventes químicos (oxigenados y halogenados) poco volátiles, como ésteres y ésteresglicólicos o ésteres-ésteres⁴.

Esquema 2

Esquema 3

Esquema 4

El film ya consistente y sin solventes, en el estado de elastómero, tiene una durabilidad que depende, aparte de la calidad del ligante, de muchos factores: naturaleza de los trabajos, clases de madera, exposición y orienta-

ción de la superficie, y muy especialmente de las condiciones de aplicación del recubrimiento. El recubrimiento aplicado en invierno, empieza el enyesamiento (chalking) antes, y dura menos que si se aplica en verano, por permanecer los

coalescentes más tiempo con el frío que con el calor. Por eso los valores Tg permanecen por debajo de la temperatura ambiente.

Los cambios o deformaciones más importantes que aparecen con la meteorización después del chalking, se producen con los incrementos de la Tg, que se disparan desde una media de +50° hasta +80/+100°C. El incremento de los valores de la Tg, se produce cuando aparecen los síntomas de envejecimiento de la película. El crecimiento de los valores de la Tg es rápido y en esta fase, el film se contrae por la disminución de "volumen libre" y aparecen las deformaciones o cambios físicos ("pérdida de brillo", "agrietamientos", rotura y destrozo final del film, producidos, como ya hemos visto, por agentes atmosféricos, o por inestabilidad de la madera).

Es natural que diferentes ligantes tengan reacciones diversas y, por tanto, unos duren más que otros. Entre otros parámetros, la composición química es determinante frente a los agentes de degradación (así por ejemplo los polímeros con macromoléculas de mayor peso específico son más resistentes a la degradación que los polímeros moleculares más pequeños).

Sobre la durabilidad de los polímeros meteorizados, se han hecho numerosos ensayos y pruebas con distintas clases de resinas y existe abundante literatura científica. En el esquema 5 se aprecia la durabilidad de diferentes ligantes integrados en formulaciones prácticamente iguales.

Entre las pocas resinas que tienen buena durabilidad y resistencia a la meteorización, destacan:

En secado al aire:

* Acrílicas y vinílicas en base acuosa, de alto peso molecular.

* Resinas PMMA de bajo peso molecular en disolventes.

* Algunas PUR con endurecedores alifáticos.

En sistemas de secado artificial:

* Poliéster y siliconas-poliéster.

* Polímeros fluorados.

* Plásticos de CPV de alto peso molecular.

Recubrimientos para la madera al exterior

Para que un recubrimiento de madera al exterior tenga una buena durabilidad debe cumplir las siguientes propiedades:

Protección contra las radiaciones U.V.

Antiguamente se consideraba como la mejor protección contra las radiaciones U.V. a los pigmentos inorgánicos en pinturas opacas, que tenían el gran inconveniente de ocultar el aspecto natural de la madera. Hoy en día se obtienen iguales o mejores resultados con pigmentos inorgánicos de óxidos de hierro que no ocultan o dejan ver la madera. Estos recubrimientos transparentes absorben las radiaciones U.V. mediante pigmentos incoloros: unos absorbentes de U.V. y otros estabilizadores de la luz (HALS). La combinación de estos pigmentos ofrecen una eficaz protección en los recubrimientos incoloros y de colores transparentes contra los rayos del sol.

Protección contra hongos de pudrición

Existen materias activas, fungicidas de baja toxicidad y gran eficacia, tanto para recubrimientos al agua como con disolventes orgánicos que comunican una eficaz protección superficial a la madera contra pudriciones y azulados.

Impermeabilidad al agua líquida

La película debe ser impermeable al agua líquida pero permeable al vapor de agua, que se consiguen con films microporosos que dejen acabados a "poro abierto". El efecto de repelencia al agua de los ligantes se aumenta con la adición de pequeñas cantidades de hidrofugantes formadores de perla.

De la flexibilidad del recubrimiento depende su envejecimiento y es imprescindible contar con ella en el caso de la madera, ya que en otros soportes, como el metálico, no supone ningún problema: la madera es un soporte inestable.

Elasticidad de larga duración

Los valores de la Tg marcan la elasticidad de las resinas. El valor conveniente para la meteorización en nuestros climas oscila entre el +0° y 10°C. Esta temperatura de transición vítreo debe mantenerse durante años.

Buena adherencia al sustrato

Es muy importante que el recubrimiento tenga una buena adherencia. Aparte de las estrictas condiciones de aplicación, hay que hacer una buena preparación de la madera y elegir las épocas o los días más favorables. Es muy importante que tenga poder impregnante que pueda penetrar en la madera, y que ancle bien en el sustrato. La actual tendencia en los recubrimientos de madera al exterior es el acabado transparente, incoloro o pigmentado, que deje visto el veteado natural de la madera, en contraposición al antiguo acabado opaco que lo ocultaba completamente.

El recubrimiento con mejores propiedades para la madera al exterior es el conocido, fuera de España como "lasur" y "stain", y en España también por "protector decorativo", siendo el más empleado actualmente en Europa.

Los sistemas generalizados para acabado al exterior son:

* **Lasures al agua**, con resinas acrílicas puras o copolímeros,

y copolímeros vinílicos.

* **Lasures al disolvente orgánico**, con resinas alquídicas largas en aceite, combinadas con aceites secantes.

Los lasures en disolvente orgánico fueron pioneros en el mercado en los años 60, con características innovadoras: colores transparentes, acabados a poro abierto y acción fungicida.

Los lasures se enfrentaron al mercado convencional y tradicional de barnices y pinturas. Más tarde, en los años 80, aparecieron como contratipo al disolvente orgánico, los lasures al agua, menos tóxicos y con baja emisión de C.O.V.⁵: respetuosos con el Medio Ambiente entre otras ventajas.

Los dos sistemas son intercambiables, pudiéndose dar una capa de fondo con un lasur al disolvente primero y luego otra de acabado con el lasur al agua o viceversa.

El número de manos depende de la situación, orientación y exposición que tenga la superficie. Como norma general, se aplican dos manos, y en las superficies más fácilmente degradables hasta 3 y 4 manos.

En los últimos años han aparecido en el mercado los lasures en base agua, copolímeros en dispersión o emulsiones acuosas (con resinas alquídicas largas en aceite, solas o combinadas con resinas acrílicas). Así mismo han aparecido

combinaciones "híbridas" acrílicas-uretanadas, con resultados iniciales satisfactorios en parquet y entarimados, por su mayor resistencia al rayado y a la abrasión.

Se han realizado numerosas experiencias para definir las ventajas e inconvenientes de los ligantes en sistemas al disolvente orgánico o al agua.

En términos generales los ligantes acrílicos al agua tienen la ventaja de ser muy resistentes a la intemperie, muy flexibles, de secado rápido, no inflamables y de fácil limpieza con agua. Son respetuosos con el Medio Ambiente por la débil emisión de C.O.V.⁵ Entre las buenas propiedades de los ligantes alquídicos en disolvente orgánico, se encuentran el brillo y la brochalidad además de la resistencia mecánica.

La vida de un lasur depende de varios factores: composición del producto, método, circunstancias y época de aplicación, exposición, tipo de obra, orientación, especie y estado de la madera así como preparación de la superficie antes de la aplicación del producto.

La vida de estos recubrimientos es relativamente larga, sobre todo si se la compara con la de las pinturas opacas, precisando eso sí, de mantenimiento o renovación. Las renovaciones tienen la ventaja de que no necesitan rascar o decapar, como en las pinturas y barnices,

bastando limpiar la superficie de polvo y grasa para dar seguidamente la mano de refresco.

Conclusión

Técnicos e investigadores han diagnosticado la magnitud del problema en volver a las necesidades básicas, buscando soluciones globales: tener en cuenta los requerimientos y expectativas de los usuarios, I+D, nuevos productos y tecnologías y nuevos modelos de producción y consumo.

La tecnología no resuelve todos los problemas y las soluciones han de buscarse en:

- Nuevos productos no contaminantes y respetuosos al Medio Ambiente.
- Resolver la necesidad básica de una madera sana y decorativa con aspecto natural.
- Nuevas generaciones de productos con gran durabilidad al sol y al agua; no filmógenos, con acabados aplicando una sola mano, etc..
- Mayor conocimiento e información sobre los productos y sus aplicaciones.
- Aplicaciones correctas en el consumo y en la industria.

En el esfuerzo colectivo deben actuar los gobiernos para legislar, las instituciones para investigar y divulgar, las empresas para mejorar productos, tecnologías y conceptos de producción, y los consumidores para racionalizar la demanda.

Notas

¹Los factores más importantes que determinan la temperatura de transición vítreo son:

La flexibilidad o rigidez de la cadena principal. En general las cadenas moleculares a base de -C-C- y -C-O- son flexibles, siendo más flexible el segundo sistema que el primero. La introducción de anillos en la cadena principal incrementa la rigidez y como consecuencia el valor de la Tg. El tamaño, posición y rigidez de los grupos sustituyentes y cadenas laterales. La Tg aumenta con sustituyentes más voluminosos, cadenas laterales menos flexibles y mayor polaridad.

Formación de enlaces secundarios. Debidos a enlaces tipo puente de hidrógeno, que dan origen a una disminución en la movilidad de las cadenas, incrementan la Tg, al

aumentar las fuerzas de atracción entre las moléculas.

El peso molecular o grado de polimerización. Un polímero de bajo peso molecular tiene, en proporción a su masa, un mayor número de segmentos finales de cadena, y estos disponen de mucha mayor movilidad que los segmentos intermedios, es decir, a mayor peso molecular, mayor Tg.

El entrecruzamiento o reticulación entre cadenas. Dificulta la movilidad de los segmentos de las cadenas, lo cual incrementa la Tg.

²

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{g-a}} + \frac{W_b}{T_{g-b}}$$

En donde se conocen las Tg de los cuerpos Wa y Wb y los pesos relacionados a 1. de estos cuerpos. Los valores de las Tg para el cálculo se expresan en grados Kelvin.

³Se inicia la curva con el estado líquido del recubrimiento, en el que aun se encuentra el disolvente, con lo que el valor de la Tg es muy bajo (-50°C). A medida que el disolvente se evapora, el recubrimiento se va secando y endureciendo y con ello se produce un rápido incremento de los valores Tg, hasta que se alcanzan temperaturas ambientales de habitación (RT). Con disolventes o coalescentes aun en los "volúmenes libres", se permite una eficaz evaporación. Los coalescentes, pueden permanecer semanas y meses,

y en climas fríos incluso años, estabilizándose la Tg en esta fase elastómera en unos +50°C.

⁴Conocidos por coalescentes, que producen una fuerza de coalescencia entre las partículas de la emulsión de la resina para la mejor formación del film. Existe una temperatura crítica MFFT (Minimal Film Forming Temperature) por debajo de la cual no se produce coalescencia y por tanto formación de film. Para rebajar la MFFT en las emulsiones que lo necesitan, se incorporan también coalescentes, para fijar en los productos temperaturas comerciales de uso de +5°C. a +12°C.

⁵Compuestos Orgánicos Volátiles