

PROTECCIÓN DE LA MADERA CONTRA LA ACCIÓN DEL FUEGO

CANOSA Guadalupe¹, ALFIERI Paula V.², GIUDICE Carlos A.^{1,2}

¹ UTN (Universidad Tecnológica Nacional), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina

² CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, CIC-CONICET),

Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina

E-mail: cagjudice@yahoo.com

RESUMEN

Se seleccionaron tres materiales formadores de película empleando pigmentos activos y complementarios similares en todas las muestras. Para conferirle al sistema mejor eficiencia, se formularon las pinturas con estructuras híbridas utilizando para ello diversos materiales fibrosos de refuerzo; las muestras fueron aplicadas sobre paneles de *Araucaria angustifolia* estacionados en laboratorio durante seis meses.

Los resultados indicaron una excelente performance de todas las muestras en los ensayos de Conductividad Térmica CT, en el Túnel Inclinado (Avance de llama), en la Cabina OI (Índice de oxígeno) y en la Cámara Horizontal-Vertical UL 94 (Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen). No obstante, se estableció una diferencia de comportamiento entre los materiales formadores de película: la mejor respuesta fue alcanzada por el caucho clorado plastificado, seguido por la resina fenólica modificada y finalmente por la base epoxídica curada con una poliamina, en ese orden. Con respecto a las fibras de refuerzo, las formulaciones híbridas presentaron un superior comportamiento que las respectivas muestras de referencia; la performance fue correlacionada con las propiedades térmicas de las fibras.

Palabras clave: fuego, pinturas intumescentes, caucho clorado, resina fenólica, resina epoxídica, fibras de refuerzo, alúmina tri-hidratada, hidróxido de magnesio.

1. INTRODUCCIÓN

El fuego es una manifestación energética que acompaña constantemente la actividad humana, por lo que debe asumirse el riesgo emergente. El fuego desarrolla reacciones químicas fuertemente exotérmicas, iniciándose cuando comburente y combustible se encuentran en un estado energético suficiente (energía de activación).

El mecanismo de acción de las pinturas y recubrimientos ignífugos está incluido en el concepto genérico "protección pasiva contra el fuego", dado que presenta una eficiencia independiente de la actividad humana.

Los esfuerzos para disminuir la inflamabilidad de los materiales y de la madera en particular se remontan a épocas muy antiguas. Sin embargo, el conocimiento de la fisicoquímica de la combustión ha permitido recién en las últimas décadas el desarrollo de productos y medios de defensa eficaces para evitar la no deseada evolución a la

que espontáneamente tienden los materiales combustibles. Además, el citado incremento del nivel científico-tecnológico ha permitido redactar especificaciones y normas vinculadas al control de la inflamabilidad.

En función de lo anteriormente citado, se definió como objetivo fundamental del presente trabajo diseñar pinturas intumescentes híbridas que le otorguen a la madera un satisfactorio comportamiento frente a la acción del fuego (1-10).

2. MATERIALES, FORMULACIÓN Y MANUFACTURA DE LOS REVESTIMIENTOS HÍBRIDOS

2.1. Componentes fundamentales

2.1.1 Pigmentos activos y complementarios: Se seleccionó pentaeritritol como proveedor de carbono (solubilidad a 20 °C, 4,05 g/100 ml), polifosfato de amonio como agente catalizador (polvo blanco; 30,2% de fósforo y 14,5% de nitrógeno; solubilidad en agua a 20 °C, 0,18 g/100 ml) y melamina como generador de gases (temperatura de descomposición aproximada, 130 °C; solubilidad a 20 °C, 0,32 g/100 ml).

Se emplearon como pigmentos retardantes del fuego alúmina trihidratada (polvo cristalino granulado; diámetro medio, 0,65 µm) y hidróxido de magnesio nanoparticulado (contenido de MgO, 97,5%; diámetro medio, 78 nm). Ambos compuestos inorgánicos tienen un elevado porcentaje de agua de hidratación. La acción retardante del fuego del hidróxido de aluminio es atribuible en parte a la absorción de energía térmica que produce la deshidroxilación y también a la dilución de los gases combustibles con el vapor de agua formado durante dicha etapa; cuando se degrada por efecto de la temperatura a más de 240 °C, el hidróxido de aluminio forma alúmina que actúa como una barrera superficial que previene la propagación del fuego. Por otro lado, el hidróxido de magnesio actúa de la misma manera que la alúmina trihidratada, pero su descomposición térmica no ocurre hasta que se alcancen aproximadamente los 325 °C. Por este motivo, en este trabajo se empleó una combinación de hidróxido de magnesio y alúmina trihidratada en relación 1,0/1,0 en volumen.

2.1.2 Pigmento opaco: Se empleó dióxido de titanio, variedad rutilo (polvo blanco muy fino; diámetro medio, 0,25 µm) como pigmento opaco. Este mejora el poder cubritivo de la película y además muestra una importante actividad física dividiendo el ligante en partes "aisladas" por ocupación de sus poros y regiones amorfas: una elevada cantidad de calor se requiere para alcanzar la temperatura de pirólisis.

2.1.3 Material formador de película: Para estas experiencias se seleccionó una resina de caucho clorado plastificada, una resina fenólica tipo resol modificada y una resina epoxídica-poliamina como materiales formadores de película.

La *resina de caucho clorado* utilizada es un polvo blanco con aproximadamente 65% de cloro en peso; se empleó el grado 20 (viscosidad entre 18 y 22 cP) en una solución de

tolueno puro al 20% en peso, medida en un viscosímetro Ostwald de tubo en U, a 25 °C. El caucho clorado necesita un plastificante para obtener adecuadas propiedades de la película de pintura; en el presente trabajo se utilizó parafina clorada al 54% en relación 65/35 p/p.

La *resina fenólica* es una resina sintética, resistente al calor y al agua, formada por condensación del fenol y el formaldehído. En este trabajo se utilizó una resina del tipo resol de alta reactividad (10,5% de grupos metilol), esterificada parcialmente con pentaeritritol para mejorar la dureza y aumentar el punto de fusión. El curado fue realizado ("cross-linking") por la adición de ácido fenol sulfónico a temperatura ambiente.

Las *resinas epoxídicas* son ampliamente utilizadas en tecnología de pinturas y recubrimientos. En este trabajo se empleó una resina epoxi comercial basada en bisfenol F y epíclorhidrina, ya que ha demostrado buena capacidad como retardante de llama a la vez que genera menos gases tóxicos y humos que los compuestos halogenados. Como agente de curado se empleó una poliamina en cantidad estequiométrica.

2.1.4 Fibras de refuerzo: Un material compuesto ("composite") se lo formula y elabora con el fin de obtener una combinación única de propiedades; la incorporación de fibras de refuerzo a una pintura conforma una estructura híbrida (11,12). Estos sistemas híbridos se formularon y elaboraron con fibras de refuerzo de diferentes características físicas y químicas.

Las formulaciones incluyeron fibras de carbono, vidrio, alúmina y aramida en su composición, en un nivel porcentual sobre película seca del 3% v/v. Las tres primeras son sintéticas de características inorgánicas mientras que la última, si bien es también sintética, es de naturaleza orgánica. Las propiedades físicas y mecánicas de las fibras se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de las fibras

Fibra	Rotura a la tracción, GPa	Módulo de elasticidad, GPa	Elongación en el límite elástico, %	Densidad, g.cm ⁻³	Máxima temperatura en servicio, °C	OI, %
Vidrio	3,0	82	3,0	2,491	250	-
Carbono	5,5	220	2,5	1,756	600-650	> 50
Alúmina	2,1	262	0,8	3,410	950-1000	-
Aramida	3,0	140	2,0	1,440	400	30

Las *fibras de alúmina* son muy resistentes a temperaturas tan elevadas como los 950-1000 °C y son no inflamables; además, exhiben una significativa rigidez (alto módulo de elasticidad), presentan baja tensión de rotura y reducida elongación específica en la zona de comportamiento elástico (13). En el presente trabajo se emplearon fibras de alúmina con valores promedio de 1150 µm y 95 µm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

El *carbón* seleccionado como fibra de refuerzo es de alta resistencia. Se desempeña eficientemente en servicio en presencia de oxígeno hasta los 600-650 °C aunque requiere un elevado nivel para su combustión. Además, exhibe elevado módulo de elasticidad, tensión de rotura y elongación (14). En este trabajo se empleó carbón en forma de fibra con valores promedio de 1020 µm y 82 µm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

Las *fibras de aramida* empleadas son de alto módulo de elasticidad, tensión de rotura y elongación; tienen, una densidad baja (15). Por otro lado, exhiben una aceptable estabilidad térmica hasta los 400 °C y requieren un elevado nivel de oxígeno para su combustión. En las pinturas estudiadas se emplearon fibras de aramida con valores promedio de 1180 µm y 100 µm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

El *vidrio* empleado como fibra en este trabajo tiene 65% de SiO₂, 25% de Al₂O₃ y 10% de MgO. Las propiedades más relevantes que presenta son el elevado módulo de elasticidad en relación con un material formador de película adecuadamente plastificado pero sensiblemente inferior al de otras fibras, alta tensión de rotura y elongación específica; se ablandan aproximadamente a los 250 °C (16). En este trabajo, se emplearon fibras de vidrio con valores promedio de 955 µm y 86 µm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

2.2 Formulación y manufactura

Para el presente trabajo, las pinturas intumescentes se formularon con una PVC (Pigment Volume Concentration) del 62%, lo cual implica un valor ligeramente inferior a la CPVC (Critical Pigment Volume Concentration) según las conclusiones alcanzadas en trabajos previos.

Tabla 2. Composición de las pinturas retardantes de fuego

Componentes	Porcentaje, v/v
Polifosfato de amonio	44,2
Pentaeritritol	16,8
Melanina	15,0
Dióxido de titanio(variedad rutilo)	6,8
Hidróxido de magnesio (nano-polvo)	3,7
Alúmina trihidratada (polvo micronizado)	3,7
Aditivos dispersantes y reológicos	6,8
Fibras de refuerzo	3,0
Material formador de película (sólidos)	100,0

En este caso, los valores de las CPVC fueron estimados por el método de Gardner (17); en todos los casos se ajustó la tensión superficial de los vehículos a 38 dina.cm⁻¹ con el fin de obtener similares CPVC (entre 64 y 68%). La formulación tipo de las pinturas intumescentes se presenta en la Tabla 2. La manufactura de las pinturas se llevó a cabo en un molino discontinuo de alta velocidad, provisto de una doble camisa

para controlar la temperatura durante la dispersión de los pigmentos, según las reglas del arte en la materia.

3. ENSAYOS DE LABORATORIO

3.1 Preparación de los paneles

Los paneles de madera, seleccionados sin imperfecciones, fueron estacionados en ambiente de laboratorio durante 6 meses hasta alcanzar la humedad de equilibrio y posteriormente lijados para homogeneizar la absorción de los productos a aplicar.

Los citados paneles fueron pintados con los productos intumescentes experimentales con pincel alcanzando aproximadamente 280-300 μm de espesor de película seca en tres capas (48 horas de intervalo entre ellas).

En todos los casos, y con el fin de asegurar el curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones de laboratorio controladas (25 ± 2 °C y $65\pm 5\%$ de humedad relativa) durante diez días.

3.2 Comportamiento frente a la acción del fuego

3.2.1 Conductividad térmica, CT: La determinación se llevó a cabo empleando la ley de Fourier. Los paneles de madera se ensayaron con los tratamientos protectores diseñados, intumescidos y termostatizados a temperatura ambiente (22-25 °C). Los sistemas estudiados presentaron en ambas caras una sección de flujo de 4 cm^2 ; los bordes fueron aislados térmicamente para evitar la disipación lateral del calor calculándose así la conductividad térmica K de la película de las pinturas intumescidas.

3.2.2 Avance de llama, AL: Este ensayo se llevó a cabo en un Túnel Inclinado; la ecuación $AL=Ls-La$ permitió calcular el avance de llama, donde Ls y La son los promedios de los tres avances de llama observados respectivamente en los paneles pintados y en un panel de cemento-asbesto desnudo seleccionado como referencia (distancia debida a la reflexión de la llama, 55 mm); se calculó el promedio de los tres valores consecutivos más altos del avance de llama, medidos con intervalos de 15 segundos, de acuerdo a la Norma ASTM D 3806. El ensayo en este equipo se llevó a cabo sobre paneles de madera (*Araucaria angustifolia*, 610x100 x10 mm).

3.2.3 Índice de Oxígeno, OI: Para esta experiencia, las probetas de madera (*Araucaria angustifolia*, 150x10x10 mm) fueron colocadas en posición vertical en el centro de la columna, con la parte superior a 100 mm por debajo del borde abierto de la misma. Posteriormente, las válvulas fueron reguladas para lograr una velocidad de flujo de 4,0 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; el sistema se purgó de la manera descrita durante 30 segundos. La parte superior del panel de ensayo fue encendida, determinando la concentración crítica de oxígeno que mantuvo la combustión en condiciones de equilibrio. El ensayo fue realizado por triplicado, según los lineamientos de la Norma ASTM D 2863.

3.2.4 Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen, RIB (Cámara Horizontal-Vertical UL 94): El objetivo consistió en determinar el comportamiento a la llama intermitente de probetas de madera (*Araucaria angustifolia*, en forma de prisma rectangular de 200x100x10 mm). Las determinaciones se implementaron por triplicado. Las probetas fueron sostenidas por una agarradera desde el extremo superior, dispuestas de tal manera que su eje longitudinal presente una inclinación de 45° con respecto al plano de apoyo, mientras que su eje transversal se mantuvo en posición paralela a este último (horizontal).

El ensayo se llevó a cabo en la citada cámara para evitar corrientes de aire; este consistió en someter el frente inferior de la probeta a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen dispuesto verticalmente. La llama se ajustó de manera de alcanzar 10 mm de altura del cono azul y el orificio de salida del mechero se dispuso a 15 mm de la superficie en examen. El panel pintado, dispuesto en la posición mencionada, se sometió a la acción de la llama por 20 segundos, con períodos de descanso de 10 segundos. El ciclo de exposición a la llama/reposo se repitió hasta que la llama persista en la superficie por lo menos 5 segundos después de retirar el mechero. Cuando el número de ciclos con comportamiento autoextinguible alcanzó el valor 30 (etapa A), la acción de la llama se extendió a 50 segundos con 10 segundos de reposo (etapa B). Si el sistema persistió comportándose como autoextinguible, se continuó después con otros 35 ciclos manteniendo la incidencia de la llama de manera constante sobre el sustrato (etapa C) hasta 30 minutos como máximo. El número de ciclos con un comportamiento autoextinguible se calificó con 1 y 2 puntos para las etapas A y B respectivamente y con 5 puntos para cada minuto correspondiente a la etapa C. Luego se calculó el puntaje para cada panel y se promediaron los tres valores para su calificación y clasificación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que presentaron las pinturas en los diferentes ensayos se incluyeron en la Tabla 3. Estos indican que se formularon pinturas retardantes de fuego híbridas, con características intumescentes, de excelente performance en los ensayos de Conductividad térmica CT, en el Túnel Inclinado (Avance de llama AL), en la Cabina OI (Índice de oxígeno) y en la Cámara Horizontal-Vertical UL 94 (Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen RIB).

Particularmente merece remarcar que la conductividad térmica de la madera empleada como sustrato se redujo en todos los casos sensiblemente debido a la capacidad aislante de las capas intumescidas.

Esta característica alcanza significación, ya que permite controlar la transferencia de calor en edificios del patrimonio urbano, rural, industrial y religioso, a través de puertas, tabiques o muros divisorios, evitando así que se complete el triángulo de fuego a través del aporte de la energía de activación generada en una conflagración en un ámbito adyacente o contiguo.

Tabla 3. Resultados de las pinturas aplicadas sobre madera

TIPO DE PINTURA	CT, W. m ⁻¹ . K ⁻¹	AL, mm	OI, %	RIB
Resina de caucho clorado, sin fibras	0,026	98	44	210
Resina de caucho clorado, con fibras de carbono	0,022	72	49	245
Resina de caucho clorado, con fibras de vidrio	0,022	60	> 50	250
Resina de caucho clorado, con fibras de aramida	0,020	83	47	235
Resina de caucho clorado, con fibras de alúmina	0,032	55	> 50	250
Resina fenólica, sin fibras	0,031	127	41	205
Resina fenólica, con fibras de carbono	0,030	102	46	230
Resina fenólica, con fibras de vidrio	0,029	85	48	240
Resina fenólica, con fibras de aramida	0,027	88	48	235
Resina fenólica, con fibras de alúmina	0,033	59	> 50	250
Resina epoxídica, sin fibras	0,033	154	38	165
Resina epoxídica, con fibras de carbono	0,028	127	44	220
Resina epoxídica, con fibras de vidrio	0,027	167	34	155
Resina epoxídica, con fibras de aramida	0,026	138	37	190
Resina epoxídica, con fibras de alúmina	0,038	94	45	235
Madera sin tratamiento	0,123	555	16	15

Para analizar el comportamiento de las pinturas ensayadas contra la acción del fuego se fijaron valores numéricos correspondientes a los diferentes ensayos realizados. Los valores 0 y 10 fueron asignados respectivamente para los resultados 0,123 y 0,020 W.m⁻¹.K⁻¹ en el ensayo de conductividad térmica; para 555 y 0 mm de avance neto en el Túnel Inclinado; para 16 y ≥ 50% obtenidos en la Cámara OI y finalmente para 15 y 250 para el RIB en la Cabina UL 94; en todos los casos fueron considerados valores intermedios. Por último, fueron calculados los valores promedio de cada uno de los ensayos realizados. En una última etapa de la interpretación estadística, los valores de todos los ensayos fueron promediados para obtener un resultado global de comportamiento frente al fuego, Tabla 4.

Tabla 4. Resultados estadísticos de las pinturas intumescentes

Variables de formulación		Valor medio
Fibras de refuerzo	Sin fibras	8,2
	Alúmina	9,4
	Vidrio	8,8
	Aramida	8,9
	Carbono	9,2
Material formador de película	Resina de caucho clorado	9,5
	Resina fenólica	9,2
	Resina epoxídica	8,0

4.1 Materiales formadores de película

Los resultados estadísticos indican que todas las pinturas intumescentes presentaron una muy buena eficiencia; sin embargo aquella formulada con resina de *caucho clorado plastificado* exhibió mejor performance frente a la acción del fuego (valor promedio 9,5) que las elaboradas con las *resinas fenólica* y *epoxídica* (valores promedio 9,2 y 8,0 respectivamente).

Con respecto al comportamiento del *caucho clorado plastificado* se infiere, través del análisis de la curva de TGA (detector Shimadzu TGA-50 H, en atmósfera de argón) que son aptas para un servicio continuo a temperaturas de hasta 80 °C (prácticamente pérdida de masa nula) y que se produce una apreciable descomposición por encima de los 130-135 °C, Figura 1.a; a temperaturas más elevadas, el producto se descompone completamente y se carboniza sin fundirse a alrededor de los 200-220 °C (la masa residual a 800 °C alcanza el valor aproximado de 9%). Por otro lado, presenta un bajo valor de OI (22%), aplicada sobre paneles de madera a aproximadamente 100±5 µm de espesor.

En este caso también se estudió el "composite" formado por el caucho clorado plastificado y las diferentes fibras en un nivel de estas últimas sensiblemente superior a las incluidas en la formulación de las pinturas intumescentes para determinar claramente la influencia de su incorporación (30% v/v).

Los resultados alcanzados mediante las curvas de TGA obtenidas en el citado detector Shimadzu indicaron un residuo carbonoso a 800 °C que osciló, dependiendo de la fibra, entre el 57 y el 92% (el valor más elevado correspondió a la alúmina, seguido por el carbono, la aramida y el vidrio, en ese orden), rango superior al de las resinas fenólica y epoxídica. Además, el OI del "composite" aplicado sobre paneles de madera, también a aproximadamente 100±5 µm de espesor, ascendió hasta el 45% y en algunos casos superó el 50%, según la naturaleza de la fibra de refuerzo.

Por otro lado, se puede mencionar que la *resina fenólica* demostró una mayor retardancia a la llama probablemente debido a su mayor estabilidad térmica que la resina de caucho clorado; presenta una difícil ignición y una gran tendencia a la formación de "char" durante la descomposición térmica. Esta última característica se determinó mediante la interpretación de la curva de TGA, Figura 1.b. Así, hasta los 350 °C la pérdida de masa fue solo del 12%; a partir de dicha temperatura, el descenso fue brusco hasta los 600 °C (la masa residual fue del 58%) y finalmente desde los 600 °C hasta los 800 °C la disminución fue gradual alcanzando un valor final de residuo del 53%. Además, la resina fenólica empleada presentó un relativamente elevado valor de OI (26%) aplicada sobre paneles de madera a aproximadamente 100±5 µm de espesor, lo cual permite clasificarla como autoextinguible.

Por otro lado, dado que las reacciones de curado involucran la generación de agua, esta puede permanecer atrapada en el "composite" y durante la acción de la llama resultar eliminada en forma de vapor, consumiendo calor sensible y latente de vaporización, lo cual retarda el incremento de la temperatura del sistema.

Asimismo, resulta oportuno mencionar que se estudió el "composite" formado por la resina fenólica y las diferentes fibras, en un nivel también del 30% v/v. Los resultados alcanzados mediante las curvas de TGA obtenidas en el citado detector Shimadzu indicaron un residuo carbonoso a 800 °C que osciló entre el 45 y el 89% según el tipo de fibra (en el mismo orden citado para el caso de la resina de caucho clorado).

Además, el OI del "composite" aplicado sobre paneles de madera, también a aproximadamente 100 ± 5 μm de espesor, ascendió desde el 41% hasta el 46%, según la fibra considerada, por lo que se comporta como autoextinguible. Las propiedades mencionadas fundamentan el excelente comportamiento en los ensayos realizados de las pinturas intumescentes formuladas con la resina fenólica tipo resol modificada.

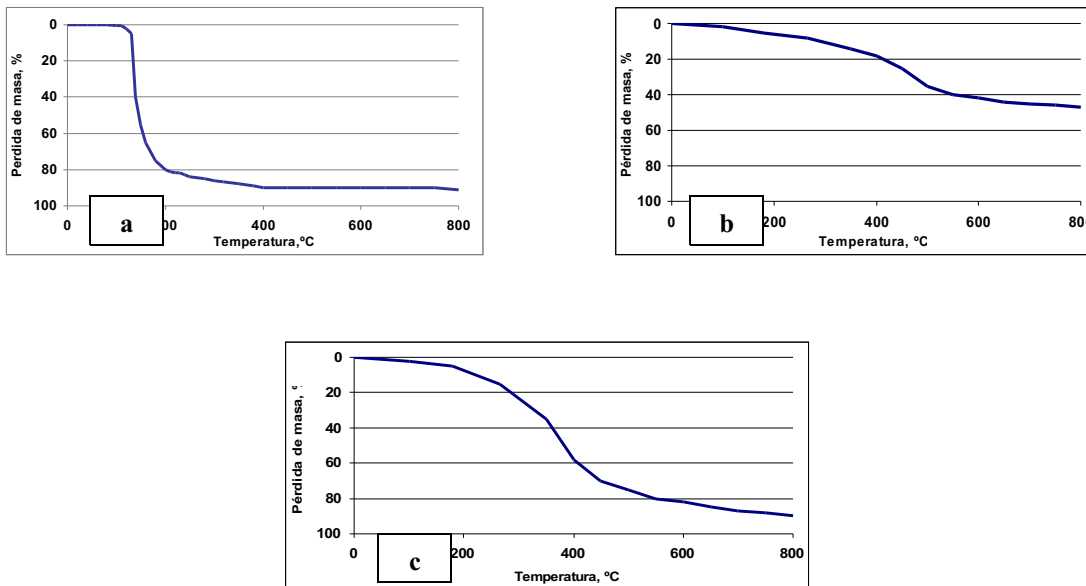


Figura 1. Análisis termogravimétrico (TGA) de las resinas: Caucho clorado plastificado (a); resina fenólica (b); resina epoxi-poliáamida (c)

Finalmente, la *resina epoxídica* empleada se caracteriza por su reducida tendencia a la formación de "char" durante la descomposición térmica, Figura 1.c. La curva de TGA correspondiente a esta resina presentó un descenso inicial en forma gradual hasta los 150 °C (en este rango la pérdida de masa fue aproximadamente del 5%); entre los 150 y 450 °C, la descomposición de la resina (base epoxídica y agente de curado) condujo a una disminución de masa de un 70%; a partir de los 450 °C y hasta aproximadamente los 800 °C, la pérdida fue gradual llegando aproximadamente al 90% (10% de residuo sólido).

Esta resina epoxídica posee además un reducido valor de OI (21%) aplicada sobre paneles de madera a aproximadamente 100 ± 5 μm de espesor, es decir que se inflaman expuestas a la atmósfera en presencia de una suficiente energía de activación.

Asimismo, también se estudió el "composite" formado por la resina epoxídica y las diferentes fibras en un nivel de estas últimas del 30% v/v.

Los resultados alcanzados mediante las curvas de TGA obtenidas en el citado detector Shimadzu indicaron un residuo carbonoso a 800 °C que osciló para las diferentes fibras entre el 26 y el 71% (sensiblemente inferior al de las otras resinas consideradas), con la misma secuencia de eficiencia que en los dos casos anteriores.

Además, el OI del "composite" aplicado sobre paneles de madera, también a aproximadamente 100 ± 5 μm de espesor, ascendió hasta el 34-41% para las diferentes fibras estudiadas. Las características citadas permitirían fundamentar el inferior comportamiento de las pinturas basadas en la resina epoxi-poliamina.

4.2 Fibras de refuerzo

Todos los sistemas híbridos presentaron mejor performance que las pinturas de referencia (sin fibras de refuerzo). En general, el comportamiento superior fue presentado por las pinturas con fibras de alúmina, carbono, aramida y vidrio en su composición, en ese orden.

Las *fibras de alúmina* empleadas, compuestas en este caso por 85% de Al_2O_3 y 15% de SiO_2 en peso, son termo-resistentes ya que exhibieron una reducida pérdida de masa en el ensayo TGA (detector Shimadzu TGA-50 H, 10 °C/min en atmósfera oxidante); este fue alrededor de solo el 2,5%, Figura 2.a. Esta característica se correlaciona con la elevada temperatura que puede operar en servicio sin disminución significativa de sus propiedades (Tabla 1, 950 -1000 °C).

Las *fibras de carbono* tienen una gran reactividad en atmósfera oxidante cuando se sobrepasan los 600-650 °C, registrándose una sensible reducción de masa hasta los 700 °C; luego la pérdida es más gradual, llegando a los 800 °C con peso residual de solo el 5% (combustión prácticamente completa), Figura 2.b. Se concluye que las características citadas otorgan buenas propiedades ignífugas en presencia de abundante oxígeno pero en rangos de temperaturas más limitados que las fibras de alúmina.

Por su parte, las *fibras de aramida* tienen una estabilidad térmica que se extiende hasta los 400 °C, Figura 2.c; luego, se registra un brusco descenso hasta los 600 °C para finalmente presentar un bajo residuo final en la atmósfera altamente oxidante. Se observa que dado que es un material orgánico de alto peso molecular, requiere un elevado nivel de oxígeno para su combustión y contribuye además a la formación de "char".

Finalmente, las *fibras de vidrio* soportan hasta los 250 °C sin perder prácticamente masa, aunque ligeramente se ablandan a partir de esa temperatura; luego, se produce solo una ligera disminución, observándose a 800 °C un alto residuo final de 99,4%, Figura 2.d.

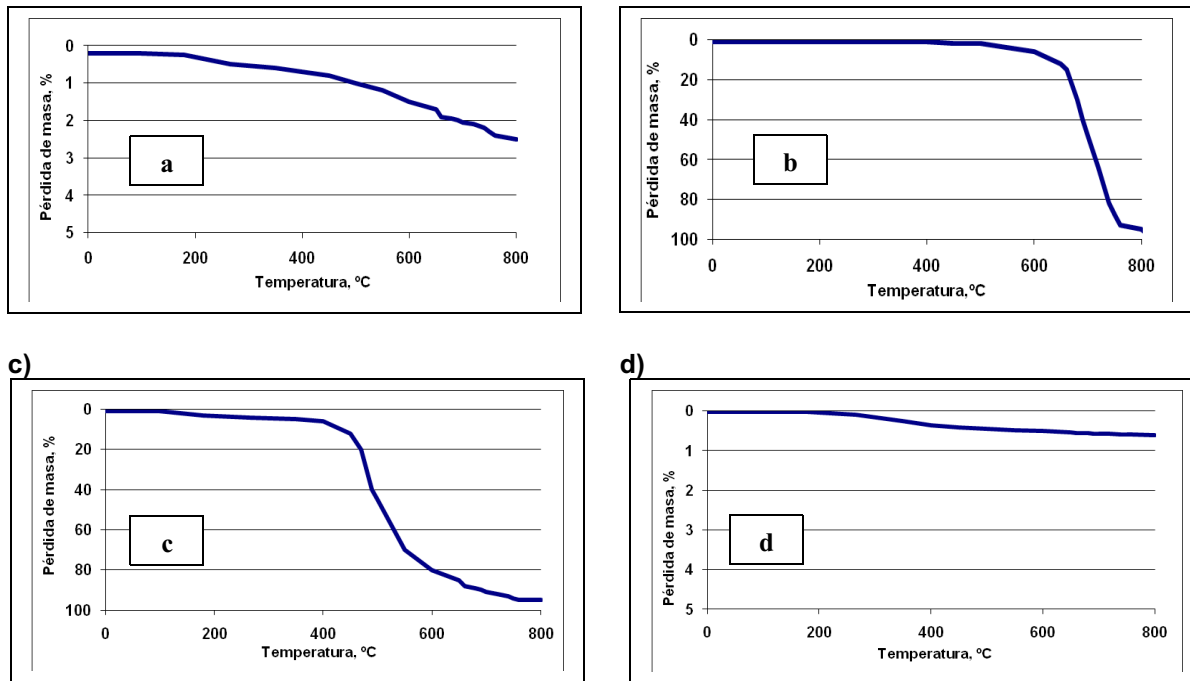


Figura 2. Análisis termogravimétrico (TGA) de las fibras de refuerzo: Fibras de alúmina (a); fibras de carbono (b); fibras de aramida (c) y fibras de vidrio (d)

CONCLUSIONES

- Los ensayos sobre las pinturas intumescentes híbridas permitieron establecer una diferencia de comportamiento según el tipo de material formador de película empleado: la mejor respuesta (performance frente a la acción del fuego) fue alcanzada por la resina de caucho clorado plastificado, seguida por la fenólica modificada y finalmente por la epoxi-poliamina, en ese orden.
- Con respecto a las fibras de refuerzo, las formulaciones híbridas presentaron un significativo mejor comportamiento relativo que las diseñadas sin fibras de refuerzo (pinturas de referencia). Cabe mencionar que la mejor performance, en general (depende significativamente del tipo de material polimérico) fue presentada por las pinturas con fibras de alúmina, carbono, aramida y vidrio en su composición, en ese orden.
- La adecuada adhesión entre las dos fases (fibras de refuerzo y material formador de película) resulta indispensable para optimizar el comportamiento del material compuesto ya que se requiere que se genere un enlace estable, de carácter físico o químico.
- Se puede concluir que la elección de la resina y de las fibras de refuerzo, según su estabilidad térmica, es de suma importancia: los resultados indican la significación de conocer previamente las características de los componentes individuales en estudio

para estimar la performance frente al fuego del sistema compuesto, contemplando posibles efectos sinérgicos como los evidenciados en el presente trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), a la UTN (Universidad Tecnológica Nacional) y a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) de Argentina por su apoyo para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Noumowe, A. N., Siddique, R. and Debicki, G. (2009), "Permeability of high-performance concrete subjected to elevated temperature (600 °C)", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 5, May 2009, pp. 1855-1861.
- [2] Atienz, J. M. and Elices, M. (2009), "Behavior of prestressing steels after a simulated fire: Fire-induced damages", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 8, August 2009, pp. 2932-2940.
- [3] Schneider, U. (1988), "Concrete at high temperatures: a general review", *Fire Safety Journal*, Vol. 13, No.1, April 1988, pp. 55-68.
- [4] Tanyildizi, H. and Coskun, A. (2008), "The effect of high temperature on compressive strength and splitting tensile strength of structural lightweight concrete containing fly ash", *Construction and Building Materials*, Vol. 22, No. 11, November 2008, pp. 2269-2275.
- [5] Bailey, C. G. and Toh, W. S. (2007), "Behaviour of concrete floor slabs at ambient and elevated temperatures", *Fire Safety Journal*, Vol. 42, No. 6-7, September-October 2007, pp. 425-436.
- [6] Di Blasi, C., Branca, C. (2001), "Mathematical Model for the Nonsteady. Decomposition of Intumescent Coatings", *AIChE Journal*, Vol. 47, No. 10, October 2001, pp. 2359-2370.
- [7] Farina, G. (1999), "Mechanism of functioning of intumescent paints", *Anticorrosione*, Vol. 7, No. 25, June 1999, pp. 29-33.
- [8] Olcese, T., Pagella, C. (1999), "Vitreous fillers in intumescent coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 6, No. 4, September 1999, pp. 231-241.
- [9] Zaikov, G. E., Lomakin, S. M. (1998), "Polymer flame retardancy: a new approach", *J. of Applied Polymer Sci.*, Vol. 68, No. 5, December 1998, pp. 715-725.
- [10] Drysdale, D. (2004), Chapter "Fire safety design requirements of flame-retarded materials", *Book Fire Retardant Materials*, Ed. Woodhead Publishing Ltd. and CRC Press LLC, Reprinted 2003-2004, pp. 378-397.
- [11] Caicedo, J. C., Ipaz L., Vanegas, O., Aperador, W., Cundar, A. y Delvasto, S. (2009), "Diseño y caracterización de un compuesto fibrorreforzado de matriz polimérica y fibra de carbono como modelo en la implementación de cascos para ciclismo", *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*; Vol. S1, No. 3, julio 2009, pp. 1127-1132.
- [12] Gómez, A. M., Alzate, C. C., Márquez, A., Restrepo, J. W. y Jaramillo, F. (2009), "Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tracción de algunos refuerzos de fibras para matrices cerámicas o poliméricas", *Revista EIA*, No. 11, julio 2009, pp. 65-75.
- [13] Li Bo, S. L., Liu, X., Tianmin, W., Ishii, K., Sasaki, Y., Kashiwaya, Y., Takahashi, H. and Shibayama, T. (2000), "Structure and morphology transition of CePO₄ coatings on alumina fibers", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, No. 4, April 2000, pp. 343-347.
- [14] Dutra, R. C. L., Soares, B. G., Campos, E. A. and Silva, J. L. G. (2000), "Hybrid composites based on polypropylene and carbon fiber and epoxy matrix", *Polymer*, Vol. 41, No. 10, May 2000, pp. 3841-3849.
- [15] Perepelkin, K. E., Andreeva, I. V., Pakshver, E. A. and Morgoeva, I. Y. (2003), "Thermal Characteristics of Para-Aramid Fibres", *Fibre Chemistry*, Vol. 35, No. 4, April 2003, pp. 265-269.
- [16] Latere Dwan'isa, J. P., Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. and Kazemizadeh, M. (2004), "Biobased polyurethane and its composite with glass fiber", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 6, June 2004, pp. 2081-2087.
- [17] Gardner, H. A. and Sward, G. G. (1972), "Paint Testing Manual", Ed. ASTM STP 500, Chapter 6.1.