

**COMPORTAMIENTO DE PELICULAS DE PINTURA EN MEDIO ACUOSO
MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD, CAPACIDAD, RESISTENCIA OHMICA
Y PERMEABILIDAD ***

Dr. Vicente F. Vetere**

Dr. Epifanio Rozados***

Tco. Qco. Ricardo Carbonari

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC).
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.
- *** Responsable del Area Corrosión del LEMIT.

INTRODUCCION

La función primordial del uso de las pinturas como medio de protección contra la corrosión es aislar la superficie metálica del medio que la rodea, potencialmente agresivo, mediante la formación de una película.

El comportamiento de un determinado esquema de pintado dependerá de las propiedades físicas, eléctricas y electroquímicas de esa película, como asimismo de las características superficiales del metal y la naturaleza del medio en que el metal pintado deberá prestar su servicio. Es evidente, por lo tanto, que el mecanismo que gobierna la acción protectora es sumamente complejo y es resultado de la acción concurrente de múltiples factores.

Por este motivo, se ha estimado conveniente realizar este estudio en sucesivas etapas, con el fin de evaluar separadamente cada uno de los aspectos parciales del problema (1).

En el presente trabajo se trata de caracterizar propiedades físicas y eléctricas de la película de pintura aislada o unida al sustrato metálico, actuando en calidad de membrana semipermeable y evaluar así el efecto de "barrera" de la misma en lo que respecta a la conductividad eléctrica y transferencia de iones.

El conocimiento de estas propiedades interesa, por un lado, para determinar su comportamiento frente al pasaje de corriente eléctrica y por otro, para establecer la naturaleza y concentración de las sustancias que atraviesan la película. Se determinan así cuali y cuantitativamente los iones que entran en reacción con el metal de base o con los pigmentos inhibidores y el grado de disipación de los productos de reacción.

El conocimiento de las características físico-químicas de las cubiertas orgánicas, permitirá establecer su posible comportamiento en medio acuoso (en especial salino) y por lo tanto lograr un mayor ajuste en la elección de los sistemas de pintado que se utilizan en medios de gran agresividad.

MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y PERMEABILIDAD

Obtención de la película

Se trabaja con una plancha de bronce rectificada y amalgamada de 15 x 35 cm y 2,5 cm de espesor. Sobre esta plancha se aplican las pinturas haciendo uso de extendedores de distintos espesores, comprendidos ente los 75 y 300 μ . Se deja secar la pintura durante 48 horas, y luego se separa la película formada del soporte, se lava con ácido nítrico (1:3) para eliminar restos de mercurio y luego con agua destilada. Finalmente se deja secar al aire. De esta manera queda lista para ser empleada en los ensayos.

Celda soporte

Consiste en un tubo abierto de PVC (cloruro de polivinilo), en forma de cilindro achatado en uno de los bordes (figura 1) con una longitud de 10 cm y un diámetro de 5 cm. La película se fija sobre el borde achatado utilizando como ligante el vehículo de la pintura correspondiente.

Medidas de permeabilidad

Se basan en medir la transferencia de iones a través de la película en función del tiempo de contacto con una solución salina.

Los ensayos se realizan con soluciones de cloruro de sodio (36 g/l) y de hidróxido de sodio (40 g/l). La primera de estas sustancias se eligió por ser el cloruro de sodio el principal componente del agua de mar; el hidróxido de sodio, se lo utilizó teniendo en cuenta los efectos de alcalinización que se producen en los sistemas que combinan pinturas y protección catódica.

El sistema de trabajo que se utiliza en ambos casos puede verse en la figura 2. Consiste en una cuba donde se coloca la solución. Dentro de estas cubas se introducen las películas de pinturas fijadas a las celdas de PVC mediante el vehículo.

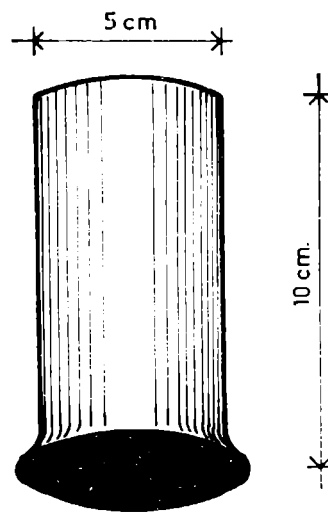


FIGURA 1

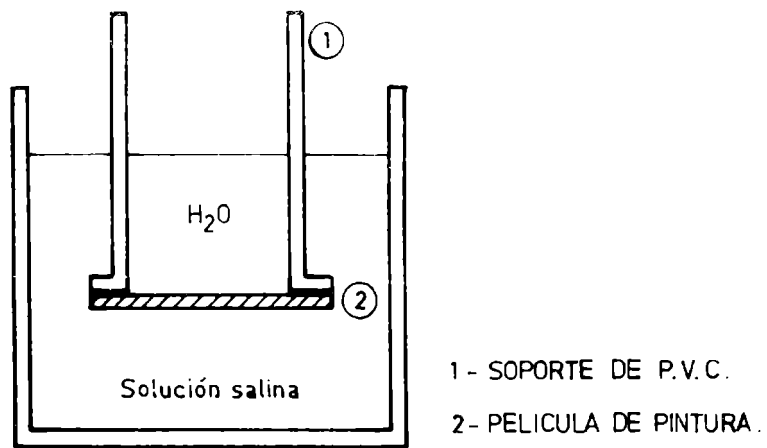


FIGURA 2 - MEDIDAS DE PERMEABILIDAD.

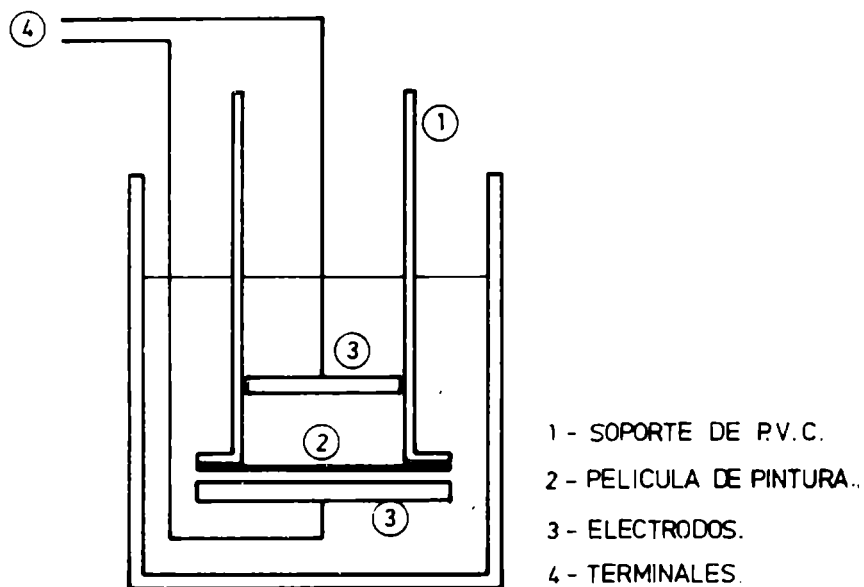


FIGURA 3 - MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

Dentro del soporte se coloca agua bidestilada, y el sistema se cierra herméticamente, para evitar absorción de dióxido de carbono.

Para medir la velocidad de pasaje de cloruro de sodio se toman muestras periódicamente en la solución contenida en el soporte y se determina el contenido de sodio por absorción atómica. Para la medida de la transferencia de hidróxido de sodio además de la determinación de sodio por dicho método se sigue el curso del proceso, midiendo la variación de pH.

Medidas de conductividad

Se basan en determinar cómo se modifica la conductividad entre dos electrodos de acero inoxidable sumergidos en solución de cloruro de sodio al 3,6 por ciento cuando se introducen entre ellos diferentes películas de pintura.

El sistema de trabajo es similar al del caso anterior, con la diferencia de que también el soporte de PVC se llena con solución salina .

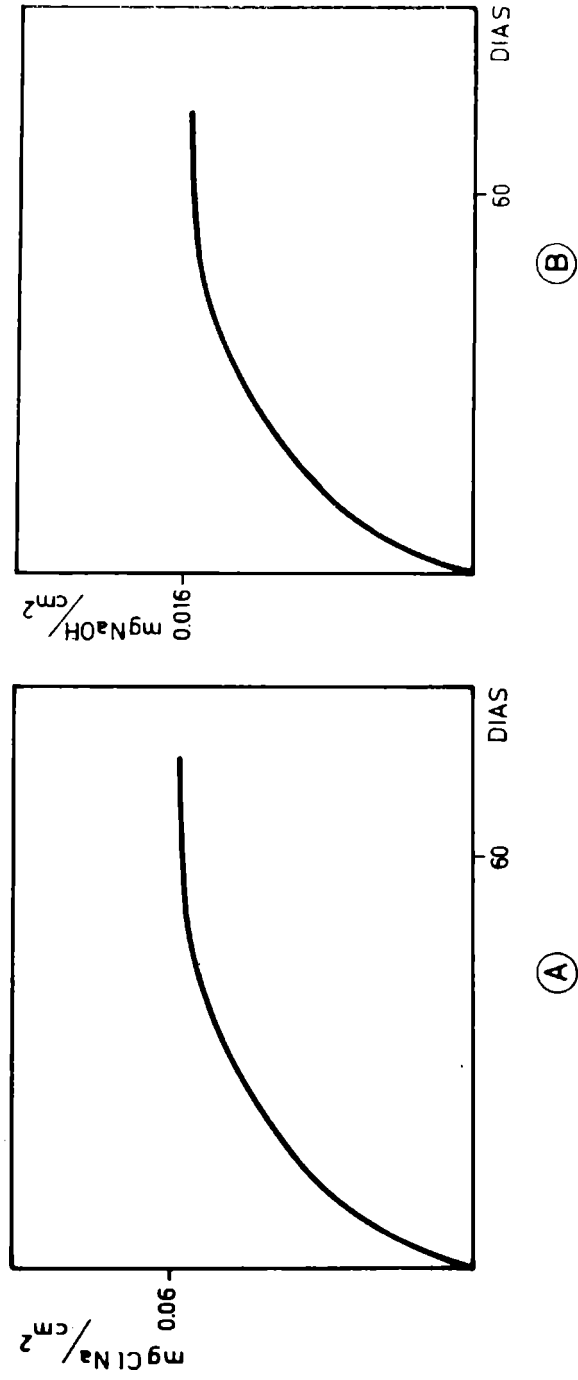


FIGURA 4 - TRANSFERENCIA DE IONES (ejemplo para vinílico de 20μ)

Las medidas de conductividad se realizan con un puente de conductividad. El conjunto de celdas, electrodos se ha esquematizado en la figura 3.

Resultados

La composición de las pinturas ensayadas puede verse en la tabla I.

Los resultados de las medidas de transferencia de cloruro de sodio e hidróxido de sodio se presentan en las tablas II y III y las de conductividad en la tabla IV.

La variación de estos parámetros en función del tiempo se representa en los gráficos de las figuras 4 y 5.

MEDIDAS DE CAPACIDAD Y RESISTENCIA OHMICA

Fundamento

Los fenómenos capacitivos y óhmicos que experimenta una probeta de hierro pintada cuando se produce el pasaje de corriente, pueden asimilarse al que sufre un circuito equivalente constituido por una capacidad (C), una resistencia en serie (R_s) y otra en paralelo (R_p), según el esquema de la figura 6.

Cuando a un circuito de este tipo se le aplica una diferencia de potencial, se observa primero un incremento rápido de la corriente (carga del condensador). Luego va descendiendo hasta un valor constante, que es más pequeño cuanto más grande sea la resistencia en paralelo; llega a ser cero cuanto ésta es infinita.

La variación de la corriente con el tiempo puede verse en la figura 7.

El tiempo que tarda la corriente en llegar a un valor 0,368 de la corriente pico (I_p) se denomina constante de tiempo (τ) del sistema RC y se puede demostrar que equivale al producto de la capacidad (C) por la resistencia en serie

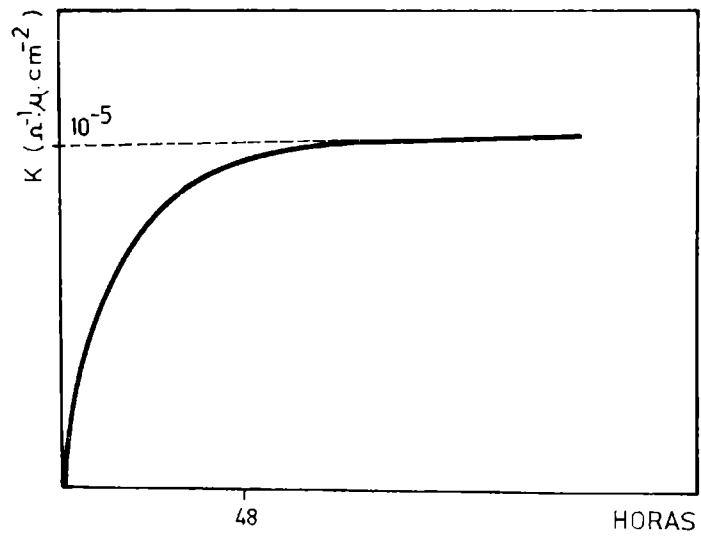


FIGURA 5 - MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

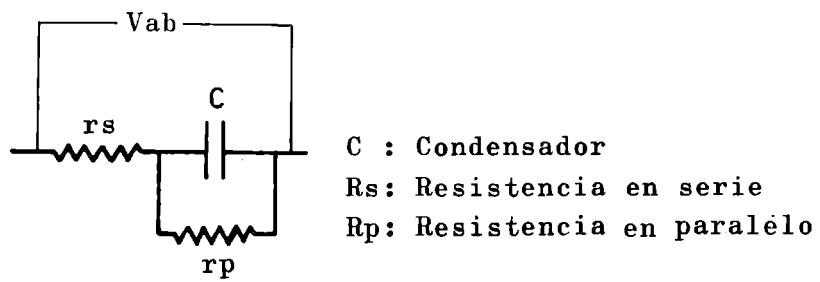


FIGURA 6 - CIRCUITO EQUIVALENTE.

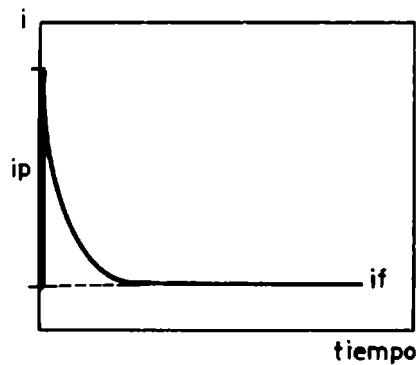


FIGURA 7 - CIRCUITO R.C.-Gráfico corriente tiempo.

asociada (r_s) es decir:

$$\tau = r_s \cdot C \text{ (ver apéndice)} \quad (1)$$

La corriente límite i_f que circula luego de la carga del condensador está dada por la relación entre la caída de potencial (V_{ab}) aplicada y la suma de la resistencia r_s y r_p (figura 6) es decir:

$$i_f = \frac{V_{ab}}{r_s + r_p} \quad (2)$$

El análisis de este circuito RC, se puede asociar con los fenómenos óhmicos y capacitivos que suceden en las probetas en ensayo.

Efectos óhmicos

La corriente final se puede deber a fugas del condensador por efectos de borde, pasaje de corriente por conducción electrónica o pasaje de corriente por conducción iónica.

Relacionando los resultados obtenidos de medidas en el aire y en solución salina se puede estimar el grado de contribución de cada uno de los parámetros mencionados.

Además, el pasaje de corriente, fundamentalmente cuando se trabaja en solución salina, se ve afectado por la variación de la "resistencia de polarización", que incluye además de la óhmica, las de transierencia de cargas y masa. Por tal razón para estimar cuánto inciden los sobrepotenciales no óhmicos sobre la resistencia total se realiza un ensayo en blanco, es decir con una probeta de hierro desnuda.

Efectos capacitivos

En el caso de las probetas en ensayo, no se determina exactamente la capacidad, tal como sucedería con un condensador convencional. En éste, la capacidad es relativamente independiente de la carga suministrada, mientras que en el caso de los sistemas que se estudian en este trabajo, el pasaje de corriente modifica la composición de la doble capa y esto hace que la capacidad varíe con el modo operacional de carga. De todas formas, en este trabajo se trata de estimar el efecto capacitivo de las distintas películas de pintura en ensayo y tener así un valor semi cuantitativo promedio de la capacidad de las cubiertas y su relación entre los diferentes casos, según un tipo de medida común en todas las experiencias.

Medidas

Las medidas de capacidad y resistencia se realizan en el aire con diferentes grados de humedad y en solución de cloruro de sodio al 3,6 por ciento.

En lo que respecta a las medidas en el aire, la celda empleada consta de una plancha de hierro tipo SAE 1010 de 15 por 30 por 2 cm rectificada y desoxidada, sobre la cual se extiende la pintura que se deja secar durante 48 horas. Una vez seca, se adhiere sobre la pintura un tubo cilíndrico de acrílico de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura usando como ligante una mezcla de vaselina y parafina. El conjunto se coloca en un recipiente de cierre hermético, donde se mantiene en condiciones de humedad constante por medio de soluciones acuosas de ácido sulfúrico durante 48 horas (3).

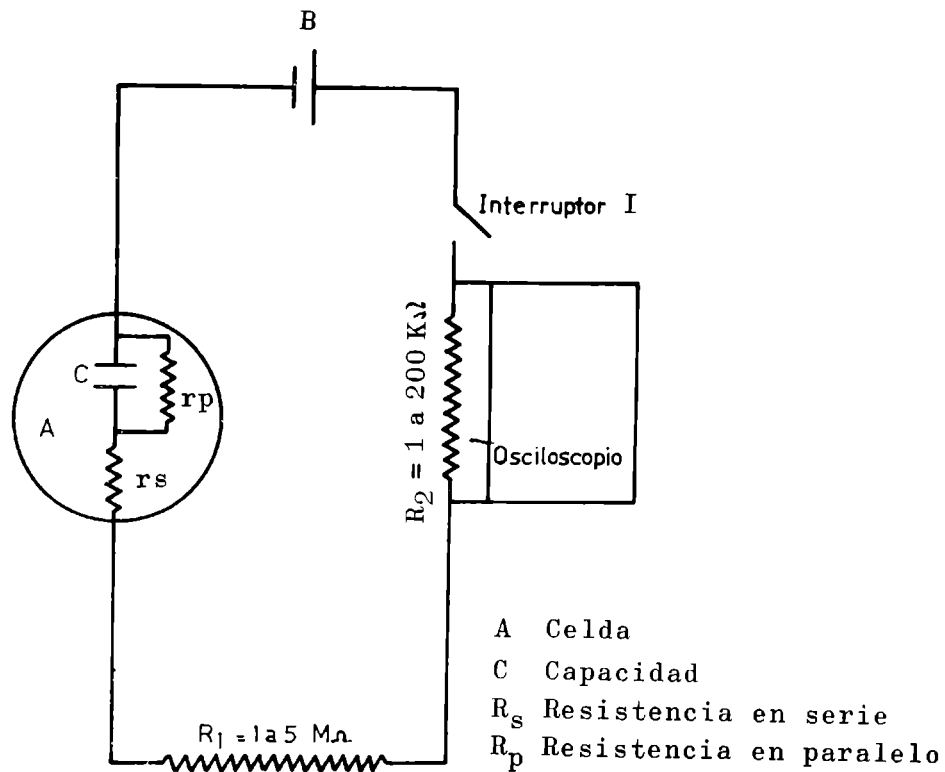


FIGURA 8 - CIRCUITO PARA MEDIR RESISTENCIA Y CAPACIDAD

Luego, se coloca dentro del tubo mercurio (0,5 a 1,0 cm de altura). Uno de los terminales se conecta al mercurio y el otro a la plancha de hierro. En la tabla V se indican los valores correspondientes.

El esquema del sistema puede verse en la figura 9. Las medidas se realizan después de los dos días de acondicionamiento.

Las medidas en medio acuoso se efectúan sobre una plancha de hierro similar a la mencionada para las medidas en el aire. Se extiende la película de pintura, se deja secar durante 48 horas y luego de ese lapso se le adhiere el tubo de acrílico ya mencionado. Dentro del tubo se coloca una solución de cloruro de sodio al 3,6 por ciento y un disco de acero inoxidable que actúa como uno de los electrodos. El otro electrodo es la plancha de hierro.

El esquema del conjunto puede verse en la figura 10,

Circuito

Para la determinación de la capacidad y resistencia se ha utilizado el sistema ya mencionado de medidas en estado transitorio sobre un circuito cuyo esquema puede verse en la figura 8.

El circuito consta de una batería (B), que puede suministrar tensiones de hasta 24 voltios. La celda de trabajo (A) está conectada en serie con una resistencia de alto valor R_1 (del orden del $M\Omega$) y otra menor, R_2 , que se conecta al osciloscopio para medir la caída de tensión que provoca la corriente al pasar a través de dicha resistencia.

El interruptor I sincroniza, mediante un sistema electrónico, la conexión de la batería con el disparo del osciloscopio.

El osciloscopio utilizado es TEKTRONIX, con memoria.

Cálculos

El cálculo de la capacidad y la resistencia se realiza aplicando las ecuaciones (1) y (2) respectivamente. Debe recordarse que con el circuito la resistencia total, en serie con el condensador, (R_s) es igual a:

$$R_s = R_1 + R_2 + r_s \quad (3)$$

La resistencia en paralelo se expresa por r_p , y la resistencia total del circuito (R_t) es:

$$R_t = R_1 + R_2 + r_s + r_p \quad (4)$$

Si se mide el tiempo característico para dos valores diferentes de R_1 ($1M\Omega$ y $2M\Omega$) resulta, combinando las ecuaciones (1) y (3):

$$r_s = \frac{\tau_2 (R_1 + R_2) - \tau_1 (R'_1 + R_2)}{\tau_1 - \tau_2} \quad (5)$$

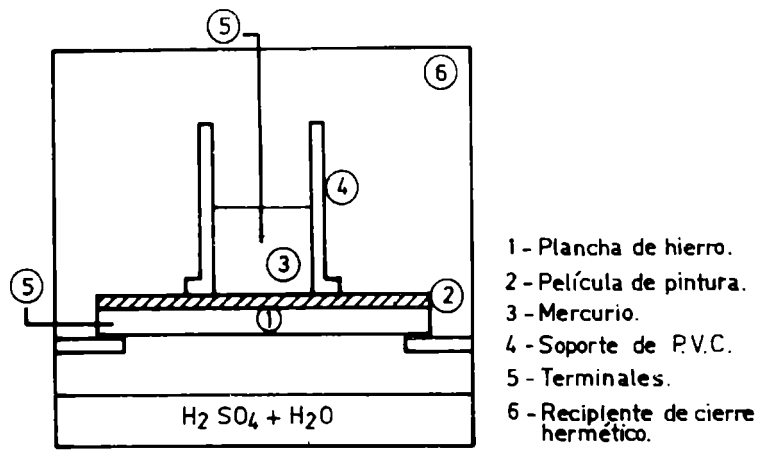


FIGURA 9 - MEDIDAS DE RESISTENCIA Y CAPACIDAD EN EL AIRE.

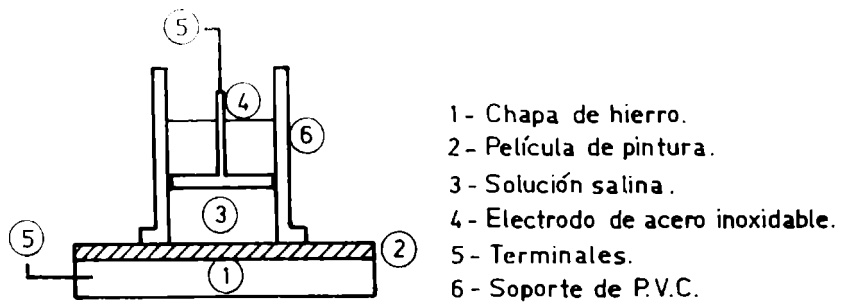


FIGURA 10 - MEDIDAS DE RESISTENCIA Y CAPACIDAD EN AGUA.

donde τ_1 es el tiempo característico para el sistema cuando $R_s = R_1 + R_2 + r_s$ y τ_2 es el tiempo característico cuando $R_s = R'_1 + R_2 + r_s$.

Conocido r_s por la ecuación (5), se calcula la capacidad mediante la ecuación siguiente:

$$C = \frac{\tau}{R_1 + R_2 + r_s} \quad (6)$$

Mediante la ecuación:

$$R_T = R_1 + R_2 + r_s + r_p = \frac{V_{AB}}{i_f} \quad (7)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (5) se puede calcular la componente en paralelo con el condensador (r_p).

De esta forma se obtienen todos los valores buscados de capacidad (C) y de resistencia r_s y r_p .

La respuesta del circuito y la exactitud que se puede lograr con el mismo se comprobó sustituyendo la celda por un sistema de capacitor y resistor en serie y en paralelo patrones, obteniéndose desviaciones en las medidas del orden del 5 por ciento respecto a los valores nominales con una reproductibilidad del 1 por ciento.

Resultados

La composición de las películas ensayadas es la indicada en la tabla I. Los resultados de las medidas de capacidad y resistencia en aire se informa en las tablas VI y VII y las correspondientes a las medidas en solución salina en las tablas VIII y IX.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1. PELICULA AISLADA

Conductividad

Se puede ver en la tabla IV que la resistencia aumenta

linealmente con el espesor de la película. Además la resistencia decrece al aumentar la polaridad de la película.

La figura 5 indica cómo varía la conductividad en función del tiempo de inmersión.

Permeabilidad

Todas las membranas ensayadas resisten la acción del cloruro de sodio, pero sólo la vinílica no se destruye por efecto del NaOH.

La permeabilidad decrece linealmente con el espesor (tablas II y III) y la transferencia de cloruros aumenta con la polaridad de la película.

En la figura 4, los gráficos A y B muestran cómo varía la transferencia de iones en función del tiempo de contacto.

La comparación entre los valores de las tablas II y III con los de la IV evidencian una correspondencia directa entre la conductividad y la permeabilidad a los iones.

2. PROBETAS PINTADAS

Resistencia en aire

Se había supuesto un circuito con una capacidad, una resistencia en serie y otra en paralelo como equivalente al efecto de la película sobre la probeta metálica. La aplicación de la ecuación (5) demuestra que la componente en serie es despreciable en el orden de la reproductibilidad de las medidas.

El alto valor de resistencia de la membrana vinílica, unido al crecimiento lineal de la resistencia con el aumento de espesor indica que el efecto de fuga de corriente por los bordes es mínimo.

En todos los casos la resistencia aumenta linealmente con el espesor. El incremento de humedad hace disminuir el valor de la resistencia siendo este efecto más marcado cuanto más polar es la película.

Resistencia en agua

Al aplicar una corriente continua a este sistema lo que se mide es en realidad una "resistencia de polarización" en

la cual la caída óhmica es sólo una parte.

En todos los casos la resistencia aumenta linealmente con el espesor. La polaridad disminuye la resistencia.

Si se hace una comparación entre las medidas en aire y en agua se nota el marcado decrecimiento de la resistencia en este último medio. Por otra parte si se compara el valor de resistencia entre las probetas pintadas sumergidas en agua y el de las mismas películas aisladas, se nota que en el último caso la resistencia es menor.

Medidas de capacidad en aire y en agua

Cuando las medidas se efectúan en el aire, se observa que la capacidad disminuye linealmente con el espesor y aumenta con la polaridad de la película y también con el aumento de humedad. En agua, la capacidad es mucho mayor que en el caso anterior.

En todos los casos se tiene una capacidad mayor que la del hierro desnudo, siendo más marcada la diferencia cuanto mayor es la polaridad de la película.

CONCLUSIONES

1. Del estudio de los resultados se desprende que la película de pintura, frente al pasaje de una corriente continua tiene un comportamiento que se lo puede asimilar a un modelo eléctrico formado por un condensador y una resistencia en paralelo.

2. Queda demostrado que:

- a) la resistencia es inversamente proporcional a la permeabilidad iónica;

- b) la capacidad crece con el aumento de polaridad de la película; y
- c) la capacidad (C) y la resistencia (R) varían linealmente con el espesor (l) y el área expuesta (S) de la película según ecuaciones del tipo:

$$C = K \frac{S}{l} \qquad R = K' \frac{l}{S}$$

3. De lo expuesto anteriormente se deduce que las medidas de resistencia pueden utilizarse para medir el efecto de barrera y las de capacidad para determinar el grado de polaridad de la película.

4. Estas medidas pueden aplicarse a diferentes casos prácticos, como ser:

- a) compatibilidad entre densidad de corriente y esquema de pintado en protección catódica.
- b) ajuste de formulaciones de pinturas anticorrosivas con selección adecuada de vehículos y pigmentos para lograr un mayor "efecto de barrera" unido a un buen poder inhibidor.
- c) estudio del envejecimiento de películas ya sea debido a deterioro mecánico, por medidas de resistencia o por modificaciones químicas en el sentido de cambios de polaridad (polimerización, oxidación, etc.), por medidas de capacidad.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Vetere V., Rozados E., Eugeni O.- "Evaluación del poder inhibidor de pigmentos por técnicas electroquímicas". ANALES-LEMIT, 3-1975.
- (2) Lyon W. V.- "Transient Analysis of Alternating Current Machinery". J. Wiley and sons, New York, 1954.
- (3) Hodgman.- "Handbook of Chemistry and Physics".
- (4) Jones D. A. and Greene N. D.- Corrosion, 22, 198 (1966).

T A B L A I

PINTURAS ENSAYADAS

Denominación	Composición del sólido
V	Resina vinílica VAGH
VF	Resina vinílica 62 %, óxido férrico 38 %
VC	Resina vinílica 62 %, tetroxicromato de cinc 38 %
VFC	Resina vinílica 62 %, tetroxicromato 31 %, óxido férrico 7 %
FA10	Barniz fenólico 90 %, resina alquídica 10 %
FA20	Barniz fenólico 80 %, resina alquídica 20 %
FC37	Barniz fenólico 63 %, caucho clorado 37 %
FC20	Barniz fenólico 80 %, caucho clorado 20 %
FC11	Barniz fenólico 89 %, caucho clorado 11 %

T A B L A II

TRANSFERENCIA DE CLORURO DE SODIO

Membrana	Espesor	Sodio transferido (mg ClNa/cm ²)
V	20	0,06
V	40	0,04
V	60	0,01
FA10	30	0,48
FA10	60	0,23
FA20	30	0,80
FA20	60	0,39
FC11	30	0,15
FC11	60	0,07
FC20	30	0,09
FC20	60	0,04
FC37	30	0,07
FC37	60	0,03

Nota.- Tiempo de estabilización: 60 días
 Superficie expuesta: 20 cm²
 Promedio de 20 determinaciones
 Reproducibilidad: 10 %

T A B L A III

TRANSFERENCIA DE HIDROXIDO DE SODIO

Membrana	Espesor (μ)	pH final	Sodio transferido (mg NaOH/cm ²)	
			Calculado por pH	Medido por absorción atómica
V	20	8,50	0,013	0,016
V	40	8,20	0,006	0,008
V	60	8,00	0,004	0,004

Nota.- Tiempo de estabilización: 60 días

Superficie expuesta: 20 cm²

Promedio de 20 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

pH inicial \approx 7,00

Las películas fenólicas no resisten el NaOH

TABLA IV. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD *

Membrana	Espesor (μ)	Resistencia total (Ω)	Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu^{-1}$)
V	20	78×10^4	78×10^4
V	40	156×10^4	78×10^4
V	60	234×10^4	78×10^4
VF	30	78×10^4	52×10^4
VF	60	156×10^4	52×10^4
VC	30	17×10^4	11×10^4
VC	60	33×10^4	11×10^4
VFC	30	50×10^4	33×10^4
VFC	60	99×10^4	33×10^4
FA10	30	50×10^4	34×10^4
FA10	60	100×10^4	34×10^4
FA20	30	3×10^4	2×10^4
FA20	60	6×10^4	2×10^4
FC37	30	39×10^4	26×10^4
FC37	60	78×10^4	26×10^4
FC20	30	27×10^4	18×10^4
FC20	60	54×10^4	18×10^4
FC11	30	18×10^4	12×10^4
FC11	60	36×10^4	12×10^4
Hierro desnudo	-	10	-

Tiempo de estabilización: 2 días

Superficie expuesta: 20 cm^2

Promedio de 20 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Las resistencias medidas con corriente continua y a 100 Hz dan el mismo valor, salvo para el hierro desnudo que está medido a 1000 Hz.

* En razón que estos valores se seguirán usando en la inversa de la conductividad, los resultados se han expresado en resistividad.

T A B L A V

HUMEDAD RELATIVA EN SOLUCIONES DE H₂SO₄

H ₂ SO ₄ (g/cm ³)	Humedad relativa (%)	Presión de vapor (mm Hg)
1,20	80,5	14,0
1,50	18,8	3,3
1,70	3,2	0,6

Nota.- Temperatura: 20°C

TABLA VI. MEDIDAS DE CAPACIDAD EN AIRE

Membrana	Espesor (μ)	C A P A C I D A D *		
		$\varphi = 3,2 \%$	$\varphi = 18,8 \%$	$\varphi = 80,5 \%$
V	15 y 30	$2,2 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$
VF	15 y 30	$2,7 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$
VC	15 y 30	$8,0 \times 10^{-3}$	$12,0 \times 10^{-3}$	$18,0 \times 10^{-3}$
VFC	15 y 30	$6,2 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$14,0 \times 10^{-3}$
FA10	15 y 30	13×10^{-3}	$20,0 \times 10^{-3}$	$29,0 \times 10^{-3}$
FA20	15 y 30	11×10^{-3}	$17,0 \times 10^{-3}$	$29,0 \times 10^{-3}$
FC57	15 y 30	$7,1 \times 10^{-3}$	$11,0 \times 10^{-3}$	$17,0 \times 10^{-3}$
FC20	15 y 30	11×10^{-3}	$17,0 \times 10^{-3}$	$24,0 \times 10^{-3}$
FC11	15 y 30	13×10^{-3}	$20,0 \times 10^{-3}$	$29,0 \times 10^{-3}$

Nota.- Resistencia en serie: $10^6 \Omega$

Superficie: 20 cm^2

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

* Los datos de capacidad están expresados en microfaradios por cm^2 de superficie y por micrón de espesor.

TABLA VII. MEDIDAS DE RESISTENCIA EN AIRE

Membrana	Espesor (μ)	Resistencia en paralelo ($\Omega \times \text{cm}^2 \times \mu^{-1}$)		
		$\varphi = 3,2 \%$	$\varphi = 18,8 \%$	$\varphi = 80,5 \%$
V	20-40-60	2×10^8	1×10^8	$0,9 \times 10^8$
VF	30-60	$1,6 \times 10^8$	$7,0 \times 10^7$	$6,3 \times 10^7$
VC	30-60	$3,5 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$1,3 \times 10^7$
VFC	30-60	$8,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^7$	$3,5 \times 10^7$
FA10	30-60	$9,0 \times 10^6$	$4,0 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$
FA20	30-60	$6,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$
FC57	30-60	$6,1 \times 10^7$	$3,3 \times 10^7$	$3,0 \times 10^7$
FC20	30-60	$4,2 \times 10^7$	$2,3 \times 10^7$	$2,2 \times 10^7$
FC11	30-60	$2,9 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$

Nota.- Resistencia en serie: $10^6 \Omega$

Superficie: 20 cm^2

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Resistencia para el osciloscopio: $200\,000 \Omega$

Voltaje aplicado: 24 voltios

La resistencia en serie rs con el condensador que introduce la película (calculada según la ecuación 5) es despreciable pues está por debajo del error de medida.

T A B L A VIII

MEDIDAS DE CAPACIDAD

Probetas sumergidas en cloruro de sodio 3,6 %

Membrana	Espesor (μ)	Capacidad *
Hierro	-	5,0
V	30	6,6
VF	30	7,0
VC	30	11,0
VFC	30	9,7
FA10	30	15,0
FA20	30	13,0
FC37	30	10,3
FC20	30	13,0
FC11	30	16,0

Nota.- Resistencia en serie: $10^5 \Omega$

Superficie: 20 cm^2

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Resistencia para el osciloscopio: 1000Ω

Voltaje aplicado: 24 voltios

* La capacidad en este caso está expresada en microfaradios por cm^2 de superficie.

T A B L A IX

MEDIDAS DE RESISTENCIA

Probetas sumergidas en cloruro de sodio

Membrana	Espesor (μ)	Resistencia *
Hierro desnudo	-	10
V	20-40-60	$2,3 \times 10^6$
VF	30-60	$1,4 \times 10^6$
VC	30-60	$1,7 \times 10^5$
VFC	30-60	$5,7 \times 10^5$
FA10	30-60	$4,5 \times 10^4$
FA20	30-60	$2,8 \times 10^4$
FC37	30-60	$4,0 \times 10^5$
FC20	30-60	$2,6 \times 10^5$
FC10	30-60	$1,6 \times 10^5$

Nota.- Resistencia en serie: $10^5 \Omega$

Superficie: 20 cm^2

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Resistencia para el osciloscopio: 1000Ω

Voltaje aplicado: 24 v

* La resistencia está expresada en ohm por cm^2 de superficie y por micrón de espesor.

APENDICE

DEDUCCION DE LA ECUACION PARA UN CIRCUITO R.C.

Sea el circuito:

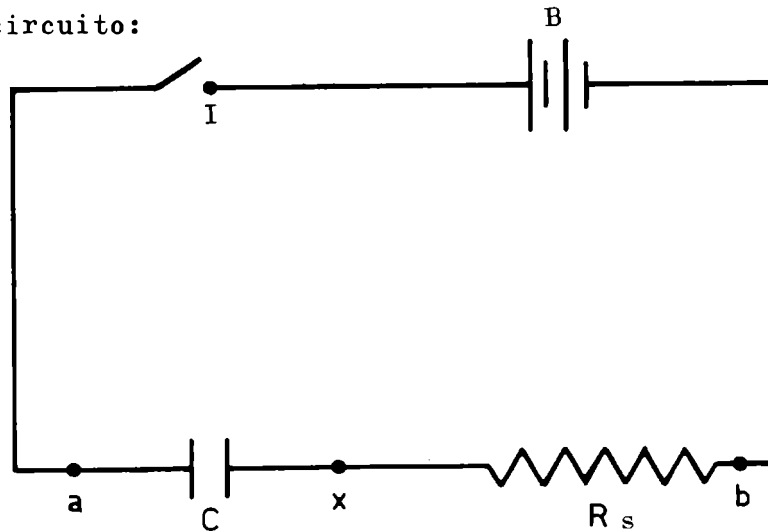


FIGURA A

Cuando se cierra el interruptor I, la carga aumenta gradualmente hasta su valor final. Las diferencias de potencial V_{ax} y V_{xb} , están dadas en cualquier instante por las ecuaciones:

$$V_{ax} = q/C \quad (1)$$

$$V_{xb} = iR = R \, dq/dt \quad (2)$$

donde q es la carga del condensador, e i la intensidad de la corriente en el circuito en el instante considerado.

Pero como:

$$E = V_{ax} + V_{xb}$$

resulta

$$E = q/C + R \cdot dq/dt \quad (3a)$$

o bien

$$CE = q + RC \, dq/dt \quad (3b)$$

separando variables

$$\frac{dq}{CE - q} = \frac{dt}{RC} \quad (4)$$

integrando

$$\int_0^q \frac{dq}{CE - q} = \int_0^t \frac{dt}{RC} \quad (5)$$

$$\left| \ln (CE - q) \right|_0^q = \left| \frac{t}{RC} \right|_0^t \quad (6)$$

como $q = 0$ para $t = 0$ resulta:

$$- \ln \frac{(CE - q)}{CE} = \frac{t}{RC} \quad (7)$$

$$q = CE \left[1 - e^{-t/RC} \right] \quad (8)$$

Transcurrido un tiempo suficientemente largo, el término

$$e^{-t/RC}$$

se hace despreciable y la carga q se aproxima al valor final $Q = CE$, por lo tanto se puede escribir:

$$q = Q (1 - e^{-t/RC}) \quad (9)$$

La figura B es la representación gráfica de la ecuación (9). Si el condensador inicialmente está cargado y se descarga a través de la resistencia R , la carga disminuye con el tiempo según la ecuación:

$$q = Q e^{-t/RC} \quad (10)$$

cuya representación gráfica se puede ver en la figura C.

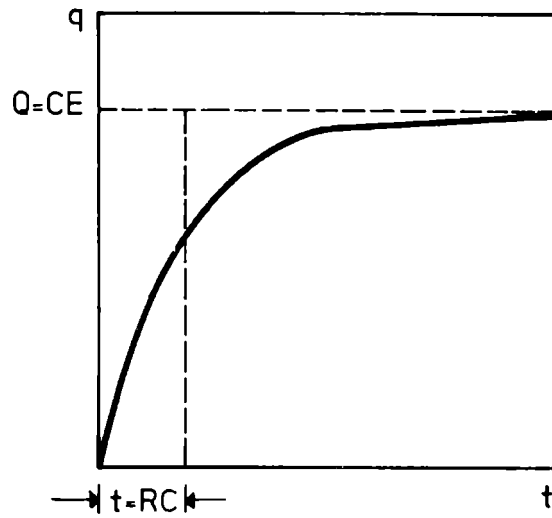


FIGURA B

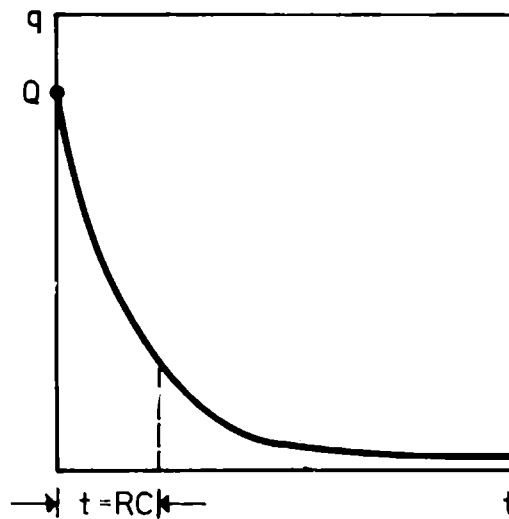


FIGURA C

La ecuación (10) también puede expresarse en términos de corriente, resultando:

$$i = i_p e^{-t/RC} \quad (11)$$

**PERMEABILIDAD DE PELICULAS DE PINTURA
Y SU RELACION CON LA CAPACIDAD PROTECTORA**

VALORACION POR DIFUSION DE VAPOR DE AGUA *

Ing. Alberto C. Aznar

Dr. Walter O. Bruzzoni **

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC).
- ** Responsable del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura del CIDEPINT.

INTRODUCCION

La resistencia a la humedad de las películas orgánicas que se emplean en la protección de estructuras expuestas a la intemperie constituye un factor de importancia para el juzgamiento de su calidad.

Una gran tendencia a la absorción de agua del medio ambiente o una gran permeabilidad favorecerá la destrucción de la película.

En zonas de elevada humedad atmosférica y con variaciones importantes de temperatura entre las horas del día y de la noche, se produce alternativamente una condensación sobre las superficies expuestas durante la noche, seguida de evaporación durante las horas de sol.

Si la penetración de agua es importante y la misma alcanza el sustrato, disminuirán las fuerzas de adhesión de la película al mismo (1, 2) y podría incluso anularlas. Por otra parte el aumento de volumen y la rápida evaporación favorecerá la destrucción de la película. Situaciones similares pueden ocurrir durante períodos prolongados de lluvia.

Los métodos de ensayo de laboratorio para determinar la resistencia al agua pueden ser divididos en dos grupos (3): aquellos que se basan en el uso de vapor de agua y los que emplean agua al estado líquido.

La acción del vapor y del agua es esencialmente la misma si se considera que el vapor condensa en la interfase con el sólido.

Los métodos de inmersión en agua, son de uso muy generalizado, a pesar de no ofrecer buena reproductibilidad de resultados, sobre todo en lo que respecta al fenómeno de ampollado. Por esta razón deben tomarse sus resultados con suma precaución cuando con ellos se pretenda juzgar el comportamiento de una película protectora.

Estudios realizados por Payne y Houlett Gardner (4) ponen de manifiesto que la transmisión de agua a través de una pelí-

cula orgánica está afectada por factores que son inherentes a las características de la misma y a las condiciones del medio circundante.

La polaridad del polímero formador de película, ligada íntimamente a la presencia en sus moléculas de ciertos grupos funcionales, regula la capacidad de imbibición del film. La porosidad de la película, que facilita el paso del líquido a través de la misma, está relacionada con las condiciones de formulación. La velocidad de evaporación del solvente durante el secado y la relación pigmento-vehículo definen aquella propiedad de la película.

El espesor de la película se opone, por efecto de barrera, a que el film sea atravesado por el fluido.

Estos factores son tan importantes en las manifestaciones del fenómeno de permeabilidad del film, como el efecto que depende de la diferencia de tensión de vapor a través del mismo.

En cada película y para las condiciones particulares del medio influirá uno u otro factor, pero resulta difícil efectuar una evaluación de la actividad parcial de cada uno.

Los métodos de evaluación de calidad de pinturas mediante técnicas de laboratorio incluyen una serie de ensayos que pretenden reproducir en la forma lo más aproximada posible las condiciones de servicio que debe soportar el material. Los resultados que se obtienen no siempre permiten seleccionar el mejor de ellos.

La introducción de métodos de ensayo basados en otras técnicas, ofrecerá la posibilidad de ampliar el criterio para juzgar la calidad de un recubrimiento.

Con este objetivo se ha encarado el presente trabajo en el que se estudia la acción que ejerce el agua sobre un "film" orgánico, empleando técnicas de difusión de vapor de agua a través de películas de barniz y utilizando copas Gardner-Park.

Esta técnica, independientemente del conocimiento íntimo del mecanismo de permeabilidad a través de la película, expresa el fenómeno en términos de cantidad de agua que atraviesa la misma por unidad de superficie y de tiempo.

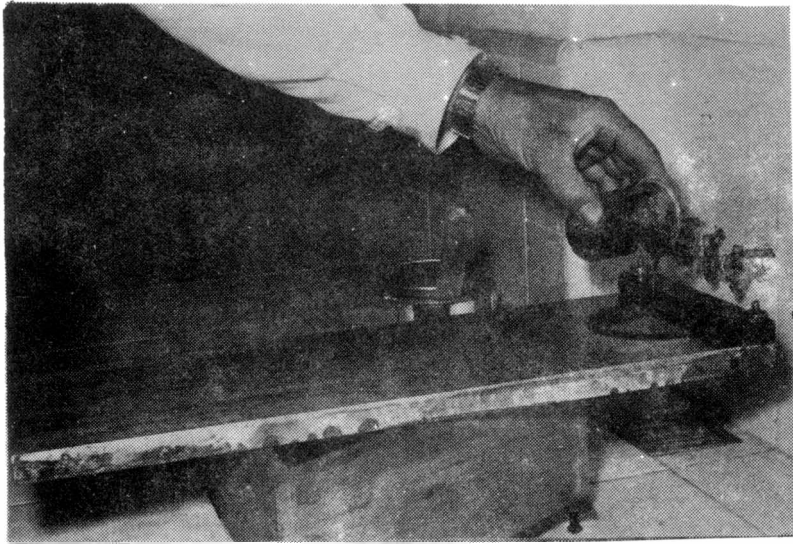


Fig. 1

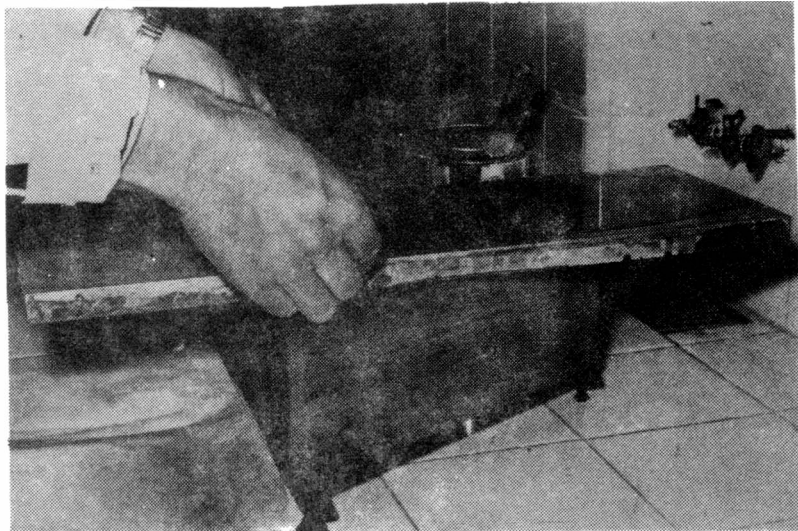


Fig. 2

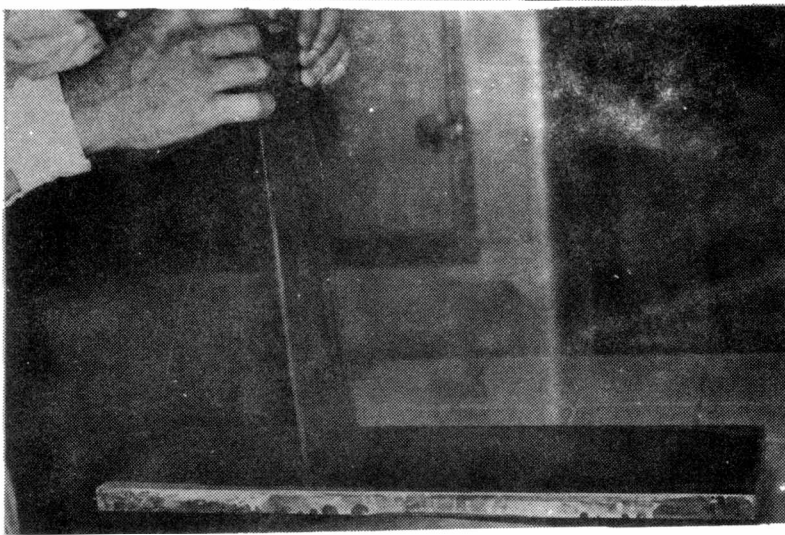


Fig. 3

Los resultados se comparan con los del método de inmersión establecido en las normas IRAM, con el método de absorción en condiciones determinadas de temperatura y de tiempo y con los resultados que se obtienen en servicio.

Se ha operado sobre muestras de barnices elaboradas en el laboratorio en base a cuatro resinas alquídicas, cuya diferente composición se indica en la tabla I y a las cuales se les incorporó una resina fenólica pura no reactiva de manera de tener muestras con 0, 10, 20 y 30 por ciento de resina fenólica. Estas muestras teóricamente deberían tener diferente permeabilidad al agua.

El porcentaje máximo de resina fenólica incorporada fue fijado en base al ensayo de flexibilidad (doblado sobre varilla de 3 mm). Por encima de 50 por ciento se produce el cuarteado de la película.

OBTENCION DE LAS MUESTRAS

Tres de las resinas alquídicas mencionadas (muestras A, B y C) son comerciales. La muestra D se preparó en el laboratorio de acuerdo con técnica mencionada en la bibliografía (5).

El contenido de resina fenólica de cada muestra se indica a continuación:

A-1	B-5	C-8	D-12	No contienen resina fenólica
A-2	B-6	C-9	D-13	Contienen 10 % de resina fenólica
A-3	B-7	C-10	D-14	Contienen 20 % de resina fenólica
A-4		C-11	D-15	Contienen 30 % de resina fenólica

La muestra B admite como máximo 20 por ciento de resina fenólica. Por arriba de dicho valor se produce gelificación. Esta resina está modificada con resina colofonia.

El contenido de sólidos de los barnices se llevó a 50 %. Se empleó como disolvente una mezcla de aguarrás mineral-to-

lueno.

Como agentes secantes se utilizaron naftenatos de plomo y de cobalto. Los valores de tiempo de secado obtenidos se encuentran dentro de los límites establecidos en la norma IRAM 1068.

METODOS DE ENSAYO

Ensayo de permeabilidad con Copas Gardner-Park

La norma ASTM D-1653, que describe el método de determinación de la permeabilidad al vapor de agua de películas orgánicas, deja abierta la posibilidad de trabajar tanto sobre membranas separadas del sustrato como sobre un "film" aplicado a soportes de diferente naturaleza (telas, papeles, celofán permeable).

Se ha adoptado la técnica que emplea películas sin soporte en razón de que, con barnices del tipo de los empleados en el presente estudio, si están correctamente formulados, se puede evitar el problema de la aparición de macroporos o inclusiones de solvente. Es posible lograr este propósito formulando los barnices de manera de obtener un adecuado balance de materias volátiles y no volátiles y usando disolventes que evaporen gradualmente y antes de la gelificación del film.

Se ensayó, en primer término, el extendido de la película sobre un vidrio al que previamente se aplicó un despegante (alcohol polivinílico). Se observó como inconveniente importante de este método que, al despegar la película de barniz sin humectarla previamente, las tensiones producidas daban lugar a deformaciones en el "film" y no se lograba un espesor uniforme. Si la película se humecta para facilitar su despegado, la misma absorbe agua y requiere un posterior acondicionamiento, no pudiéndose asegurar que se reestablezcan las condiciones originales si dicho acondicionamiento no es lo suficientemente prolongado. La pérdida de tiempo que esto genera se traduce en una demora en la ejecución de los ensayos.

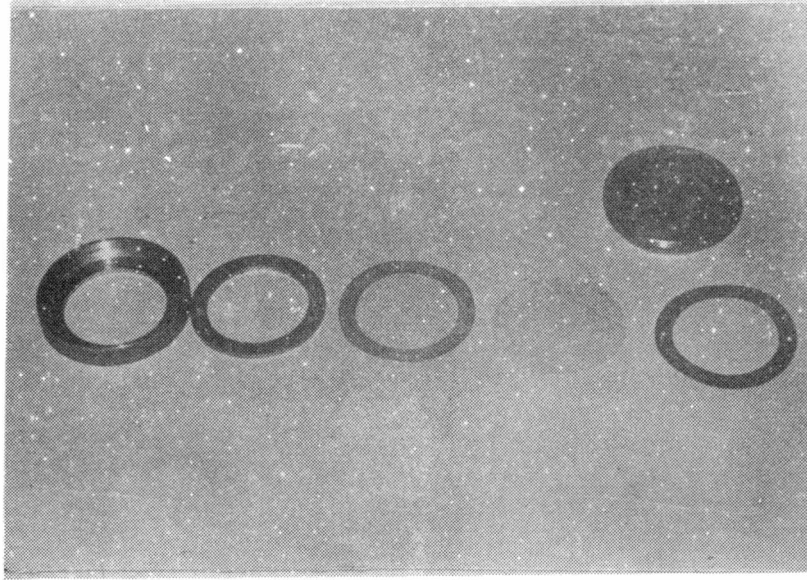


Figura 4
Copa Gardner Park desarmada

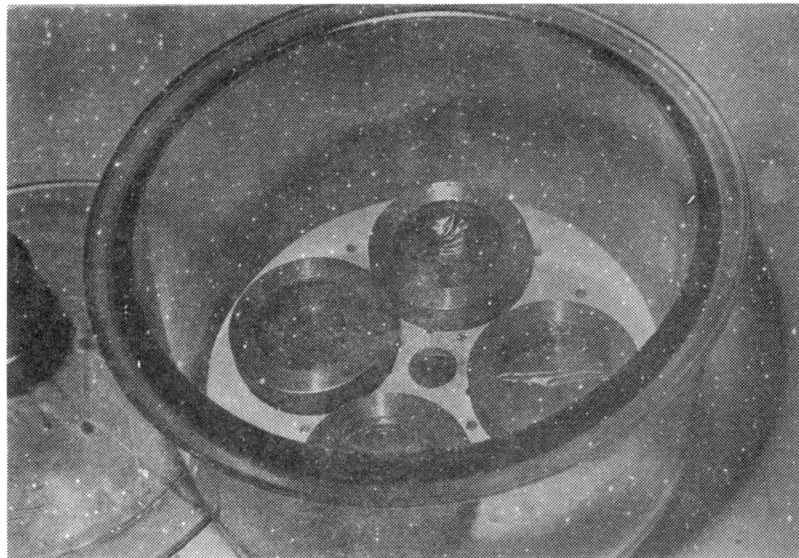


Figura 5
Copas Gardner Park ensambladas para ensayo y colocadas en desecador

Con el método que emplea como soporte papel celofán permeable no se consiguieron resultados reproducibles sobre probetas obtenidas por troquelado de un mismo extendido. Este problema podría tener relación con una diferente absorción del barniz en distintas zonas del papel soporte.

Finalmente se ensayó y adoptó la técnica de aplicar la película sobre una placa de bronce de 3 cm de espesor y de 20 x 30 cm, con superficie perfectamente plana. La misma se humecta con una solución de ácido nítrico 1:1, y mientras se mantiene húmeda se le agrega mercurio en una pequeña zona. Se frota con un trozo de algodón hasta que dicha área quede amalgamada, luego se agrega una nueva cantidad de mercurio y se va realizando el extendido de la zona. Se prosigue con el mismo mecanismo hasta cubrir la totalidad de la superficie.

Se lava luego la placa con agua para suprimir restos de ácido y se limpia con algodón hasta eliminar el exceso de mercurio. En estas condiciones la superficie queda lista para el extendido de la película. Este puede realizarse con un extendedor tipo Bird de ancho y luz adecuados, haciéndose un extendido similar a los que se efectúan para la determinación del tiempo de secado (figuras 1 y 2).

Luego de 48 horas la película puede ser despegada con facilidad, sin que se produzca distensión (figura 3). Se la coloca invertida sobre un vidrio limpio y seco y se la deja secar otras 24 horas. De esta muestra se cortan por troquelado probetas de 6,8 cm de diámetro, las que se colocan en copas Gardner-Park conteniendo de 6 a 8 cm³ de agua destilada (fig. 4). Se fijan con el aro y se colocan en un desecador que contiene pentóxido de fósforo como agente deshidratante (fig. 5).

Se utilizó este compuesto, aconsejado en la norma ASTM D-1653 debido a que reúne las características de gran afinidad con el agua y muy baja tensión de vapor luego de una significativa absorción de agua. Transcurridas 24 horas en un ambiente a 20°C, se pesa con una precisión de décima de miligramo y se repite dicha operación cada 24 horas hasta que la variación de peso sea constante. De esta manera se asegura un régimen permanente de pasaje de agua por unidad de superficie.

Se registra la pérdida de peso cada 24 horas y la permeabilidad se expresa en gramos de agua/m².hora.

Se trabajó con películas de 50, 80, 100 y 150 micrones de espesor. Los resultados obtenidos se indican en la tabla II.

El procedimiento descrito asegura, para los espesores de película mencionados, una gran reproducibilidad de resultados.

Ensayo de absorción de agua

Para su realización se prepararon películas de barniz en forma similar a lo indicado anteriormente, con un espesor de 50 micrones. Las mismas se pesaron y sumergieron en agua destilada a 20°C.

Luego de 24 horas se extrajeron las muestras del agua, se secaron con papel absorbente y se pesaron nuevamente. La diferencia de peso obtenida se expresa en mg de agua absorbida por metro cuadrado, en 24 horas. Los valores logrados se indican en la tabla III.

Ensayo de resistencia al agua destilada

Se prepararon series de probetas para cada barniz, empleando como soporte paneles de hojalata despulidos. El espesor de película seca fue de 50 micrones, similar al establecido en la norma IRAM 1095 para el ensayo de resistencia al agua de barnices para uso exterior. Los paneles se sumergieron en agua destilada a 20°C, y se observaron luego de 24, 48, 72 y 96 horas.

En todos los casos se efectuó la primera observación al ser extraído el panel del agua y otra luego de transcurridas 24 horas al aire. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla IV.

Ensayo de doblado

Se realizó de acuerdo con el método de la norma IRAM 1109, sobre varilla de 3 mm de diámetro, y empleando paneles de hojalata. Todos los paneles doblados sin horneado previo proporcionan resultados satisfactorios; cuando se hornean 24 horas a 105-110°C se observa cuarteado de las muestras

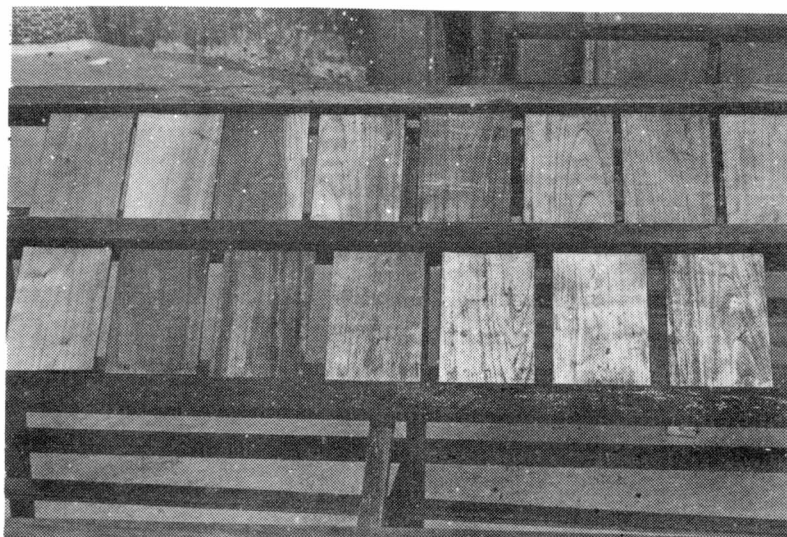


Figura 6

Paneles barnizados expuestos a la intemperie

A-4, C-11 y D-15, que corresponden a 30 por ciento de resina fenólica y en la B-7, que corresponde a un agregado de 20 por ciento de dicha resina.

Exposición al exterior

Se efectuó empleando paneles de madera de cedro estacionada, de 20 x 30 cm y 1,5 cm de espesor. Los mismos fueron cepillados y lijados; se aplicó a pincel una mano de barniz diluido (con 20 por ciento de aguarrás mineral-tolueno) y luego, con un intervalo de 24 horas entre manos, se aplicaron sucesivas capas de barniz hasta alcanzar un espesor de película de 50 micrones.

Los paneles se expusieron a la intemperie en la terraza del laboratorio, en La Plata, orientados al norte y con una inclinación de 45° con respecto a la normal (fig. 6). Los resultados de la observación realizada luego de 18 meses se consignan en la tabla V.

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Permeabilidad (Copas Gardner Park)

Los resultados obtenidos (tabla II) se representan en los gráficos 1 a 4, que corresponden respectivamente a los barnices preparados con las cuatro resinas alquídicas A, B, C y D (tabla I), y con incremento de la concentración de resina fenólica a fin de lograr diferente permeabilidad. Se observa claramente cómo el aumento del contenido de resina fenólica se traduce, en todos los casos, en una disminución de la permeabilidad de la película al vapor de agua. La permeabilidad es, además, función inversa del espesor de película en todas las formulaciones ensayadas.

Las muestras elaboradas exclusivamente con resina alquídica (A-1, B-5, C-8 y D-12) presentan todos valores de permeabilidad que aumentan según el orden de las muestras citadas, para todos los espesores de película ensayados (50, 80, 100 y 150 μ). De acuerdo con la composición de las citadas resinas alquídicas, en principio se podría correlacionar este comportamiento con el contenido de triglicéridos de las mismas: las resinas más largas en aceite son las más permeables.

Al incorporar a las diferentes muestras de resinas alquídicas proporciones similares de resina fenólica, se observa que, en el caso de la resina D, la disminución del pasaje de vapor de agua es mucho más marcada que en las formulaciones realizadas sobre la base de las otras tres resinas alquídicas (A, B y C). En estas últimas, con excepción de algunos valores aislados, los porcentajes de disminución de permeabilidad resultan similares en los tres casos, para igual cantidad de resina fenólica incorporada.

Lo expuesto mostraría que no sería factible predecir el grado de disminución de la permeabilidad por agregado de cantidades prefijadas de una resina resistente al agua y que es conveniente proceder al control de esta propiedad mediante una técnica como la considerada.

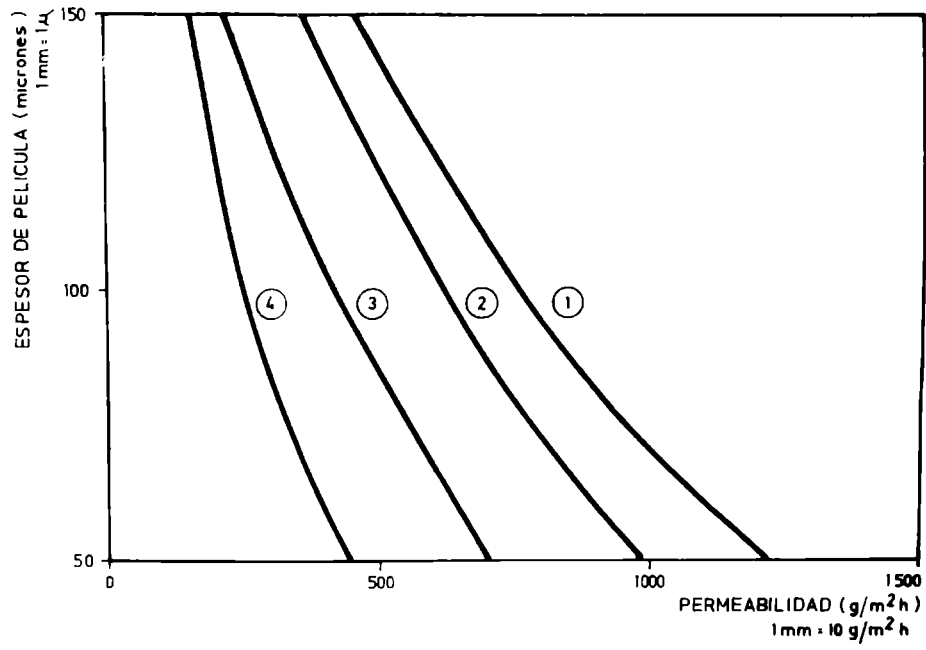


GRAFICO 1

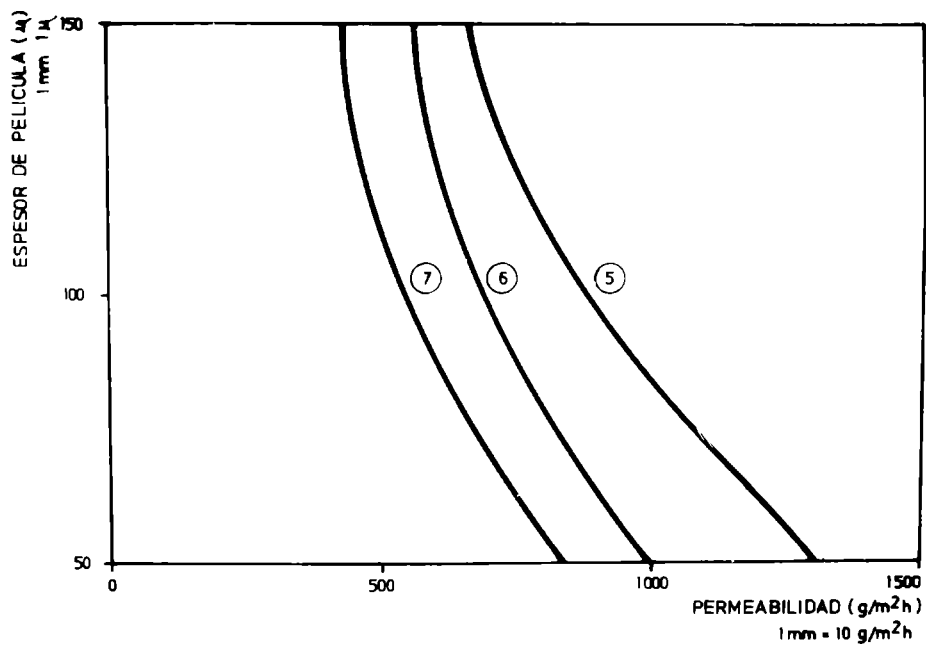


GRAFICO 2

Ensayo en servicio

Considerando los resultados del ensayo en servicio luego de 18 meses de exposición a la intemperie (tabla V), puede observarse que las muestras formuladas exclusivamente en base a resinas alquídicas (D-12, C-8, B-5 y A-1) presentan un grado muy avanzado de deterioro de la película, apreciable a simple vista. Estas muestras son también las más permeables, ya que según el método de transferencia de vapor superan los $1\ 200\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$.

Las muestras C-9, B-6, A-2 y D-13 (conteniendo 10 % de resina fenólica en su composición) presentan pérdida de brillo por un apreciable desgaste de la película. Estas muestras tienen un grado de permeabilidad que varía entre 900 y 1 000 $\text{g/m}^2\cdot\text{h}$.

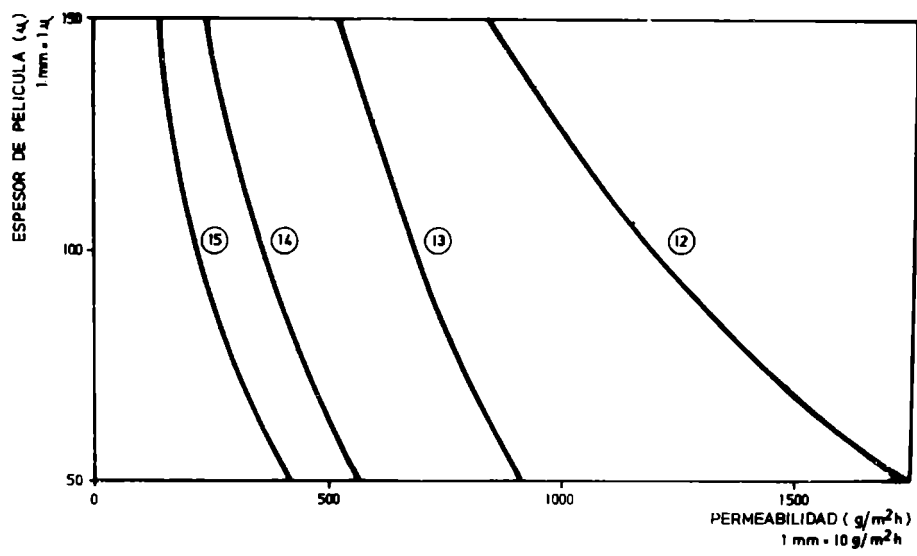
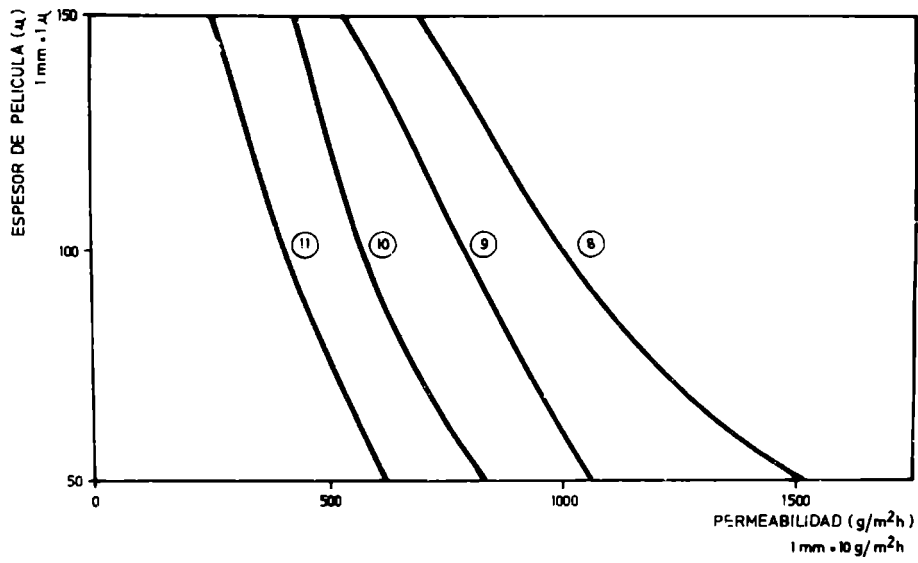
En las muestras B-7 y C-10 (con 20 % de resina fenólica) se observa, al cabo de 18 meses de exposición al exterior, una película con poco brillo por alteración superficial de la misma. El valor de permeabilidad, determinado con la copa Gardner Park, es del orden de los $850\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$.

Un grupo de paneles que se comporta en forma satisfactoria por exposición al exterior, está constituido por las muestras A-3, C-11 y D-14, formuladas con 20 o 30 por ciento de resina fenólica. La película mantiene un alto porcentaje de su brillo original y no presenta cuarteado si se observan con 10 x. La permeabilidad de estas muestras, expresada en $\text{g/m}^2\cdot\text{h}$, varía entre 500 y 700.

Las muestras A-4 y D-15, que pertenecen al grupo de barnices más impermeables y que están formuladas con 30 por ciento de resina fenólica no reactiva, tienen también buena retención de brillo pero se aprecia cuarteado de la película cuando la misma se observa con aumento de 10 x. El valor de permeabilidad, en este caso, es del orden de los $450\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$.

Absorción de agua

De acuerdo con los resultados consignados en la tabla III, se observa que el ordenamiento en relación con la absorción de agua decreciente puede correlacionarse casi perfectamente



con el aumento de la proporción de resina fenólica en la formulación. La excepción está dada por las muestras A-1 y B-6.

Si se agrupan las muestras en base a valores de absorción del mismo orden, se obtienen los seis grupos siguientes:

Grupo	Barnices	Absorción mg/m ² .24h
1	D-12 D-15	2 220 y 2 250
2	C-8 B-6	1 400
3	A-1 C-9 D-13 A-2	1 100 a 1 200
4	B-7 D-14 A-3 C-10	800 a 900
5	C-11 D-15	600 a 700
6	A-4	458

Comparando estos resultados con los del ensayo en servicio, puede admitirse cierta correlación entre ambos métodos en el caso de las muestras más permeables (D-12, B-5, C-8, A-1, C-9, D-13 y A-12). Para las restantes muestras no se encuentra correlación.

Ensayo de resistencia al agua destilada

Los resultados consignados en la tabla IV corresponden a espesores de película de 50 micrones. Los mismos indican que las muestras menos resistentes al agua (B-5, C-8 y D-12) son las que están formuladas en base exclusivamente a resinas alquídicas; estas muestras presentan defectos de blanqueo o arrugado luego de 48 horas de inmersión. La muestra A-1, que tiene formulación similar a las anteriores, se recupera luego de 24 horas de extraído el panel del agua.

A las 72 horas de inmersión aparecen alteraciones significativas en la película de los barnices que incluyen 10 por ciento de resina fenólica (muestras A-2, B-6, C-9 y D-13) y además en una muestra que contiene 20 por ciento (B-7).

Luego de 96 horas de inmersión presentan signos de alteración las películas de barniz correspondientes a las restantes muestras que contienen 20 o 50 por ciento de resina fenólica (A-5, A-4, C-10, D-14 y D-15).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la exposición al exterior para el mismo espesor de película, se aprecia que las muestras que presentan menor resistencia al agua luego de 48 horas de inmersión (B-5, C-8 y D-12) son también las que sufren mayor alteración al exterior.

Si consideramos el comportamiento de las muestras luego de 72 horas de inmersión, no es posible correlacionar estos resultados con los de la exposición al exterior. Presentan similar resistencia al agua tanto las muestras A-1, A-2, B-6, C-9 y D-13, de mal comportamiento al exterior, como la B-7, cuya resistencia a la atmósfera es relativamente aceptable.

A las 96 horas de inmersión las restantes muestras en ensayo (A-3, A-4, C-10, D-14 y D-15) presentan alteración. Estos resultados no ofrecen ninguna posibilidad de correlación con los de exposición al exterior ya que la mitad de las muestras citadas (A-3, C-11 y D-14) son las de mejor comportamiento en servicio, mientras que las tres restantes presentan menor resistencia a la intemperie.

Doblado

Se ha realizado además, un ensayo de doblado sobre varilla de 3 mm de diámetro, sobre paneles de hojalata con y sin horneado. El mismo tiene por finalidad fijar el máximo de resina fenólica que puede ser incorporada sin que quede afectada la elasticidad de la película.

Se ha fijado un límite máximo de 30 por ciento de resina fenólica a agregar, referida al contenido de resina alquídica.

Es de hacer notar que la resina alquídica B admite como máximo un 20 por ciento de resina fenólica; cantidades superiores producen gelificación del barniz.

CONCLUSIONES

1. Es posible formular barnices en base a resinas alquídicas y fenólicas de fabricación nacional que se comporten satisfactoriamente como protectores de madera a la intemperie por períodos superiores a los 18 meses de exposición.

2. La reducción de permeabilidad de los barnices es función creciente del contenido de resina fenólica, pero el grado de reducción no es el mismo para todos los barnices a igual relación alquídica/fenólica.

3. Los resultados del ensayo de permeabilidad empleando técnicas de transferencia de vapor de agua a través de películas de barniz en copas Gardner-Park, ofrecen una mejor correlación con los del ensayo en servicio que el que presenta el método establecido en la norma IRAM 1109 y el de absorción de agua descrito en este trabajo.

4. Los valores de permeabilidad al vapor de agua que corresponden a barnices de buen comportamiento al exterior estarían comprendidos entre 550 y 700 g/m².h.

5. La técnica ensayada para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua permite obtener resultados reproducibles. Para ello la probeta debe estar correctamente preparada, sin poros ni otras imperfecciones.

6. El ensayo de resistencia al agua según N.I.1095 (24 horas de inmersión) no resulta el más adecuado para juzgar la calidad de barnices para uso exterior, debido a que lo satisfacen muestras de muy mal comportamiento en servicio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Walker P.- Paint Technol., 31 (8), 22, 1967 y 31 (9), 15, 1967.
- (2) Haagen H. & Funke W.- Prediction of the Corrosion Protec-

tive Properties of Paint Films by Permeability Data.
JOCCA, 58, 359-364, 1975.

- (3) Mattiello J.- Protective and Decorative Coatings. Vol. V.
302-312.
- (4) Payne H. F. & Howlett Gardner W. M.- Permeability of Varnish Films. Ind. Eng. Chem., 29 (8), 895-898, 1937.
- (5) Bruzzoni W. C.- Influencia de los componentes de las pinturas emulsionadas sobre la resistencia a la abrasión húmeda. LEMIT, Serie II, nº 56, 1954.

T A B L A I
CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS ALQUIDICAS UTILIZADAS

Resina	Tipo	Alcohol	Aceite tipo	Po. ciento de aceite	Viscosidad	Acidez	Color Gardner
A	Secante	Glicerol	Linaza	50	Z ₁ - Z ₃	10	8
B	Secante	Glicerol	Linaza-tung	50	S - V	13	12
C	Secante	Pentaeritritol	Linaza	56	Y - Z	10	8
D	Secante	Glicerol	Linaza	60	Y - Z	10	10

· Modificada con colofonia

TABLA II. PERMEABILIDAD, METODO DE LAS COPAS GARDNER-PARK (g/m².h)

Muestra	Espesor de película (micrones)			
	50	80	100	150
A-1	1222	950	717	452
A-2	983	764	601	565
A-3	707	534	412	213
A-4	452	345	259	159
B-5	1318	1070	880	658
B-6	996	824	684	545
B-7	851	681	545	452
C-8	1516	1222	947	691
C-9	1020	951	764	555
C-10	857	678	558	455
C-11	612	478	418	264
D-12	1766	1450	1150	824
D-13	955	797	667	518
D-14	557	465	399	252
D-15	425	297	213	139

Nota.- Los porcentajes entre paréntesis indican la disminución de permeabilidad con respecto al barniz alquídico sin agregado de resina fenólica, que se toma como referencia en cada grupo de muestras.

T A B L A III
ABSORCION DE AGUA

Muestra	Absorción (mg/m ² .24 h)
A-1	1180
A-2	1076
A-3	800
A-4	458
B-5	2200
B-6	1380
B-7	930
C-8	1458
C-9	1131
C-10	788
C-11	683
D-12	2250
D-13	1100
D-14	833
D-15	625

Nota.- Espesor de película: 50 micrones
Tiempo de inmersión: 24 horas, a 20°C

T A B L A IV

ENSAYO DE RESISTENCIA AL AGUA DESTILADA (Espesor de película 50 micrones)

Muestra	48 h de inmersión		72 h de inmersión		96 h de inmersión	
	observación inmediata	observación luego de 24 h	observación inmediata	observación luego de 24 h	observación inmediata	observación luego de 24 h
A-1	Blanco	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado
A-2	-	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado
A-3	-	-	-	-	Blanco	Blanco
A-4	-	-	-	-	Blanco	Blanco
B-5	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
B-6	Blanco	-	Blanco	Blanco	Ampollado	Ampollado
B-7	Blanco	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Blanco
C-8	Ablandam.	Blanco	Ampollado	Ampollado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
C-9	Blanco	-	Ampollado	Ampollado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
C-10	Blanco	-	Blanco	-	Ablandam.	Ablandam.
C-11	-	-	Blanco	-	Ablandam.	Ablandam.
D-12	Arrugado	Arrugado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
D-13	-	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado
D-14	-	-	-	-	Blanco	Blanco
D-15	-	-	-	-	Blanco	Blanco

T A B L A V

ENSAYO DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE (18 meses)

Muestra	Aspecto	Brillo inicial *	Brillo final '	Cuariteado (10 x)	Otras alteraciones
A-1	Malo	65	0	-	Mucho desgaste
A-2	Malo	70	0	-	Regular desgaste
A-3	Bueno	81	55	-	-
A-4	Regular	85	52	Regular	-
B-5	Malo	64	0	-	Mucho desgaste
B-6	Malo	69	0	-	Regular desgaste
B-7	Regular	75	42	-	-
C-8	Malo	64	0	-	Mucho desgaste
C-9	Malo	70	0	-	Regular desgaste
C-10	Regular	76	40	-	-
C-11	Bueno	82	52	-	-
D-12	Malo	62	0	-	Mucho desgaste
D-13	Malo	67	0	-	Regular desgaste
D-14	Bueno	81	51	-	-
D-15	Regular	85	48	Regular	-

Photovolt Glossmeter, unidad 660-A. Según norma IRAM 1109, Método B-III, se considera como muy brillante un valor mayor de 80, como brillante entre 80 y 51, como poco brillante entre 50 y 26, como semi-mate entre 25 y 10 y como mate un valor inferior a 10.

Nota.- Ninguna de las muestras presenta agrietado.

T A B L A VI

ENSAYO DE PERMEABILIDAD

(Técnica copa Gardner Park, espesor de película 50 μ)

Muestra	Permeabilidad (g/m ² .h)	Composición
D-12	1 766	Resina alquídica
C-8	1 516	Resina alquídica
B-5	1 318	Resina alquídica
A-1	1 222	Resina alquídica
C-9	1 020	Alquídica-10 % fenólica
B-6	996	Alquídica-10 % fenólica
A-2	985	Alquídica-10 % fenólica
D-13	955	Alquídica-10 % fenólica
C-10	857	Alquídica-20 % fenólica
B-7	831	Alquídica-20 % fenólica
A-5	707	Alquídica-20 % fenólica
C-11	612	Alquídica-50 % fenólica
D-14	557	Alquídica-20 % fenólica
A-4	452	Alquídica-50 % fenólica
D-15	425	Alquídica-50 % fenólica