

Resumen

El presente documento tiene por objetivo el estudio y posterior comparación, mediante ensayos de laboratorio, de las propiedades de una pintura de tipo epoxi y de la resina base que constituye esta pintura y su aplicación como revestimientos protectores anticorrosión de las superficies metálicas. El proyecto se centra en la adición de algunos polímeros conductores como potenciales inhibidores de la corrosión a la pintura y la resina.

El trabajo comprende la caracterización fisicoquímica de la pintura y la resina, con y sin polímero conductor, para averiguar las modificaciones que sufren. Las técnicas utilizadas para esta caracterización son: espectroscopía de infrarrojos, termogravimetría, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y la determinación de las propiedades mecánicas de los films de pintura mediante ensayos de tracción-deformación.

Una vez caracterizadas se inicia el proceso de pintado de pequeñas placas de acero, con las muestras de pintura y resina a ser estudiadas. Con las probetas metálicas secas se mide el espesor de las películas aplicadas y se les marca con una aspa que llega hasta el acero. Seguidamente se les somete a ensayos acelerados de corrosión simulando un medio marino. Dicho ensayo consiste en la inmersión de las probetas en una disolución de NaCl (pH6.6, 3.5%) mediante el empleo de un robot mecanizado (patentado), que realiza, además de las funciones de inmersión, el escurrimiento y el secado de las probetas.

La pérdida de adherencia del recubrimiento y el grado de corrosión en el aspa se evalúa según normas A.S.T.M (American Society for Testing and Materials). Para finalizar, se realiza una inspección de la superficie del film y de la placa mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, para evaluar la degradación producida.

Finalmente las conclusiones que se extraen son que las pinturas modificadas con polímeros ofrecen una mejora de la protección contra la corrosión dependiendo mucho de la composición del polímero conductor y de la homogeneidad de la mezcla pintura/polímero conductor/disolvente. Los ensayos de corrosión nos muestran que el mejor recubrimiento se ha obtenido con la pintura modificada con polianilina disuelta en xileno, un polímero conductor derivado de la anilina. También podemos resaltar el buen resultado que presenta la pintura modificada con un 1,0% en peso de polipirrol.



Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	7
2. PREFACIO	9
2.1. Origen y motivación del proyecto.....	10
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objetivos y alcance del proyecto	11
4. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN	13
4.1. Introducción.....	13
4.2. Revestimientos orgánicos.....	13
4.2.1. Revestimiento con planchas.....	14
4.2.2. Pinturas.....	14
4.3. Pinturas	15
4.3.1. Composición de las pinturas.....	15
4.3.2. Tipos de pinturas	18
4.4. Aplicación de las pinturas	18
5. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS DE RESINAS EPOXI	21
5.1. Introducción.....	21
5.2. Obtención y propiedades	23
5.3. El peso equivalente de epoxi	26
5.4. Agentes de curado	28
5.4.1. Aminas y poliamidas	28
5.4.1.1. El peso equivalente de amina.....	31
5.4.1.2. Cálculos estequiométricos	32
5.4.2. Otros agentes de curado	32
5.4.2.1. Anhídridos	32
5.4.2.2. Resinas fenólicas.....	33
5.4.2.3. Resinas de urea-formaldehído y de melamina.....	34
5.4.2.4. Isocianatos.....	34
5.5. Diluyentes reactivos	35



5.6.	Acelerantes de curado.....	36
5.7.	Resinas epoxi novolacadas.....	36
5.8.	Resinas epoxi al agua	38
5.9.	Sistemas epoxi en polvo.....	39
5.10.	Tipos de recubrimientos más usuales fabricados con resinas epoxi.....	40
5.11.	Epoxiésteres o ésteres de resinas epoxídicas	41
6.	POLÍMEROS CONDUCTORES COMO PROTECTORES CONTRA LA CORROSIÓN	43
6.1.	Introducción	43
6.2.	La conductividad eléctrica	44
6.3.	Estructura de los polímeros conductores	46
6.3.1.	El dopado.....	47
6.4.	Mecanismo de la conductividad en polímeros conductores	50
6.5.	Aplicaciones de los polímeros conductores	52
6.5.1.	Protección contra la corrosión	52
6.5.2.	Otras aplicaciones	53
7.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS PINTURAS	55
7.1.	Introducción	55
7.2.	Descripción de las pinturas y de los polímeros conductores empleados. ..	56
7.3.	Espectroscopía de infrarrojo.....	59
7.3.1.	Consideraciones prácticas.....	59
7.3.2.	Resultados obtenidos y discusión.....	59
7.4.	Análisis termogravimétrico.....	64
7.4.1.	Consideraciones prácticas.....	64
7.4.2.	Resultados obtenidos y discusión.....	65
7.5.	Propiedades mecánicas	67
7.5.1.	Consideraciones prácticas.....	67
7.5.2.	Resultados obtenidos y discusión.....	68
8.	ENSAYOS DE CORROSIÓN ACELERADOS	71
8.1.	Introducción	71
8.2.	Descripción del equipo y los ensayos	71
8.2.1.	Características del equipo	71
8.2.2.	Descripción de los ensayos	72
8.3.	Método de evaluación del aspa.....	75
8.3.1.	Consideraciones generales	75
8.3.2.	Valoración de los efectos de la corrosión (según norma ASTM-D1654-79 ^a). ..	78



8.3.3. Resultados y discusión	79
8.4. Métodos de evaluación de inspección visual.....	87
8.4.1. Microscopía óptica	87
8.4.1.1. Consideraciones generales.....	87
8.4.1.2. Resultados y discusión	87
8.4.2. Microscopía electrónica de barrido	89
8.4.2.1. Consideraciones generales.....	89
8.4.2.2. Resultados y discusión	89
9. CONCLUSIONES	91
AGRADECIMIENTOS	93
BIBLIOGRAFÍA	95
Referencias bibliográficas	95
Bibliografía complementaria	97
Publicaciones.....	98
Normas	99



1. Glosario

<i>A</i>	Sección [m ²]
<i>E</i>	Módulo de Young [MPa]
<i>e</i>	Carga del electrón [C]
<i>I</i>	Intensidad de corriente [A]
<i>ℓ</i>	Longitud [m]
<i>n</i>	Número de electrones
<i>P</i>	Pintura
<i>PC</i>	Polímero conductor
<i>PC1</i>	Polímero conductor polianilina (sal emeraldina en xileno)
<i>PC2</i>	Polímero conductor polianilina (base emeraldina)
<i>PC3</i>	Polímero conductor polipirrol
<i>R</i>	Resina
<i>SPC</i>	Sin polímero conductor
<i>T</i>	Temperatura [K, °C]
<i>T</i>	Transmitancia [%]
<i>t</i>	Tiempo [min., h]

Letras griegas

ε	Deformación o elongación [%]
ε_{rot}	Deformación en el punto de rotura [%]
$\varepsilon_{\sigma_{m\acute{a}x}}$	Deformación en el punto de máxima tensión [%]
μ	Movilidad de los electrones en un medio [S/C m]
$\bar{\nu}$	Número de onda [cm ⁻¹]



ρ	Resistividad eléctrica [$\Omega \cdot m$]
σ	Conductividad eléctrica [S/m]
σ	Tensión o esfuerzo de tracción [MPa]
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Tensión máxima o esfuerzo máximo de tracción [MPa]
σ_{rot}	Esfuerzo en el punto de rotura
Ω	Resistencia eléctrica [Ω]



2. Prefacio

Cada segundo que transcurre, se destruyen, a nivel mundial, cinco toneladas de acero, esto representa un cuarto de la producción anual de este material. La culpable de estas pérdidas: la corrosión. Se estima que las pérdidas debidas a la corrosión alcanzan alrededor de un 4% del PNB de los países denominados desarrollados. Esta cifra tiene en cuenta:

- Las pérdidas directas, fundamentalmente el reemplazo de los materiales corroídos y de los equipos degradados por la corrosión.
- Las pérdidas indirectas, tales como de producción y los gastos de reparación.
- Las medidas de protección, el uso de revestimientos, de protección catódica y la utilización de materiales más costosos que resisten la corrosión.
- Las medidas de prevención, el sobredimensionado de las estructuras, las inspecciones y mantenimientos.

Los recubrimientos de superficies se han venido utilizando durante miles de años con un incremento gradual de su consumo a medida que la civilización se ha ido desarrollando.

En cuanto a las formas de protección de los metales, éstas son muy diversas. Se calcula que la cantidad de elementos metálicos protegida por recubrimientos orgánicos es mayor que la suma de todas las otras formas de protección.

Las restricciones legales de carácter medioambiental, han determinado cambios significativos en la composición de las pinturas. Hacia los años 70, el 90% de las pinturas estaban formuladas con bajo contenido en sólidos y provocaba altas emisiones de solventes orgánicos, por tanto se ha cambiado a producir mezclas con alto contenido en sólidos.

Las formulaciones de pinturas anticorrosivas han incorporado en su composición pigmentos denominados activos, como el rojo de plomo (minio de plomo), pese a sus probadas características tóxicas.

Más recientemente, han encontrado mejor acogida las pinturas con zinc metálico, fosfato de zinc y diversos boratos. También se ha propuesto la substitución de pigmentos activos por otros, químicamente inertes y de diversos aditivos anticorrosivos tales como: taninos, la incorporación de agente fosforados en las resinas y el empleo de polímeros conductores.



El estudio aquí realizado se centra en la aplicación de los polímeros conductores mencionados para mejorar la protección ante la corrosión de recubrimientos con pinturas. Ante la necesidad de escoger un ambiente y un sustrato, este proyecto estudia como evitar la corrosión del acero en ambientes marinos.

2.1. Origen y motivación del proyecto

Hasta 1977 los polímeros orgánicos, enormes estructuras basadas en una cadena de carbono formada por unidades llamadas monómeros que se repiten indefinidamente, se habían considerado materiales de gran utilidad, frecuentemente gracias a su bajísima conductividad eléctrica, que permitía utilizarlos como aislantes eléctricos. Sin embargo, el sorprendente descubrimiento, llevado a cabo en ese mismo año por los profesores Heeger, MacDiarmid y Shirakawa y que les valió el premio Nobel de química del año 2000, supuso un cambio de enfoque en el campo de la aplicación de los polímeros. Estos tres profesores observaron experimentalmente que al oxidar un polímero llamado poliacetileno con vapores de halógeno (cloro, bromo o yodo) la conductividad de este material aumentaba 1000 millones de veces.

En los últimos años se ha desarrollado esta nueva clase de polímeros orgánicos que tienen, en algunas condiciones, una marcada capacidad para conducir la corriente eléctrica. Estos compuestos combinan, en un único material, las propiedades de los polímeros tradicionales, es decir, sus buenas propiedades mecánicas, con algunas de las propiedades de los metales, como es la conductividad eléctrica.

Así, en la actualidad uno de los desafíos más importantes de la química orgánica es la obtención de estructuras poliméricas que sean capaces de conducir la electricidad, de manera que se puedan adicionar en recubrimientos orgánicos para evitar la corrosión.

Siguiendo estas líneas de trabajo, el *Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular (IMEM)* de la *Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB)*, perteneciente a la *Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)*, ha realizado varios estudios sobre los polímeros conductores aplicados en diversos campos.

Debido a todo esto, este proyecto basa su estudio en el comportamiento de una pintura y la resina base que la constituye, modificadas mediante polímeros conductores. Se pretende clasificar su comportamiento ante la corrosión en relación a la composición del polímero conductor y a las propiedades de la mezcla.



3. Introducción

Los problemas derivados de la corrosión están presentes en todas las ramas de la industria, en el transporte y en la construcción. Sus efectos se hacen patentes con sólo mirar alrededor y ver la gran cantidad de estructuras metálicas que hay en nuestra sociedad.

Por lo tanto, no hay más remedio que proteger los metales de una u otra manera y ello cuesta a la humanidad ingentes sumas de dinero. Pero lo triste es que no lo soluciona más que parcialmente, porque las medidas preventivas no hacen más que alargar el proceso de corrosión, pero sin suprimirlo, pues la corrosión es sólo cuestión de tiempo.

En cuanto a las formas de protección de los metales, éstas son muy diversas, pero la aplicación de recubrimientos de pintura es el método más ampliamente utilizado contra la corrosión metálica.

Actualmente se está estudiando una nueva clase de polímeros conductores que añadidos a los recubrimientos orgánicos ayudan a disminuir la corrosión.

3.1. Objetivos y alcance del proyecto

El objetivo primordial del proyecto es investigar como evitar o disminuir la corrosión en sustratos de acero protegidos con recubrimientos orgánicos en condiciones marinas. Los recubrimientos orgánicos a estudiar son una pintura y su resina base constituyente, estos son de naturaleza epoxi y son utilizados como pinturas de imprimación para barcos.

Primero se realiza la caracterización fisicoquímica de la pintura y de la resina con y sin polímeros conductores. Se caracteriza mediante técnicas de espectroscopía de infrarrojo, termogravimetría y ensayos de tracción-deformación.

A continuación se procede a realizar ensayos acelerados mediante un robot automatizado. Se simula la exposición a un medio marino para comprobar la aparición de corrosión, ensayando pequeñas placas de acero al carbono (utilizado en los cascos de los buques) recubiertas con resina y pintura de tipo epoxi.



4. Protección contra la corrosión

4.1. Introducción

El método más efectivo para el control de la corrosión es la realización de un buen diseño. Seleccionar la forma más adecuada de una pieza, la manera en que se va a colocar, el material de construcción; todo esto acorde con las condiciones que va a soportar y con el tipo de corrosión que se prevé que va a sufrir.

Terminada la fase de diseño en sí, en muchas ocasiones, es necesario un método de protección que permita que todo este trabajo realizado con anterioridad no sea en vano. El diseño es clave, pero está limitado, a veces, por factores económicos, de disponibilidad, u otros, que hacen que sea imprescindible proteger el material por algún medio. Normalmente la protección ya no se considera como parte del diseño, aunque en el caso de los revestimientos esta distinción es sutil.

Los distintos métodos de protección que existen se pueden clasificar de la siguiente forma:

- Protección con revestimientos:
 - ▶ Revestimientos metálicos
 - ▶ Revestimientos inorgánicos (no metálicos)
 - ▶ Revestimientos orgánicos
 - ▷ Revestimientos con planchas
 - ▷ Revestimientos con pinturas
- Protección catódica
- Protección con inhibidores

Debido a que el proyecto se basa, en su totalidad, en el estudio de ciertas pinturas, este capítulo centrará la atención en este tipo de revestimiento.

4.2. Revestimientos orgánicos

Como en el caso de los revestimientos metálicos, los orgánicos provocan un efecto barrera entre el sustrato a proteger y el medio agresivo. Pero este tipo de revestimientos ofrece también un aumento de la resistencia eléctrica del medio. Esto es debido a que los materiales orgánicos tienen bajas constantes dieléctricas y, teniendo en cuenta que la corrosión es un fenómeno electroquímico, este aumento de la resistencia eléctrica desemboca en una protección contra la corrosión.



Los revestimientos orgánicos suelen ser de dos tipos:

- Planchas de 2-4 mm de espesor
- Pinturas

En todos los casos la preparación de la superficie es muy importante, especialmente para evitar problemas de adherencia del propio revestimiento.

4.2.1. Revestimiento con planchas

Estas planchas pueden ser básicamente de tres materiales: elastómeros, termoplásticos o termoestables. La elección de uno u otro depende de las condiciones de trabajo y las sollicitaciones a que esté sujeto el material a proteger [1].

Los elastómeros están indicados en casos en que no exista una temperatura muy elevada ni condiciones oxidantes fuertes. Si se prevén dilataciones o contracciones considerables del material a revestir, suelen ser la mejor elección.

Los termoplásticos presentan la ventaja de poder adaptar el revestimiento a piezas de formas complicadas. También en el caso de grandes superficies se evita el problema de las juntas entre las diferentes placas. Presentan el inconveniente de no soportar temperaturas altas y ser frágiles a golpes y cambios de volumen.

Para las condiciones más duras de temperatura y agentes químicos están indicados los termoestables. Su principal problema es su mala soldabilidad y adherencia al sustrato. Algunos ejemplos de este tipo de revestimiento son el PVC, PTFE, PE, etc.

4.2.2. Pinturas

La aplicación de revestimientos de pintura es el método más utilizado en la protección contra la corrosión metálica. En el 80 - 90% de las superficies que se pretenden proteger se utilizan pinturas. Esto se debe a la gran variedad que existe en el mercado y que abarca la mayoría de necesidades. Una aplicación relativamente sencilla y un bajo coste son otros de los factores que causan la masiva utilización de las pinturas.

Hay que tener en cuenta que una pintura es difícil de aplicar de una forma completamente uniforme y que la existencia de porosidades es inevitable. Además, no suelen soportar bien los cambios de temperatura extremos y ciertos efectos de erosión-abrasión. En condiciones en que se trabaje con agentes muy agresivos, temperaturas elevadas, abrasión-erosión, o



bien sea necesaria una cierta resistencia mecánica o una durabilidad de más de 15 años, no es recomendable la utilización de pinturas.

4.3. Pinturas

4.3.1. Composición de las pinturas

Pintura es un concepto muy general que se utiliza para denominar a una gran variedad de materiales, cuyos nombres son muchas veces más descriptivos de su función o composición: esmaltes, barnices, imprimación, tapaporos, etc. Todos estos productos se formulan siguiendo los mismos principios básicos y contienen todos, o alguno, de los tres componentes principales [2, 3, 4]:

- Pigmento
- Vehículo (aglutinante + disolvente)
- Aditivos

En la Fig. 4.1 se adjunta un esquema con todos los componentes de la pintura.

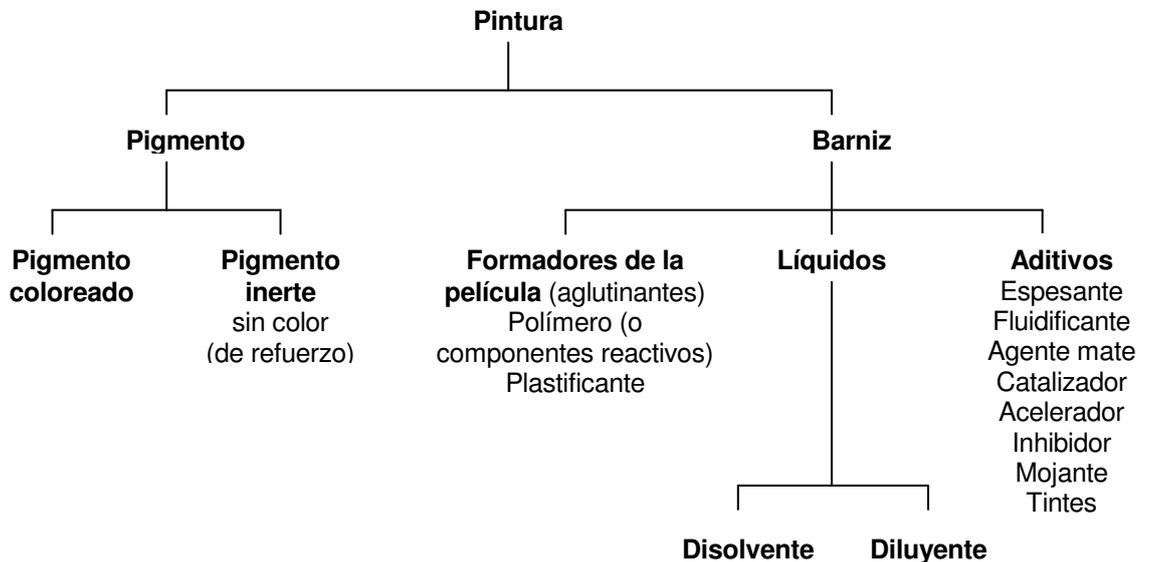


Fig. 4.1. Componentes de las pinturas.



Pigmento

El pigmento es la parte sólida de la pintura. Son partículas sólidas, muy finas, que se mantienen insolubles y dispersadas en la parte líquida de la pintura en estado de suspensión. Son los encargados de dar color, disminuir la permeabilidad de la película y contribuir a la protección anticorrosiva, entre otras funciones. Si no aportan color, se les denomina pigmentos de extensión o refuerzo. Estos pigmentos son mucho más baratos que los que dan color y realizan misiones muy útiles: mejora de la adhesión, aportan fortaleza a la película, facilitan la limpieza, etc. [5].

Los pigmentos se clasifican, según la función que realizan, en:

- ▶ *Pigmentos anticorrosivos*: impiden o inhiben la corrosión metálica.
 - ▷ *Pigmentos barrera*: actúan como separador entre el medio y el metal y son químicamente inertes.
 - ▷ *Pigmentos pasivadores*: actúan mediante pasivación anódica o catódica.
 - ▷ *Pigmentos que generan una protección catódica*.
Tanto a los pasivadores como a los de protección catódica se los engloba dentro del grupo de los *pigmentos anticorrosivos activos*.
- ▶ *Pigmentos cubrientes y colorantes*.
- ▶ *Pigmentos de extensión o refuerzo*: también conocidos como cargas. Como ya se ha comentado con anterioridad, suelen ser pigmentos de coste menor que mejoran, generalmente, las propiedades mecánicas de la pintura.
- ▶ *Pigmentos antiincrustantes*: impiden el crecimiento de microorganismos, especialmente en cascos de buques y circuitos de refrigeración.
- ▶ *Pigmentos fungicidas*: impiden el crecimiento de hongos.
- ▶ *Pigmentos ignífugos*: aumentan la resistencia de la pintura al fuego.

Otra forma de clasificación, según su naturaleza química, es:

- ▶ *Pigmentos naturales y sintéticos*: Los pigmentos orgánicos, en su forma natural, no se utilizan ya industrialmente. Sin embargo, muchos pigmentos inorgánicos extraídos de la tierra, molidos, lavados y clasificados por tamaño, se siguen utilizando. Frecuentemente, existe un equivalente sintético, es decir, un pigmento hecho a partir de otros componentes por un proceso químico. Éste es aparentemente igual desde el punto de vista químico, pero presenta a veces otras propiedades. Las diferencias surgen porque el pigmento natural se encuentra disponible en una forma cristalina determinada y el sintético se puede manipular hasta obtener una forma más adecuada. También existe la posibilidad que el producto natural esté contaminado con alguna impureza, o bien que tenga una



gama de tamaños de partícula muy amplia que provoque que los métodos de clasificación normales sean insuficientes.

- ▶ *Pigmentos orgánicos e inorgánicos*: En la actualidad hay más pigmentos orgánicos que inorgánicos. En la mayoría de casos se podría optar por los pigmentos inorgánicos, pero el brillo y la claridad que aportan los orgánicos provocan que su utilización prevalezca sobre los inorgánicos en la mayoría de los casos. En el Anexo A se adjunta una tabla con las propiedades de estos pigmentos.

Vehículo

Se denomina vehículo al conjunto que forman el aglutinante, ligante, o formador de la película con el líquido o disolvente. Es la parte líquida de la pintura.

El *aglutinante* es una resina o polímero de alto peso molecular plastificado, responsable de la formación de la película que quedará sobre la superficie pintada. De él depende la resistencia química de la pintura. Su misión es mantener juntas las partículas de los pigmentos y que permanezcan en la superficie.

La fluidez de la pintura permite la penetración en poros y resquicios difíciles. Esta fluidez se consigue disolviendo el aglutinante en el *disolvente* adecuado o consiguiendo suspensiones coloidales del pigmento y del aglutinante en un disolvente.

Se utilizan como disolventes: agua, parafinas, terpenos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, ésteres, cetonas, éteres, nitroalcanos, cloroalcanos, etc. [6]. En el Anexo A se incluyen tablas con los disolventes más conocidos y sus parámetros.

Aditivos

Los aditivos son sustancias que se añaden en pequeñas cantidades a la pintura para darle ciertas propiedades específicas. Son productos muy importantes que suelen representar entre el 0,001% y el 5% en la composición de la pintura y que, aun así, tienen una gran influencia sobre sus propiedades físicas y químicas [7].

Entre los numerosos aditivos que se utilizan existen:

- ▶ Aditivos que afectan a la viscosidad: espesantes, dispersantes, tixotrópicos.
- ▶ Aditivos que afectan a las tensiones superficiales e interfaciales: surfactantes (agentes tensioactivos), agentes de flujo, antiespumantes.
- ▶ Aditivos que afectan a la apariencia: absorbentes de UV, ceras.
- ▶ Aditivos que afectan a las reacciones químicas: activadores, secantes, inhibidores, aceleradores.



- ▶ Aditivos que afectan a los microorganismos vivos: fungicidas, alguicidas, antiincrustantes.

4.3.2. Tipos de pinturas

Existen diferentes sistemas de clasificación de las pinturas [2,3]:

- *Según el medio dispersante*: dispersas en agua, dispersas en disolventes orgánicos (aglutinante disuelto en el disolvente, aglutinante dispersado en el disolvente).
- *Según la cantidad de medio dispersante*: bajo contenido en sólidos, alto contenido en sólidos, en polvo.
- *Según el proceso en que se basa el secado de la película de pintura*: por evaporación del disolvente, por reacción química (de dos componentes-la reacción se produce al mezcla los dos componentes-, de un componente-la reacción tiene lugar con el oxígeno del aire o la humedad-), por radiación.
- *Según su función*: imprimación, de fondo, de acabado.
- *Según la naturaleza química del aglutinante*: alquídicas, clorocauchos, epoxídicas, poliuretanos, vinílicas, acrílicas, siliconadas.

Debido a que el objetivo de nuestro estudio es una pintura de naturaleza epoxídica, en el capítulo 5 se describen los principales tipos de resinas epoxi y sus principales características.

4.4. Aplicación de las pinturas

La pintura se puede aplicar con brocha, rodillo, por una amplia variedad de sistemas de rociado (por aire comprimido, al vacío, atomizadores por aerosoles o electrostáticos), por baño o inmersión o también por electrodeposición. Así, se puede sumergir un objeto (si su tamaño lo permite), dejando luego que escurra, o se puede aplicar la cantidad correcta de pintura sin necesidad de que drene [8,9].

En todos los casos, la película formada debe dar una superficie lisa. Los distintos métodos de aplicación requieren pinturas de consistencia distinta y su contenido en sólidos suele determinar los procedimientos más recomendables en cada caso. Además, la mayor parte de los métodos dejan algunas irregularidades en la superficie húmeda de la película: marcas de cepillo, motas de spray, marcas de rodillo, etc. Estos son los métodos que aplican la cantidad correcta de pintura, que primeramente debe fluir para que desaparezcan



las irregularidades, parando después para evitar que resbale por la superficie. Este cambio de fluidez lo provoca el secado, que como ya se ha comentado, puede producirse mediante distintos mecanismos. En la Tabla 4.1 se adjunta un resumen con las principales ventajas e inconvenientes de los distintos métodos de aplicación.

INMERSIÓN	
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Cobertura con pintura de zonas de difícil acceso (curvas, rincones, etc.) - Mejor acabado de estas zonas. - Coste (no son necesarios equipos especiales).
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> - Escurrimiento no uniforme. - Desperdicio de pintura. - Durante el proceso de pintado se evapora mucho disolvente.
BROCHA	
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Coste (no son necesarios equipos especiales).
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> - Imperfecciones de la superficie debido a un posible desprendimiento de cerdas. - Desperdicio de pintura. - Acabado no uniforme.
RODILLO	
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Coste (no son necesarios equipos especiales). - Menor tiempo de pintado en superficies grandes.
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> - Desperdicio de pintura. - Mala cobertura de bordes. - Imperfecciones en la superficie.
PISTOLA DE ROCIADO CONVENCIONAL	
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Uniformidad en la aplicación. - Menor desperdicio de tinta. - Tiempo de aplicación corto.
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> - Coste (necesidad de compresor de aire, filtros, pistola, local adecuado). - Mantenimiento de los equipos. - Formación de una nube de pintura.
PISTOLA ELECTROSTÁTICA	
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Uniformidad en la aplicación. - Mejor aprovechamiento de la pintura. - Mejor acabado de las piezas. - Mayor resistencia de la pintura.
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> - Coste: necesidad de compresor de aire, filtro de aire, cabina de pintura y estufa. - Mantenimiento: personal cualificado y asistencia técnica autorizada.

Tabla 4.1. Métodos de aplicación de pinturas.



5. Tipos y características de resinas epoxi

5.1. Introducción

Las resinas *epoxídicas* se produjeron por primera vez en 1947, están constituidas por moléculas de mayor o menor peso molecular que contienen en su estructura grupos reactivos *epoxi* susceptibles de reaccionar con hidrógenos activos de otras moléculas, polimerizando con ellas y formando estructuras reticulares tridimensionales de propiedades muy estimables en el mundo de las pinturas o recubrimientos orgánicos (véase la Fig. 5.1.).

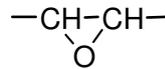


Fig. 5.1. Grupo epoxi

La mayoría de resinas epoxi contienen también grupos —OH susceptibles de tomar parte en las reacciones de polimerización formando enlaces cruzados que refuerzan la retícula.

En general, los tipos de moléculas que se emplean para polimerizar con resinas epoxi son aminas, amidas, ácidos orgánicos, anhídridos, resinas fenólicas, etc.

Las propiedades generales de una pintura formulada con resinas epoxi dependen del peso molecular y de la reactividad de la resina empleada, así como de la naturaleza de la otra resina utilizada para polimerizar con la epoxi, la cual acostumbra a recibir el nombre genérico de endurecedor o agente de curado. El proceso de polimerización entre las dos resinas recibe habitualmente el nombre de curado.

Según el tipo de agente de curado empleado, la reacción puede producirse a temperatura ambiente o bien a temperatura del orden de $170\text{--}200^\circ\text{C}$. En estos últimos casos, obviamente, el curado debe realizarse en el interior de hornos adecuados.

Las pinturas epoxi de curado a temperatura ambiente se presentan en dos envases, uno contiene la resina epoxi y el otro el endurecedor, constituyendo un producto de dos componentes que hay que mezclar íntimamente antes de proceder a su aplicación.

Según el grado de reactividad del sistema, a veces es necesario esperar un cierto período de tiempo entre la mezcla y la aplicación (de 15 a 30 minutos), denominado período de inducción, para que la reacción entre ambas resinas se inicie. Esto no es necesario en sistemas muy reactivos formulados a base de resinas epoxi de bajo peso molecular.



Dado que la reacción se inicia y va avanzando una vez realizada la mezcla, cada tipo de producto posee una vida limitada de mezcla (*pot-life*) transcurrido el cual la viscosidad ha aumentado de tal manera que el producto es inaplicable. Los fabricantes facilitan en sus fichas técnicas el valor del *pot-life*, dentro del cual debe efectuarse la aplicación. Además, la reacción suele ser exotérmica por lo que la pintura se calienta de forma más o menos apreciable según la reactividad del sistema, lo que va acelerando la reacción.

Es frecuente que el componente que contiene la resina epoxi vaya pigmentado y el otro no, aunque a veces sucede al revés e incluso, en algunas ocasiones se pigmentan ambos componentes.

Las pinturas formuladas con resina epoxi tienen una serie de propiedades generales muy estimables:

- Muy buena adherencia a la mayoría de los sustratos.
- Gran tenacidad.
- Elevada dureza superficial y en profundidad.
- Elevada resistencia química a polucionantes atmosféricos y a la inmersión en gran número de productos químicos.
- Gran impermeabilidad y resistencia a la penetración de agua dulce y de mar.

Por el contrario, tienen limitaciones, la principal de ellas consiste en la baja retención de color y brillo, por lo que muestra una marcada tendencia a amarillear y a motear a la intemperie.

La mayoría de productos de curado a temperatura ambiente precisan de una temperatura mínima para desarrollar correctamente las reacciones de reticulación, que se sitúa en unos 5-10°C, aunque en la actualidad es posible encontrar productos que curan a 0°C e incluso a bajo cero [10].



5.2. Obtención y propiedades

Las resinas epoxi se obtienen a partir de la *reacción entre la epiclorhidrina y un compuesto polihidroxiado*, normalmente el difenol propano o Bisfenol A, aunque también pueden emplearse monómeros de fenol-formaldehído como el Bisfenol F.

En la reacción entre el Bisfenol A y la epiclorhidrina en presencia de hidróxido sódico se obtiene en primer lugar el diglicidil éter del Bisfenol A, con dos grupos epoxi reactivos en cada molécula, que constituye la *resina epoxi* de menor peso molecular y menor viscosidad existente, (véase la Fig. 5.2.).

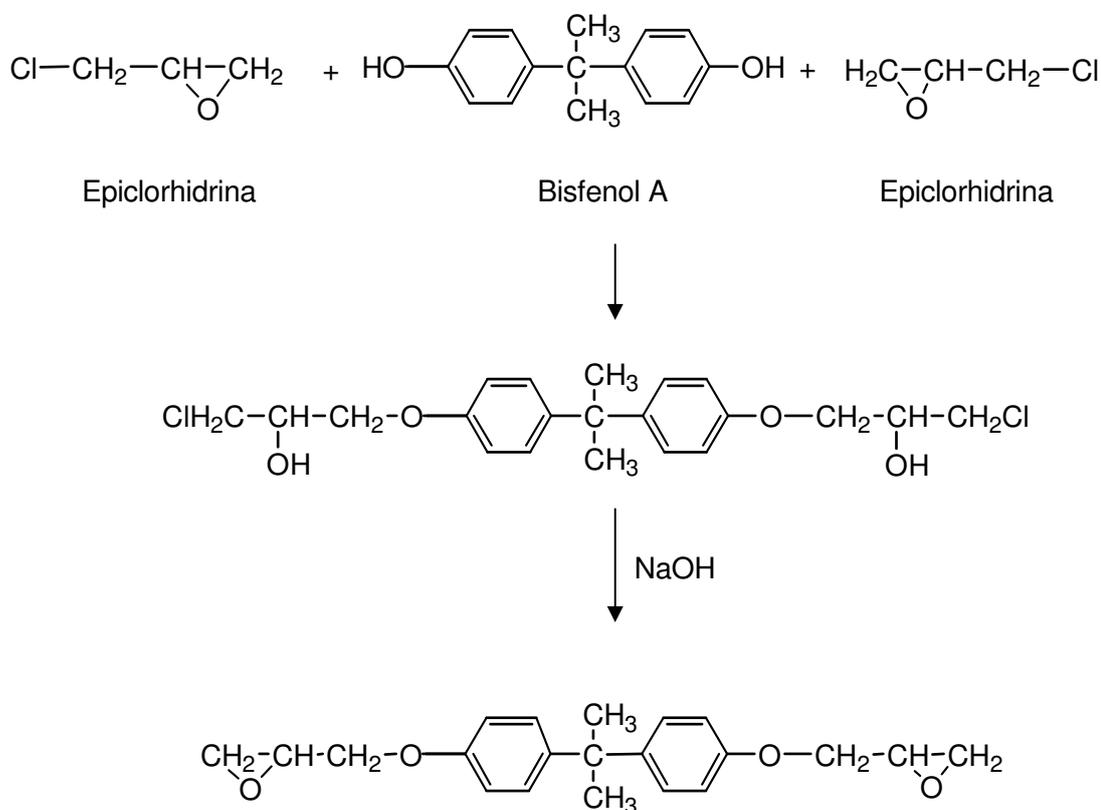


Fig. 5.2. Reacción entre el Bisfenol A y la epiclorhidrina para formar una resina epoxi.



Prosiguiendo la reacción se obtienen resinas epoxi de cadenas cada vez más largas y de pesos moleculares mayores, según el número de veces que se repite la unidad funcional entre corchetes, (véase la Fig. 5.3.).

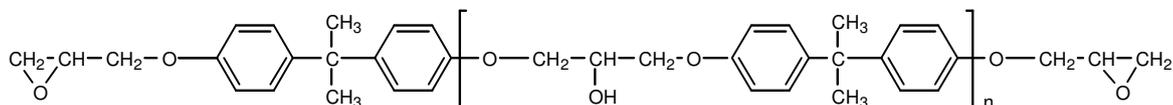


Fig. 5.3. Resina epoxi de cadena larga y peso molecular grande.

A medida que n aumenta, también aumenta el peso molecular y la viscosidad.

Para valores de n comprendidos entre 0 y 1.5-2 aprox., las resinas epoxi son líquidos de viscosidad más o menos elevada, en función del valor de n , como se ha dicho, mientras que cuando el valor de n es mayor de 1.5-2, las resinas epoxi son sólidos de punto de fusión cada vez más elevado a medida que aumenta el valor de n , (véase la Tabla. 5.1.).

Valor de n	Peso molecular	Peso equivalente de epoxi	Punto de fusión °C
0 - 1	340 - 624	170 - 312	< 40
1 - 2	624 - 900	312 - 475	40 - 70
2 - 4	900 - 1400	475 - 900	70 - 100
4 - 9	1400 - 2900	900 - 1750	100 - 130
9 - 12	2900 - 3750	1750 - 3200	130 - 150

Tabla. 5.1. Relación entre el peso molecular, el peso equivalente, el punto de fusión y el valor de n .

En la práctica, las resinas obtenidas raramente tienen un valor n entero, por el contrario al no ser nunca completas las reacciones químicas entre la epíclorhidrina y el Bisfenol A, se obtienen números fraccionarios para n . Esto quiere decir que una determinada resina no está constituida por una única fórmula con un valor de n definido, sino que se trata de una mezcla de moléculas con diferentes valores de n en distintas proporciones.



Además, algunas de las moléculas no terminan con un grupo epoxi en cada extremo, sino con uno sólo, lo cual altera también la funcionalidad.

En la práctica se encuentran resinas con 1.3-1.5 grupos epoxi por molécula, en lugar de los 2 teóricos.

Las resinas formuladas a base de Bisfenol F, mucho menos habituales, se obtienen por la reacción de núcleos teóricos de difenil-metano, probablemente no existentes en la práctica durante la reacción con epiclorhidrina, dando resinas que, para un mismo número de grupos epoxi (normalmente dos por molécula), tienen un menor peso molecular, lo que resulta en una menor viscosidad, un menor peso equivalente de epoxi y una mayor reactividad. Véase la Fig. 5.4.

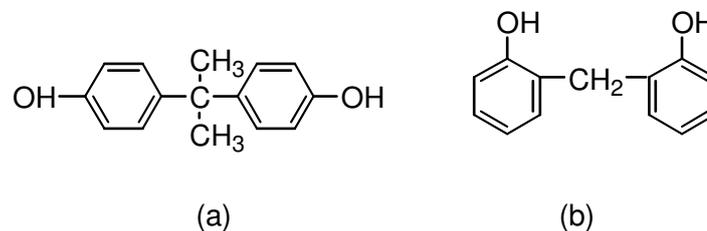


Fig. 5.4. Bisfenol A (a) y difenil-metano (b).

En general puede decirse que las resinas de Bisfenol A se encuentran en el mercado en una gama muy extensa de pesos moleculares, pesos equivalentes de epoxi y viscosidades, que van desde líquidos de baja viscosidad hasta sólidos difíciles de disolver en los disolventes adecuados.

Para resinas de peso molecular medio pueden utilizarse hidrocarburos aromáticos (xileno y tolueno) como disolventes, mezclados o no con alcoholes superiores, tipo butanol, mientras que para resinas de peso molecular elevado hay que recurrir a mezclas de hidrocarburos aromáticos con cetonas, ésteres y éteres de glicol, especialmente para pesos moleculares muy altos, que precisan grandes cantidades de estos últimos disolventes y sólo toleran los hidrocarburos aromáticos y alcoholes en bajas proporciones como disolventes latentes o diluyentes.

Las resinas epoxi líquidas de bajo peso molecular se utilizan principalmente para la fabricación de recubrimientos exentos de disolventes con buena fluidez y penetración en el sustrato, cuando se requiere además una buena capacidad de nivelación, o bien para el pintado de interior de depósitos que deban contener productos alimenticios (aceite, agua, vino, etc.). Su capacidad de reticulación es elevada por lo que dan recubrimientos de alta resistencia mecánica y química, que curan con relativa pero que en contrapartida tienen un



pot-life, o vida de la mezcla, más bien corto y un intervalo máximo de repintado también corto.

En cuanto a las resinas sólidas de alto peso molecular, su utilización se centra preferentemente en recubrimientos de alta empermeabilidad para la protección anticorrosiva del acero a la intemperie, en inmersión o enterrado, tienen un curado y un intervalo máximo de repintado más largo y unas excelentes prestaciones mecánicas en cuanto a dureza y resistencia a la abrasión.

Las resinas epoxi pueden combinarse con breas o con resinas de hidrocarburos, proporciona así recubrimientos de una gran impermeabilidad, hidrófobos y de gran utilidad en la protección de superficies sumergidas en agua dulce y de mar [10].

5.3. El peso equivalente de epoxi

El peso equivalente de epoxi (Epoxi Equivalent Weight, EEW) se define como el peso de resina que contiene un equivalente-gramo de epoxi, es decir, el peso de resina que contiene un grupo epoxi.

Si se conoce la composición de la resina, el EEW es fácil de calcular dividiendo el peso molecular de la resina por el número de grupos epoxídicos.

Por ejemplo, la resina epoxi más sencilla, el diglicidil éter del Bisfenol A, tiene un peso molecular de 340 y dos grupos epoxi. Así pues el EEW será 170.

La siguiente resina epoxi, con $n=1$, tiene un peso molecular de 624 y también dos grupos epoxi, por lo que el EEW será de 312.

A partir de este dato se sabe que cada 170 g de resina epoxi poseen un equivalente epoxi en el primer caso y que 312 g de resina poseen un equivalente epoxi en el segundo.

Pero como la composición real de las resinas epoxi comerciales no se conoce exactamente, ya que se trata de mezclas de distintos pesos moleculares y distinta funcionalidad, el EEW de una resina debe determinarse experimentalmente por métodos analíticos.

Este dato acostumbra a incluirse en los catálogos de los fabricantes de resinas aunque normalmente no se indica como un valor fijo, sino que queda comprendido en un intervalo de valores.



Otro dato de interés es el índice de epoxi (*Epoxy Value*), que se define como el número de grupos epoxi en 100 g de resina y que se calcula fácilmente dividiendo 100 por el EEW.

Así, si el EEW de una resina es 312, el índice de epoxi será $100/312=0.32$. Cada 100 g de resina contendrán 0.32 equivalentes de grupo epoxi.

Todos estos valores son importantes a la hora de realizar cálculos estequiométricos con los endurecedores a fin de determinar la relación de mezcla entre una resina epoxi dada y un endurecedor determinado, como se verá más adelante.

La Tabla 5.2. es un ejemplo resumido de datos que dan los fabricantes de resinas epoxi.

RESINA	EEW	Índice epoxi medio	Reactividad
A	172 – 176	0.57	Muy alta
B	192 – 197	0.51	Muy alta
C	230 – 250	0.42	Media
D	500 – 575	0.12	Baja
E	875 - 975	0.11	Baja
F	1600 - 2000	0.055	Muy baja

Tabla. 5.2. Tipos de resinas según el EEW, el índice epoxi medio y su reactividad.

Como es lógico, a medida que crece el peso molecular de la resina aumenta también el EEW y desciende el índice de epoxi, lo cual quiere decir que desciende la funcionalidad al ser menor el número de equivalentes epoxi por 100 gramos de resina, lo que se traduce en una menor reactividad [10].



5.4. Agentes de curado

Como se ha dicho, las resinas epoxi son capaces de reaccionar activamente con otros compuestos químicos portadores de hidrógenos activos. Los más importantes y más utilizados son los siguientes:

5.4.1. Aminas y poliamidas

Las aminas terciarias y algunas secundarias catalizan la autopolimerización de las resinas epoxídicas a temperatura ambiente en presencia de los grupos hidróxilos ya presentes en la resina epoxi o formados a partir de la reacción. En cualquier caso las aminas deben ser polifuncionales para reaccionar con varias moléculas epoxi y producir la reticulación por unión de unas moléculas con otras.

El grupo epoxi reacciona con las aminas terciarias para dar grandes moléculas unidas vía grupos éter, véase en Fig. 5.5.

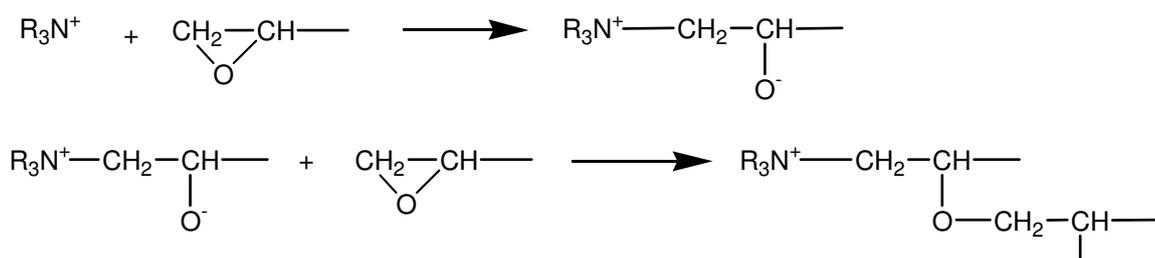


Fig. 5.5. Reacción entre el grupo epoxi y aminas terciarias dando grandes moléculas unidas vía grupos éter.

Cuando hay grupos OH presentes en la resina epoxi es posible desarrollar entonces reacciones complementarias ya que la amina terciaria puede inducir la formación de iones alcóxido en los que pueden fijarse nuevos enlaces cadena, véase en Fig. 5.6.



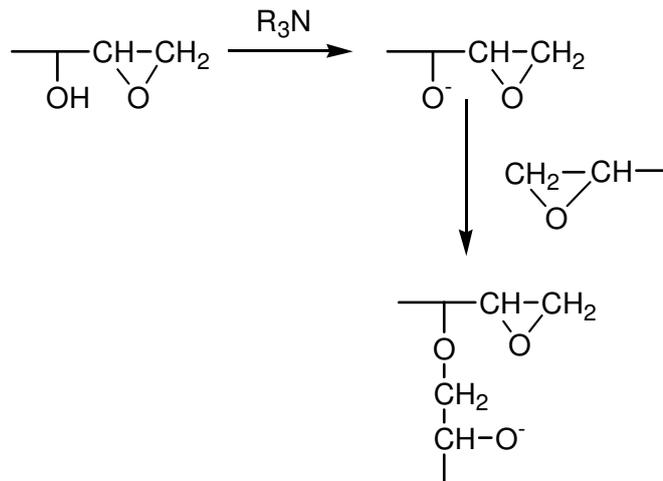


Fig. 5.6. Formación de iones alcóxido mediante reacciones de resina epoxi que tienen presentes en su estructura grupos OH.

Como consecuencia de esa reacción, se consigue una estructura reticular tridimensional de elevada complejidad y muy compacta, véase en Fig. 5.7.

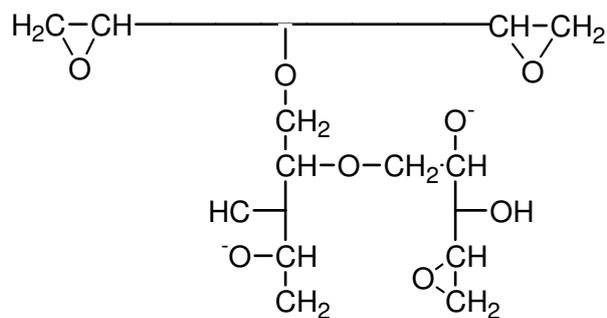


Fig. 5.7. Estructura reticular tridimensional resultante de la reacción anterior.



Las aminas primarias reaccionan a temperatura ambiente con el grupo epoxi formando aminas secundarias, que a su vez reaccionan con más grupos epoxi formando enlaces aminas terciarias entre parejas de moléculas de resina epoxi, véase en Fig. 5.8.

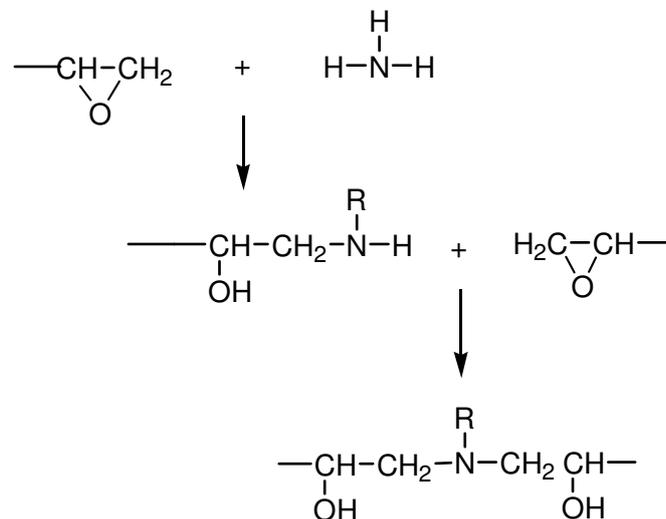


Fig. 5.8. Reacciones entre el grupo epoxi y aminas primarias, secundarias y terciarias.

En presencia de aminas primarias y secundarias, no se produce la reacción de los grupo epoxi con los grupos hidróxilo que se forman. Las aminas terciarias formadas se ven estéricamente imposibilitadas para actuar como catalizadores de la reacción epoxi-hidróxilo.

Dado que las aminas primarias son difuncionales con respecto a las resinas epoxi, el uso de diaminas primarias como la etilén-diamina) proporciona un grado muy elevado de reticulación, véase en Fig. 5.9.

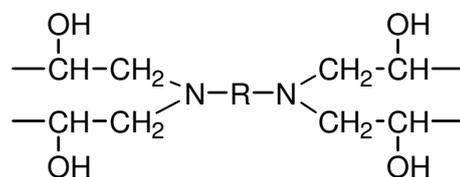


Fig. 5.9. Etilén-diamina.



Las poliaminas alifáticas más típicamente utilizadas son la dietilén-triamina, la trietilén-tetramina y la tetraetilén-pentamina, así como aductos de estas aminas con resinas y diluyentes epoxi.

También se emplean aminas aromáticas tales como la metilén-dianilina, la metafenilén-diamina y la diamino-difenil-sulfona.

No es posible aquí ofrecer una relación completa de todos los tipos de aminas alifáticas y aromáticas que hay en el mercado debido a su gran variedad.

En cuanto a las poliamidas, pueden ser consideradas como aminas alifáticas polifuncionales modificadas. Las más empleadas son productos de condensación obtenidos a partir de ácidos grasos dimétricos y aminas difuncionales como la etilendiamina, véase en Fig. 5.10.

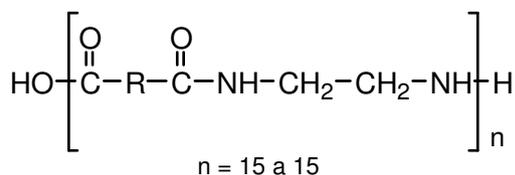


Fig. 5.10. Poliamida.

La reactividad de las poliamidas con las resinas epoxi es similar a la de las aminas ya que reaccionan a través de los grupos amínicos libres en cadena.

Las poliamidas son polímeros relativamente grandes por lo que la proporción entre la poliamida y la resina epoxi es menos crítica que en el caso de las aminas de bajo peso molecular. Las poliamidas pueden ser consideradas, además de agentes de curado, resinas modificantes ya que confieren a la película del recubrimiento algunas de sus propiedades intrínsecas, dándoles una mayor flexibilidad y adherencia.

El curado con poliamidas es más lento que con aminas y también el *pot-life* o vida de la mezcla, es más largo, así como el intervalo máximo de repintado.

5.4.1.1. El peso equivalente de amina

Se define como el número de gramos de producto que contiene un grupo amínico activo.

Cuando se conoce el peso molecular y la funcionalidad de la amina o poliamida, su cálculo es muy fácil. Basta con dividir el peso molecular por el número de grupos amínicos. Por



ejemplo, para una amina cuyo peso molecular es 103.2 y que tiene 5 hidrógenos activos, el peso equivalente de amina será $103.2/5=20.6$, lo cual significa que por cada 20.6 gramos de amina o poliamida habrá un hidrógeno activo capaz de reaccionar con un grupo epoxi.

Como en la mayoría de los casos los productos comerciales no tienen composiciones definidas no es posible calcular el peso equivalente de amina, por lo que debe entonces determinarse analíticamente.

5.4.1.2. Cálculos estequiométricos

Conociendo el peso equivalente de epoxi y el de amina es posible calcular estequiométricamente la relación de mezcla entre cualquier resina epoxi y cualquier agente de curado amínico o poliamídico, basta aplicar la sencilla Ec. 5.1.:

$$\text{Partes de amina por partes de epoxi} = \frac{\text{Peso equivalente amina} \times 100}{\text{Peso equivalente de epoxi}} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Si la amina del ejemplo anterior debe hacerse reaccionar con una resina epoxi cuyo peso equivalente de epoxi EEW es 189, la cantidad de amina necesaria será lo mostrado en la Ec. 5.2. siguiente.

$$\text{Amina} = \frac{20.6 \times 100}{189} = 10.9 \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Es decir, por cada 100 g de resina epoxi serán necesarios 10.9 g de amina.

5.4.2. Otros agentes de curado

Las resinas epoxi pueden reaccionar también con otros agentes de curado, lo que permite obtener productos de propiedades específicas determinadas. A continuación se relacionan los más importantes, aunque sin entrar en demasiados detalles sobre los mecanismos de formación de película para evitar una extensión excesiva del tema.

5.4.2.1. Anhídridos

Los anhídridos reaccionan con los grupos hidroxílicos de la resina epoxi en primera instancia para formar grupos carboxílicos que reaccionan con los grupos epoxi para formar hidroxi-diésteres, los cuales pueden reaccionar con otro grupo anhídrido o con otro grupo epoxi formando un enlace éter. Véase en Fig. 5.11.



Los grupos metilol en resina fenólicas pueden reaccionar también con los hidroxilos de las resinas epoxídicas, fortaleciendo la reticulación. Véase en Fig. 5.13.

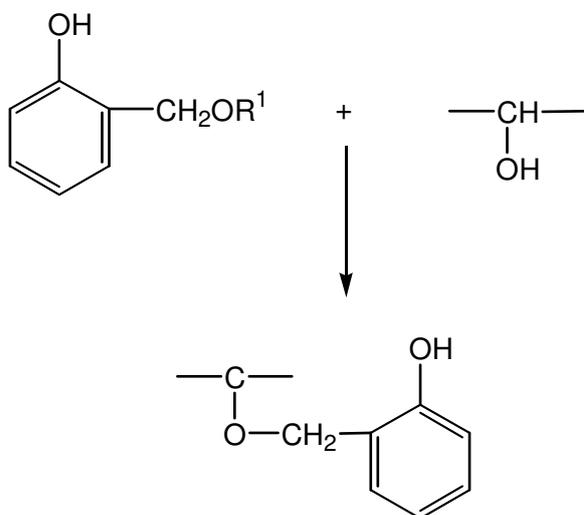


Fig. 5.13. Reacción entre los grupos metilol de resinas fenólicas y los grupos hidroxilos de resinas epoxídicas.

Los recubrimientos epoxi-fenólicos termo-endurecidos tienen excelente adherencia, dureza, resistencia a la abrasión y resistencia química a ácidos, disolventes, detergentes, etc.

5.4.2.3. Resinas de urea-formaldehído y de melamina

El mecanismo de curado de estos productos con las resinas epoxi es similar a los epoxi-fenólicos: reacción entre los grupos hidróxilo a lo largo de la cadena de la resina epoxídica y los grupos de metilol butilado presentes en las resinas amínicas, en hornos a elevadas temperaturas.

Las características de los recubrimientos así obtenidos son similares a las de los epoxi fenólicos por lo que se refiere a las propiedades mecánicas y químicas, pero con menor retención de color por lo que sólo se formulan en colores oscuros.

5.4.2.4. Isocianatos

Las resinas epoxi que contienen grandes cantidades de grupos hidróxilo (las de alto peso molecular) son susceptibles de reticular con isocianatos a través de la reacción típica del grupo $-NCO$ con grupos OH , dando películas reticuladas a temperatura ambiente con buena adherencia y elevada resistencia a productos químicos agresivos tales como ácidos,



álcalis y disolventes. Si el isocianato es alifático se obtiene además una buena retención de color y brillo [10].

5.5. Diluyentes reactivos

Las resinas epoxi de elevado peso molecular necesitan apreciables cantidades de disolventes para formar soluciones de una viscosidad adecuada para que puedan emplearse en la fabricación de pinturas y en la aplicación de las mismas. Pero una vez aplicada la pintura, estos disolventes se evaporan de la película lo que tiene dos consecuencias indeseables: la contaminación ambiental y la pérdida económica a causa del empleo de un material que no ha quedado en la película.

Para minimizar este problema suelen utilizarse los llamados diluyentes reactivos, que pueden reemplazar parte del disolvente empleado en la formulación de pintura epoxi y que al tener también grupos epoxi en su molécula toman parte en las reacciones de reticulación, quedando como parte integrante de la película seca.

Para ser eficaces, los diluyentes reactivos deben reaccionar con el agente de curado aproximadamente a la misma velocidad que la resina epoxi, deben proporcionar una substancial reducción de la viscosidad a bajas concentraciones y no deben reaccionar con la resina epoxi en condiciones normales de almacenaje.

Los diluyentes reactivos más utilizados son derivados de glicidil éter con un grupo epoxi por molécula, véase en Fig. 5.14 unos ejemplos.

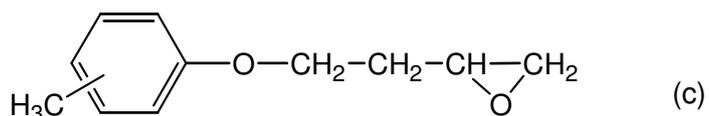
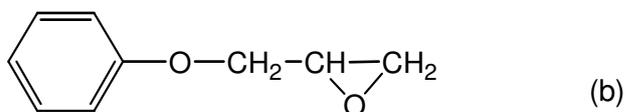
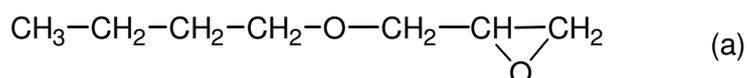


Fig. 5.14. Butil-glicidil éter (a), Fenil-glicidil éter (b) y Cresil-glicidil éter (c).



Aunque también hay algunos con dos grupos epoxi por molécula, por ejemplo el 1.6 exano-diol glicidil éter.

Cuando se emplean diluyentes reactivos, los cálculos de la proporción de resina respecto al agente de curado deben tenerlos en cuenta, calculando el peso equivalente epoxi de los diluyentes y añadiendo ponderadamente al de la resina.

Cada tipo de diluyente reactivo se emplea para aplicaciones determinadas, combinados con tipos de resinas epoxi adecuados.

En general, puede decirse que los diluyentes reactivos tienen tendencia a reducir algo la resistencia química de la película, por lo que su empleo debe realizarse con precaución y obedecer siempre a un criterio adecuado [10].

5.6. Acelerantes de curado

Cuando interesa acelerar el curado de una formulación determinada es posible emplear ciertos compuestos que catalizan las reacciones entre las resinas epoxi, las aminas y poliamidas y algunos otros de los agentes de curado. Como ejemplo de estos productos pueden mencionarse:

- Tris (dimetil-aminometil-fenol),
- Nonil-fenol,
- Venció-dimetilamina,
- Ácido paratoluen-sulfónico,
- Ácido salicílico (especialmente para aminas cicloalifáticas y aromáticas) [10].

5.7. Resinas epoxi novolacadas

Una novolaca es una resina de fenol-formaldehído no reactiva con una estructura similar a la que se indica en Fig. 5.15.



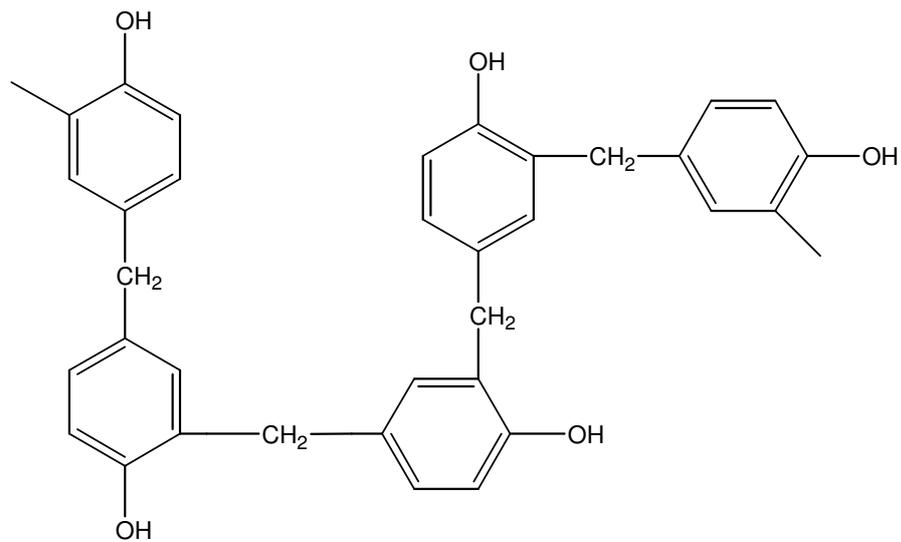


Fig. 5.15. Resina de fenol-formaldehído.

Sin embargo, a pesar de su no reactividad, ciertos tipos de novolacas, concretamente las de ortocresol-formaldehído, pueden hacerse reaccionar con epiclorhidrina y obtener así resinas epoxi polifuncionales de estructura distinta de las derivadas del Bisfenol A y con mayor número de grupos epoxi por molécula, con lo que a igualdad de peso molecular, poseen un menor peso equivalente epoxi y una mayor reactividad.

La estructura teórica de una resina epoxi novolacada es la de la Fig. 5.16.

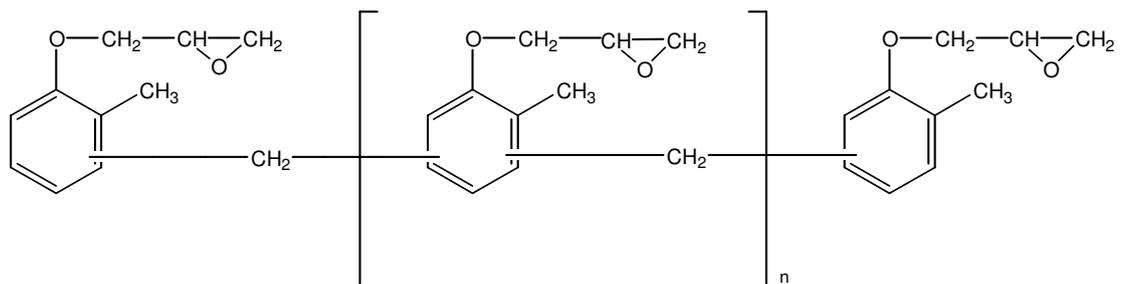


Fig. 5.16. Resina novolacada

Según los tipos de resina, la funcionalidad puede variar de 2.5 a 5.5 grupos epoxi por molécula.



Debido a esta elevada funcionalidad las resinas epoxi novolacadas proporcionan una gran densidad de reticulación y son capaces, por tanto, de formar películas de gran resistencia mecánica y sobre todo química, superando a las resinas epoxi derivadas de Bisfenol A.

Aunque ya a temperatura ambiente desarrollan una densidad de retícula elevada, adquieren sus máximas propiedades cuando se calientan, aunque sea sólo a temperaturas de alrededor de 60°C. En uno de los usos típicos de estas resinas, el recubrimiento del interior de depósitos que deban contener productos químicos, se suele requerir que una vez aplicada la pintura se insufla aire caliente dentro del depósito o se llene con un líquido caliente con objeto de conseguir la máxima resistencia química del recubrimiento, necesaria en caso de tener que resistir la acción, por ejemplo, de productos de naturaleza considerablemente ácida.

Las resinas epoxi novolacadas poseen también mayor resistencia al calor que las epoxi normales.

Como agentes de curado se emplean poliaminas, poliamini-amidas, anhídridos y resinas con grupos carboxílicos funcionales.

Los cálculos estequiométricos de proporciones entre resinas y agentes de curado se efectúan de la misma manera que en el caso de las resinas epoxi normales [10].

5.8. Resinas epoxi al agua

La tendencia actual en la investigación de resinas para pinturas va encaminada en buena parte al desarrollo de productos al agua con el fin de evitar o minimizar la utilización de disolventes orgánicos que producen contaminación medio-ambiental al ser emitidos a la atmósfera, además de los riesgos que su manipulación comporta para el personal que está en contacto con los mismos.

En el terreno de las resinas epoxi se está siguiendo también esta tendencia. En la actualidad es posible encontrar en el mercado resinas epoxi de bajo peso molecular emulsionadas en agua, ya sea con el auxilio de emulsionantes externos o bien a través de modificaciones internas de las resinas.

También algunos agentes de curado, como ciertas poliamidas, pueden encontrarse en emulsión acuosa lo que permite formular pinturas epoxi en base acuosa para aplicación en zonas interiores donde la emisión de vapores de disolventes puede producir problemas.



Otros sistemas epoxi al agua están constituidos por suspensiones de resinas epoxi de alto peso molecular curadas con resinas de melamina al agua o con resinas fenólicas [10].

5.9. Sistemas epoxi en polvo

Otro de los métodos para evitar el empleo de disolventes lo constituyen las pinturas en polvo, a cuyo desarrollo tecnológico han contribuido en gran manera las resinas epoxi.

De hecho, durante los últimos 10 años, las pinturas en polvo han supuesto un gran factor de crecimiento para el uso de las resinas epoxi.

Para la obtención de pinturas epoxi en polvo se dispersan de forma rápida y con la maquinaria adecuada los pigmentos, los aditivos reológicos y los agentes de curado en la resina epoxi fundida. Esta mezcla se enfría lo más rápidamente posible para evitar la reacción completa del agente de curado con la resina. Esta masa sólida pigmentada es estable a temperatura ambiente y puede ser molturada hasta obtener un polvo fino.

Este polvo se aplica por proyección electrostática sobre el objeto que hay que pintar, que puede estar frío o caliente; o bien mediante un lecho fluidificado de polvo en el que se sumerge el objeto que hay que recubrir, previamente calentado.

El objeto, una vez recubierto, se introduce en un horno a una temperatura de 170-200°C en el que el polvo funde, se extiende formando un recubrimiento continuo y uniforme y cura a través de la reacción de reticulación entre la resina epoxi y el agente de curado, lo que se efectúa de modo muy complejo e intenso, dando a la película una gran resistencia mecánica y química y una muy buena adherencia al sustrato.

De entre los agentes de curado empleados, la dicianamida es uno de los más utilizados.

En ocasiones se efectúan mezclas de resinas epoxi con poliésteres para dar recubrimientos con mejor retención de color y brillo que los epoxi solos. A menudo, este tipo de pinturas son curadas con triglicidil-isocianurato.

Los polvos de epoxi-poliéster también pueden suspenderse en agua y aplicarse por medio de técnicas convencionales [10].



5.10. Tipos de recubrimientos más usuales fabricados con resinas epoxi

- Barnices para el recubrimiento interior de latas de conserva, envases, etc.
- Barnices de baja viscosidad para impregnación, sellado y consolidación de sustratos porosos como madera, hormigón, etc.
- Barnices dieléctricos para cables y piezas electrónicas en general.
- Barnices protectores y películantes.
- Imprimaciones anticorrosivas con pigmentos inhibidores para la protección de acero a la intemperie.
- Pinturas con disolvente de alto espesor para esquemas epoxi de protección de acero a la intemperie.
- Recubrimientos de brea-epoxi y de alto espesor para la protección de superficies sumergidas y enterradas.
- Recubrimientos sin disolvente de muy alto espesor y gran resistencia a la abrasión para superficies sometidas a grandes esfuerzos de rozamiento.
- Recubrimientos sin disolvente autonivelantes para pavimentos.
- Pinturas con disolvente para pavimentos.
- Recubrimientos sin disolvente para el interior de depósitos que deban contener productos alimenticios.
- Recubrimientos de alta resistencia química para el interior de depósitos que deban contener disolventes y productos químicos.
- Recubrimientos de alta resistencia mecánica y química para interior de tuberías, plantas depuradoras de aguas residuales, etc.
- Pinturas de alta resistencia química para superficies expuestas a ambientes muy corrosivos.
- Recubrimientos en polvo para electrodomésticos, muebles metálicos, lámparas y pequeña maquinaria [10].



5.11. Epoxiésteres o ésteres de resinas epoxídicas

La transformación de las resinas epoxídicas puras en recubrimientos útiles por esterificación de los grupos epoxídicos e hidróxilos con los ácidos grasos de los aceites secantes, como linaza, soja y ricino deshidratado, es un método muy extendido.

La fórmula dada muestra una reacción entre un ácido graso y el grupo epóxido para producir un éster. Se trata de un simple enlace éster con el grupo epóxido abierto y dejando un hidróxilo en uno de sus átomos de carbono. Este hidróxilo, y los otros hidróxilos de la resina epoxídica, puede reaccionar también con los ácidos grasos uniéndolos en la molécula con desprendimiento de agua. Véase en Fig. 5.17 y Fig. 5.18.

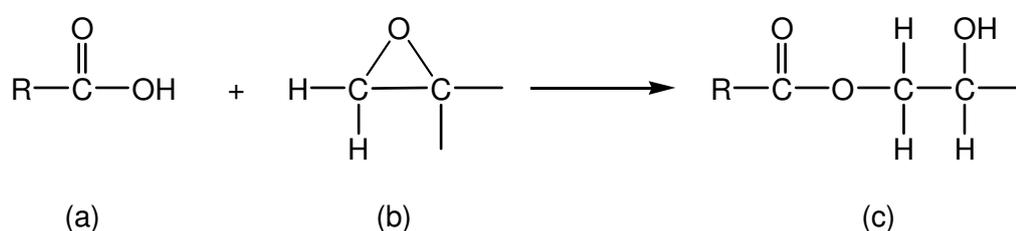


Fig. 5.17. Reacción entre un ácido graso (a) y un grupo epóxido (b) para producir un éster (c).

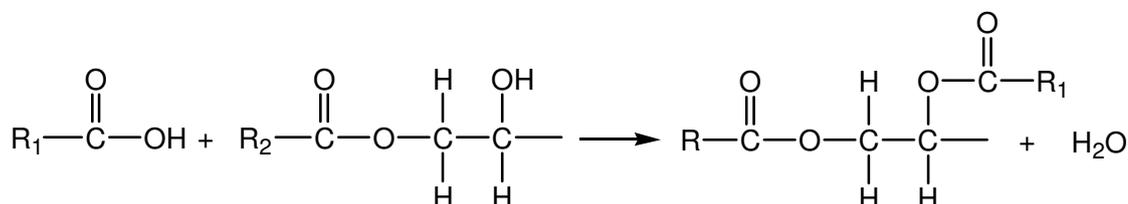


Fig. 5.18. Reacción entre un ácido graso y un grupo hidroxilo.

Estos ésteres epoxídicos se encuentran en el mercado en forma de solución, disueltos en hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un 50-60% de sólidos. Son algo más baratos que las resinas epoxídicas puras porque los ácidos grasos de los aceites secantes cuestan menos que los componentes epoxídicos y porque se pueden usar disolventes más baratos.

El intervalo de contenido de ácidos grasos en ésteres epoxídicos es de un 30-60%. Para proporciones de ácido graso mayores del 60% queda algo sin esterificar, afectándose así gravemente a las propiedades de la película. Menos del 30% de ácidos grasos no es suficiente para afectar al poder de disolución y esterificación de los hidróxilos epoxídicos.



Estos ésteres epoxídicos se emplean para fabricar pintura de un solo componente y secan al aire con la adición de secantes metálicos corrientes por polimerización oxidativa en los enlaces dobles conjugados de los ácidos grasos. El secado produce polimerización por calor en estos dobles enlaces. Por tanto, está claro que el mecanismo de secado de los ésteres epoxídicos es el mismo que el de las resinas alquídicas.

Los ésteres epoxídicos ricos en aceite se pueden aplicar a brocha o a pistola, y se pueden utilizar como filmógeno único en acabados de conservación para metal, madera y mampostería. Secan formando películas duras, tenaces y brillantes con una excelente adherencia cuando se aplican de manera adecuada y con mejor resistencia a la abrasión, humedad, detergentes, disolventes y agentes químicos que la mayoría de las resinas alquídicas, aunque generalmente son inferiores en estas propiedades a los recubrimientos, adecuadamente formulados y aplicados, que contienen ésteres bajos en aceite o resinas epoxídicas no esterificadas.

Los ésteres con un contenido de aceite bajo o medio son los mejores en los recubrimientos industriales sometidos a grandes tracciones, como las imprimaciones de automóviles, camiones y maquinaria en general, y se usan generalmente mezclados con otras resinas reactivas para entrelazar los hidróxilos no esterificados y los componentes epoxídicos.

La tendencia en la duración en exteriores depende del tipo de sustrato y del ácido graso empleado. En madera se prefieren los ésteres más flexibles, ricos en aceite, fabricados con linaza, soja y ricino deshidratado. Sobre metal dan mejores resultados los ésteres epoxídicos más duros con un contenido de aceite bajo o medio y con reactivos suplementarios.

Se pueden fabricar ésteres epoxídicos modificados con anhídrido ftálico. Se llaman también resinas alquídicas modificadas con epoxi y tienen algunas de las propiedades favorables de ambos tipos de ésteres epoxídicos y alquídicas normales.

Los ésteres epoxídicos, así como las epoxi no modificadas, se mezclan frecuentemente en acabados industriales con resinas amínicas, poliamidas o fenólicas, que reaccionan en el secado con cualquiera de los hidróxilos libres presentes, mejorando así la resistencia al agua, aumentando la polimerización mediante enlaces cruzados, y produciendo películas más duras, más tenaces y más resistentes a los agentes químicos [10].



6. Polímeros conductores como protectores contra la corrosión

6.1. Introducción

Hoy en día sabemos que un polímero es un conjunto químico, natural o sintético, que consiste esencialmente en unidades estructurales idénticas repetidas (del griego *poli-* que significa varios y *-meros* que significa unidad). Pero ya hace unos setenta y cinco años que los químicos trabajan intensamente en la Química de Polímeros. Hasta la preparación del poliestireno completamente sintético, la producción se basaba en modificaciones de polímeros naturales, como viscosa-rayón o acetato de celulosa.

Los polímeros se caracterizan en general por ser materiales *aislantes*, pero desde hace unos treinta años se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos *conductores* de la electricidad, tan buenos que se han denominado metales sintéticos. Los polímeros conductores reúnen las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos que tanta expectación despertaron en los años cuarenta. Una vez demostrada la posibilidad de conducir la electricidad de los polímeros la idea se difundió rápidamente.

La conductividad se debe principalmente a la adición de ciertas cantidades de otros productos químicos (dopado), pero también a la presencia de dobles enlaces conjugados que permiten el paso de un flujo de electrones a través la cadena polimérica.

Según las notas históricas, en 1862 H. Letheby, del College of London Hospital, mediante la oxidación anódica de anilina en ácido sulfúrico, obtuvo un material parcialmente conductor que probablemente era polianilina. A esta sustancia se la denominó anilina negra y fue muy utilizada en tintes de todo tipo e impresoras [11].

Casi un siglo después, en 1958, Ziegler y Natta sintetizaron poliacetileno mediante la polimerización de acetileno en hexano, usando además un catalizador (catalizador Ziegler-Natta). El material resultante era un polvo que tenía una estructura altamente cristalina y regular, y que también era negro.

A principios de los setenta, el descubrimiento que un polímero inorgánico explosivo, el polisulfuronitruro $(SN)_x$, era superconductor a temperaturas extremadamente bajas representó un gran salto en el interés por este tipo de polímeros.



Sin embargo, también a principios de los setenta, fue el poliacetileno el que sin duda centró la atención en este campo de investigación. Un investigador llamado Shirakawa quería sintetizar poliacetileno con el método tradicional de Ziegler-Natta, pero, debido a un error, agregó mil veces más catalizador que el requerido. En lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, obtuvo una película con apariencia de aluminio y pegadiza. Así, aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero. A partir de aquí, Shirakawa adaptó el método de Ziegler-Natta para la obtención de películas o films de poliacetileno. No obstante, pese a su apariencia metálica, este poliacetileno no era un material conductor, sino semiconductor [12,13].

En 1975 Heeger y MacDiarmid estudiaban las posibles propiedades metálicas del $(\text{SN})_x$, pero después de conocer a Shirakawa se interesaron por el poliacetileno. Gracias a la experiencia anterior que tenía con el $(\text{SN})_x$, MacDiarmid quiso modificar el poliacetileno con vapor de yodo, cloro o bromo. Después de exponerlo, el poliacetileno mostraba una conductividad eléctrica que representaba un incremento (especialmente en el caso del yodo) de nueve órdenes de magnitud respecto al material original. Este tratamiento con halógenos se denominó dopado, debido a su analogía con el dopado de semiconductores. La forma dopada de poliacetileno tenía una conductividad de 10^5 S m^{-1} , un valor mayor que cualquier otro polímero hasta entonces conocido. Como comparación, se puede citar que la conductividad del teflón (aislante) es de $10^{-16} \text{ S m}^{-1}$, mientras que la de la plata o el cobre (buenos conductores) es de 10^8 S m^{-1} [11,13].

6.2. La conductividad eléctrica

La *conductividad* está definida por la ley de Ohm:

$$E = \Omega I \quad (\text{Ec. 6.1})$$

donde I es la intensidad de corriente (en Amperios) a través de un medio resistente y E es la caída de potencial (en Voltios) a través suyo. La constante proporcional Ω se denomina *resistencia*, medida en Ohmios (Ω). La inversa de la resistencia (Ω^{-1}) se conoce como *conductancia*. La ley de Ohm es empírica, relacionada con procesos termodinámicos irreversibles, el flujo I , como resultado de un gradiente de potencial, conduce la energía a ser disipada.

No todos los materiales obedecen a la ley de Ohm. Tubos en los que se ha hecho el vacío, semiconductores o conductores en una sola dirección, como es el caso de una cadena lineal de polímero, suelen desviarse de esta ley [13].



En los materiales Óhmicos la resistencia es proporcional a la largada (ℓ) de la muestra e inversamente proporcional a la sección (A) de la misma:

$$\Omega = \frac{\rho \ell}{A} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

donde ρ es la resistividad medida en $\Omega \cdot \text{m}$. Su inversa $\sigma = \rho^{-1}$ es la *conductividad*. La unidad de la conductancia es el Siemens ($\text{S} = \Omega^{-1}$). La unidad de la conductividad es S/m .

La conductividad depende de la densidad de portadores de carga (n , número de electrones) y de la rapidez con que se pueden mover en el material (μ , movilidad):

$$\sigma = n \mu e \quad (\text{Ec. 6.3})$$

donde e es la carga del electrón. En semiconductores, soluciones electrolíticas, etc., a la Ec. 6.3, es necesario añadirle un término extra, debido a la existencia de portadores de cargas positivas (agujeros o cationes).

La conductividad depende de la temperatura. Normalmente, para el caso de materiales metálicos u otros materiales que imitan su comportamiento, como es el caso de los polímeros conductores, la conductividad aumenta con la disminución de temperatura. En cambio, para semiconductores y aislantes el comportamiento es el contrario y generalmente la conductividad disminuye a temperaturas bajas. En la Fig. 6.1 y en la Tabla 6.1 se compara la conductividad de los polímeros conductores con otros materiales.

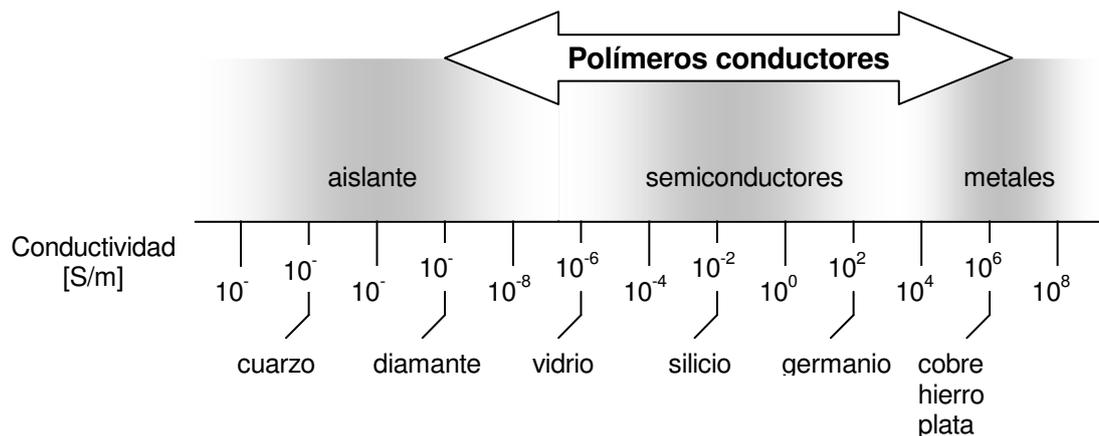


Fig. 6.1. Conductividad de los polímeros conductores comparada con la de otros materiales, desde el cuarzo (aislante) hasta el cobre (conductor).



MATERIAL	CONDUCTIVIDAD (S.cm ⁻¹)
Cu	10 ⁵
Hg	10 ⁴
Poliacetileno	>10 ⁵
Poli(<i>p</i> -fenileno)	>10 ⁴
Polipirrol	>100
Politiofeno	1-200
Polianilina	>10
Poli(3,4-etilendioxitiofeno)	300

Tabla 6.1. Conductividad de algunos materiales conductores (la conductividad de los polímeros se refiere a su forma *p* o *n*-dopada) [14].

6.3. Estructura de los polímeros conductores

Los polímeros utilizados como conductores están constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, dispuestos en unidades monoméricas repetidas, como cualquier otro polímero. Además, en general estas unidades suelen llevar algún heteroátomo como nitrógeno, azufre y oxígeno, ninguno de los cuales destaca como buen conductor de la electricidad [12].

Los átomos de C están unidos entre sí por una serie alternativa de enlaces dobles y simples ($\cdots=C-C=C-C=\cdots$), es decir presentan enlaces conjugados. Esta es una característica general de todos los polímeros conductores y aporta la condición necesaria para que sean eléctricamente conductores. El polímero debe imitar a un metal, es decir, sus electrones tienen que tener libertad de movimiento y no estar enlazados a los átomos.

Los polímeros presentan algunas semejanzas estructurales mientras que sus propiedades pueden ser muy diferentes, estas pueden variar con el tipo de monómero, el método de síntesis, el grado de dopaje, etc.

Los compuestos que más atención han recibido por sus especiales características son: poliacetileno, poliparafenileno, politiofeno, polipirrol y la polianilina. Entre ellos destaca el



poliacetileno que presenta mayor conductividad, una cuarta parte del cobre a igualdad de volumen y el doble que la de éste a igualdad de peso [14].

En la Fig. 6.2 se observa la estructura química de diferentes polímeros conductores.

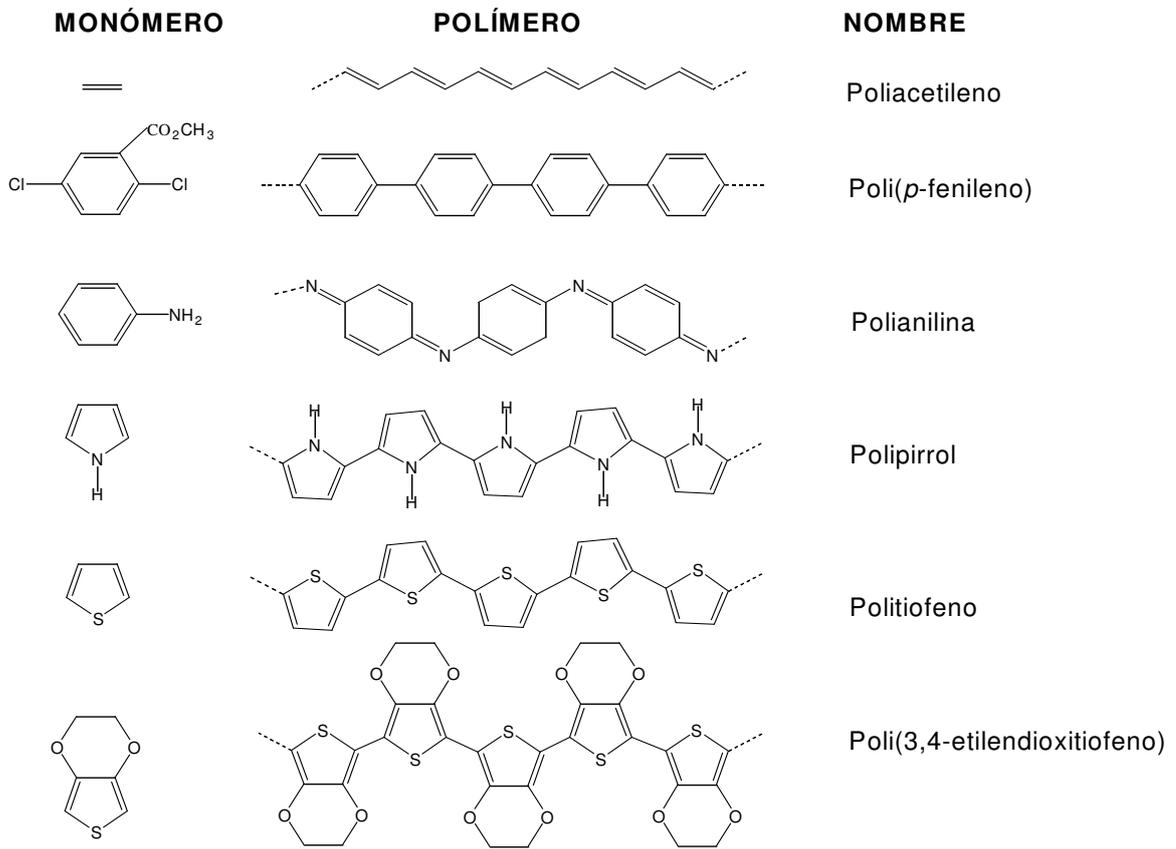


Fig. 6.2. Estructura química de algunos polímeros conductores [14].

6.3.1. El dopado

Los polímeros convencionales, como por ejemplo el polietileno y el polipropileno, son utilizados como aislantes eléctricos debido a que su estructura electrónica no favorece en absoluto la conductividad eléctrica. Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la diferencia de energía (E_g o band-gap) entre los orbitales de valencia ocupados (banda de valencia) y los orbitales vacíos (banda de conducción) es grande (véase Fig. 6.3).



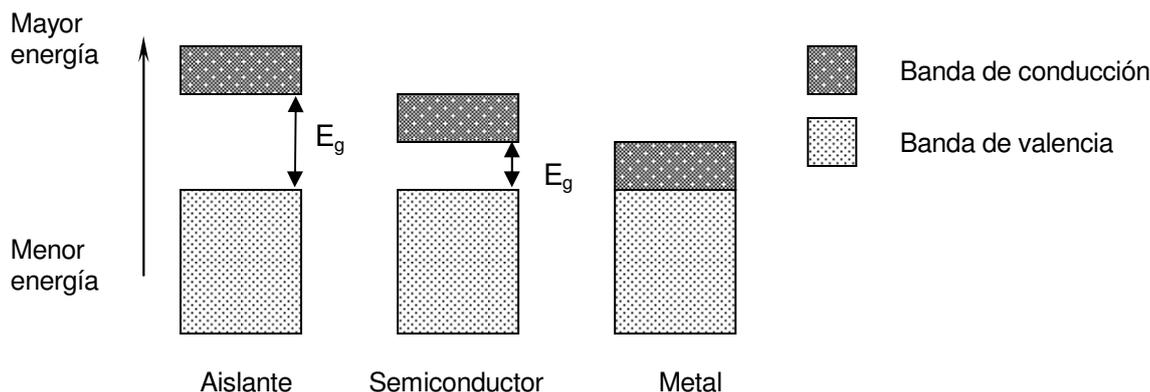


Fig. 6.3. Esquema de bandas para los distintos tipos de materiales.

Por ello, los electrones no pueden pasar a la banda de conducción, es decir, no son suficientemente "libres" como para ser acelerados bajo la acción de un campo eléctrico y, en consecuencia, participar en la conducción eléctrica.

La situación es diferente en los polímeros conductores, que deben su conductividad tanto a la presencia de los dobles enlaces conjugados como a su *dopado*. En efecto, el movimiento libre de electrones asociado a la deslocalización electrónica a través del sistema π conjugado debería dar lugar a una cierta conducción. Sin embargo, la deslocalización de los electrones en los polímeros conductores es relativamente pequeña, siendo preciso intensificarla mediante la adición de unos compuestos químicos llamados dopantes (agentes de transferencia de carga que actúan como aceptores o donadores de electrones). Como consecuencia del dopado, la diferencia de energía entre el último orbital ocupado de la banda de valencia (HOMO: highest occupied molecular orbital) y el primero vacío de la banda de conducción (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) disminuye notablemente y el material se convierte en conductor.

La transferencia de electrones entre el dopante y el polímero conductor hace que este último abandone el estado neutro para formar especies cargadas (Fig. 6.4), denominadas polarón (catión o anión radical) o bipolarón (dicatión o dianión) según el caso. Obviamente, la formación de especies catiónicas o aniónicas dependerá de si el polímero se oxida (pierde electrones) o se reduce (gana electrones) durante el dopado.

El dopante juega un papel importante en la oxidación o reducción del polímero, ya que es el responsable del transporte de la corriente en las cadenas poliméricas, actuando como un puente o conexión entre ellas. Es decir, a diferencia de los semiconductores clásicos, las moléculas de polímero no tienen la estructura tan ordenada como un cristal y, por lo tanto, no son capaces de transmitir la carga eléctrica por sí solas de un extremo a otro de las



cadena. Los agentes dopantes actúan como dadores/aceptores de carga, repartiéndola por las cadenas. En consecuencia, la correcta elección del dopante es fundamental, pues interviene de forma decisiva en la conducción eléctrica. Por otra parte, hay que tener en cuenta que el dopante frecuentemente dificulta la procesabilidad del material.

En el caso del poliacetileno se tienen las siguientes reacciones:

Reducción con un metal alcalino (n-dopaje):



Oxidación con un halógeno (p-dopaje):



El polímero dopado es una sal. Sin embargo, no son los iones de yodo o de sodio los que se mueven creando la corriente, sino los electrones de los dobles enlaces conjugados. Además, si se aplica un campo eléctrico suficiente, los iones de yodo y de sodio pueden moverse hacia el polímero o bien alejarse. Esto conlleva que la dirección de la reacción de dopaje puede ser controlada y el polímero conductor puede ser fácilmente activado o desactivado.

En la Fig. 6.4 se muestra un ejemplo del proceso de dopado en el caso del polipirrol.

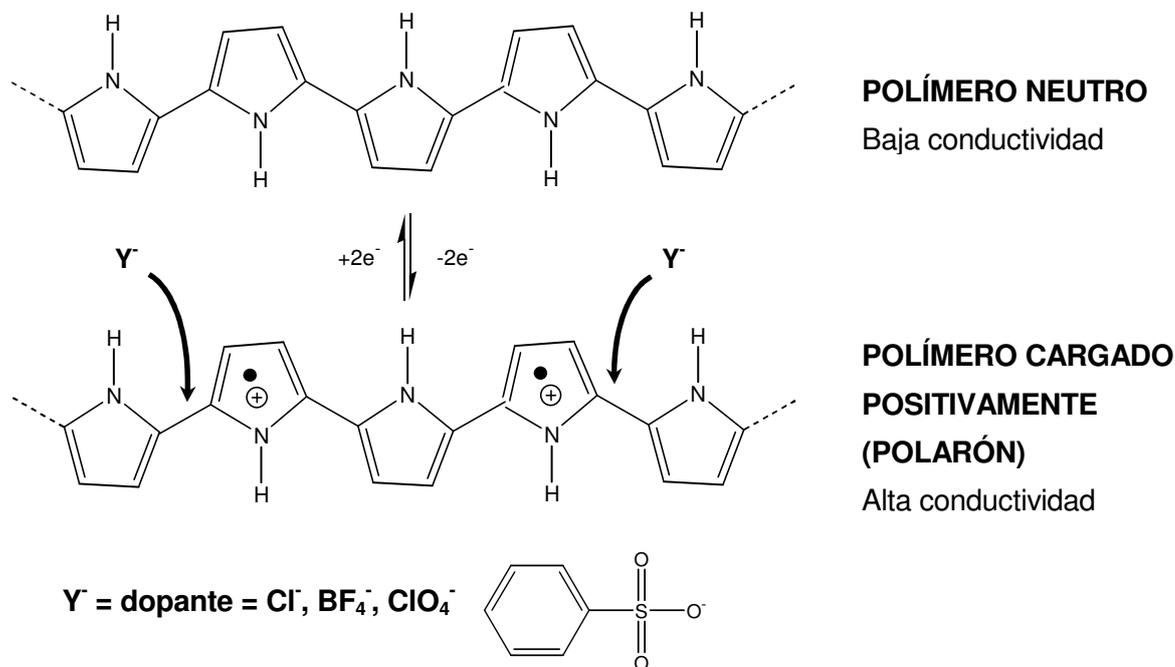


Fig. 6.4. Ilustración del proceso de dopado del polipirrol [14].



6.4. Mecanismo de la conductividad en polímeros conductores

Las propiedades eléctricas de un material vienen determinadas por su estructura electrónica. En un metal, los orbitales de los átomos se solapan con los orbitales equivalentes de sus átomos vecinos en todas direcciones para formar orbitales moleculares. Muchos orbitales moleculares juntos en un rango dado de energías, forman, aparentemente, una banda continua de energías. En un átomo metálico, a diferencia de, por ejemplo, un átomo de un gas inerte, los orbitales de valencia no están completos. De esta forma, la banda de N orbitales moleculares no estará tampoco completa, pero, en un cierto nivel de energía, todos los orbitales moleculares por encima de este nivel estarán vacíos [13].

La conductividad de los metales se debe, o bien a que las bandas de valencia o conducción están parcialmente ocupadas, o bien a que la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO está cerca de ser cero, de tal manera que hasta con un campo eléctrico débil los electrones se redistribuyen fácilmente: electrones en la energía más alta y huecos en la más baja [15]. En Fig. 6.3 se muestran las estructuras de bandas de distintos tipos de materiales.

En química orgánica, los enlaces doble conjugados se comportan de una forma considerablemente diferente que los enlaces doble aislados. La teoría de Hückel y otras teorías semejantes predicen que los electrones π están deslocalizados a lo largo de toda la cadena del polímero, como se ha comentado anteriormente. Debido a esta deslocalización la diferencia de energía prácticamente desaparece para una cadena suficientemente larga. Una de las razones que apoya este pronóstico es el carácter de los orbitales moleculares π , incluyendo los orbitales p de todos los átomos de carbono a lo largo de la cadena de los dobles enlaces conjugados. Si se mira la distribución de la densidad del electrón, a la cual contribuyen todos los orbitales moleculares completos, se supone que los electrones están separados de una manera uniforme a lo largo de la cadena. En otras palabras, todos los enlaces se suponen que son iguales.

Una razón de por qué el poliacetileno es un semiconductor (sin dopar) y no un conductor es debido a que los enlaces no son todos iguales: existe una alternancia entre enlaces simple y doble. En la Ec. 6.5, de oxidación, la molécula de yodo atrapa a un electrón de la cadena de poliacetileno y queda como I_3^- . Si un electrón es extraído de la banda de valencia de un polímero semiconductor, como el poliacetileno o el polipirrol, la vacante creada o hueco no está deslocalizado completamente, como se esperaría con la teoría de bandas clásica. Si un electrón se extrae localmente de un átomo de carbono, se forma un catión radical.



El catión radical, también llamado polarón, está localizado. Esto se debe, en parte, a una atracción electrostática hacia el I_3^- , y en otra parte a un cambio local en el equilibrio geométrico del radical catión en relación con la molécula neutra. Así pues, la carga positiva tiene una movilidad menor que la que tienen los electrones. No obstante, con una concentración de I_3^- elevada esta movilidad puede llegar a ser considerable. En consecuencia, en la conductividad influye la naturaleza de la molécula empleada como dopante y su concentración [13,16].

El electrón que queda solo en el doble enlace, del cual un electrón ha sido extraído, se puede mover con mucha facilidad y, así, el doble enlace se desplaza sucesivamente a lo largo de la cadena.

La conductividad de un material plástico, que consiste en muchas cadenas de polímero, se verá limitada por el hecho de que los electrones deben saltar de una cadena a su cadena vecina. Es por esto que es necesario que las cadenas estén ordenadas y alineadas entre sí. También influye en la conductividad la concentración total de estas cadenas. Además la conductividad está limitada por factores macromoleculares, como es el mal contacto entre diferentes dominios cristalinos del material.

En la Fig. 6.5 se muestra una representación esquemática del proceso de conducción eléctrica a través de una cadena de polímero conductor.

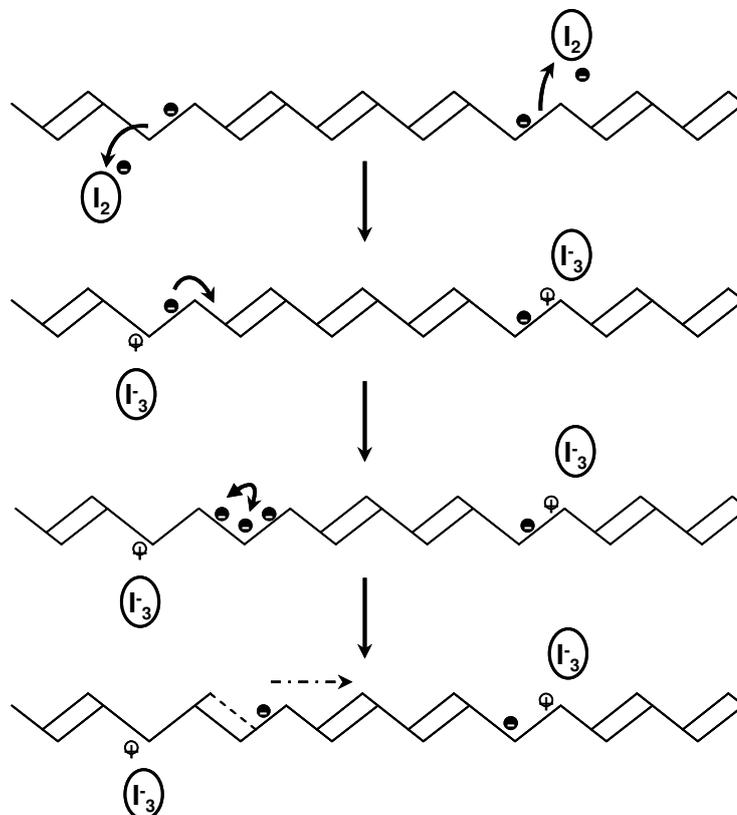


Fig. 6.5. Representación esquemática del proceso de conducción eléctrica a través de una cadena de polímero conductor (poliacetileno).



6.5. Aplicaciones de los polímeros conductores

Las potenciales aplicaciones de este tipo de polímeros son todas aquellas en que éstos puedan reemplazar a los metales. En muchas ocasiones con esta substitución se obtienen mejores resultados, ya que, en algunos casos, los polímeros tienen características muy particulares o propiedades superiores a las de los metales, o bien, porque ciertos metales son tóxicos o dañan al medio ambiente [11, 13, 16].

Este apartado se centrará principalmente en la aplicación en que se centra el proyecto, es decir, en la protección contra la corrosión.

6.5.1. Protección contra la corrosión

Las propiedades inhibidoras de la corrosión de los polímeros conductores fueron sugeridas por MacDiarmid en 1985.

Se han propuesto distintos mecanismos que podrían explicar esta protección contra la corrosión. Uno, o más de uno, es posible que ocurran al mismo tiempo. De todos modos, la naturaleza de ninguno de estos mecanismos ha sido suficientemente probada.

El primer mecanismo es un proceso galvánico por el cual el polímero tiene un potencial de oxidación más bajo que provoca que el material quede protegido. El polímero se oxida y forma una capa densa y muy adherente, de baja porosidad que protege el revestimiento y el metal. Como los polímeros oxidados son generalmente insolubles, al contrario de lo que pasa con el zinc, que se incluye en muchos recubrimientos como un aditivo anticorrosivo, la protección es mucho más duradera.

Otro mecanismo propuesto es que el polímero reacciona con la superficie del metal y contribuye a la formación de una capa de pasivación. Esta capa protege al metal, o bien mediante un efecto barrera, o bien mediante un cambio de potencial, o bien mediante los dos procesos.

El tercer mecanismo consistiría en la formación de un campo eléctrico en la superficie del metal que restringiría el flujo de electrones del metal a las sustancias oxidantes, evitando así la corrosión del mismo.



6.5.2. Otras aplicaciones

Entre las aplicaciones que actualmente se están estudiando, desarrollando o mejorando están:

- ▶ Baterías más respetuosas con el medio ambiente y de mayor duración,
- ▶ Sensores y dispositivos electromecánicos,
- ▶ Celdas electrocrómicas,
- ▶ Radares,
- ▶ Aplicaciones biomédicas: músculos o nervios artificiales,
- ▶ Aplicaciones analíticas: detección y separación de iones específicos,
- ▶ Entre otras.



7. Caracterización físico-química de las pinturas

7.1. Introducción

En esta parte del proyecto se realiza la caracterización físico-química de una resina y de una pintura de tipo epoxi. Mediante técnicas de espectroscopia infrarroja, termogravimetría, ensayos de tracción-deformación o microscopía óptica se analizan las principales características de estos materiales en su estado original y, de una manera especial, después de su modificación tras la adición de un polímero conductor.

En el capítulo 8 la resina y la pintura originales y modificadas con polímeros conductores son empleadas como recubrimiento para probetas de acero. Las probetas son pintadas mediante inmersión, secadas al aire libre y ensayadas en condiciones aceleradas de corrosión. Posteriormente se realizan fotos digitales, fotos en el microscopio óptico y fotos en el microscopio electrónico de barrido para poder observar la degradación del recubrimiento y del sustrato metálico.

En la Fig. 7.1 se muestra el plan de trabajo seguido, donde se puede observar paso a paso como evoluciona el proyecto.

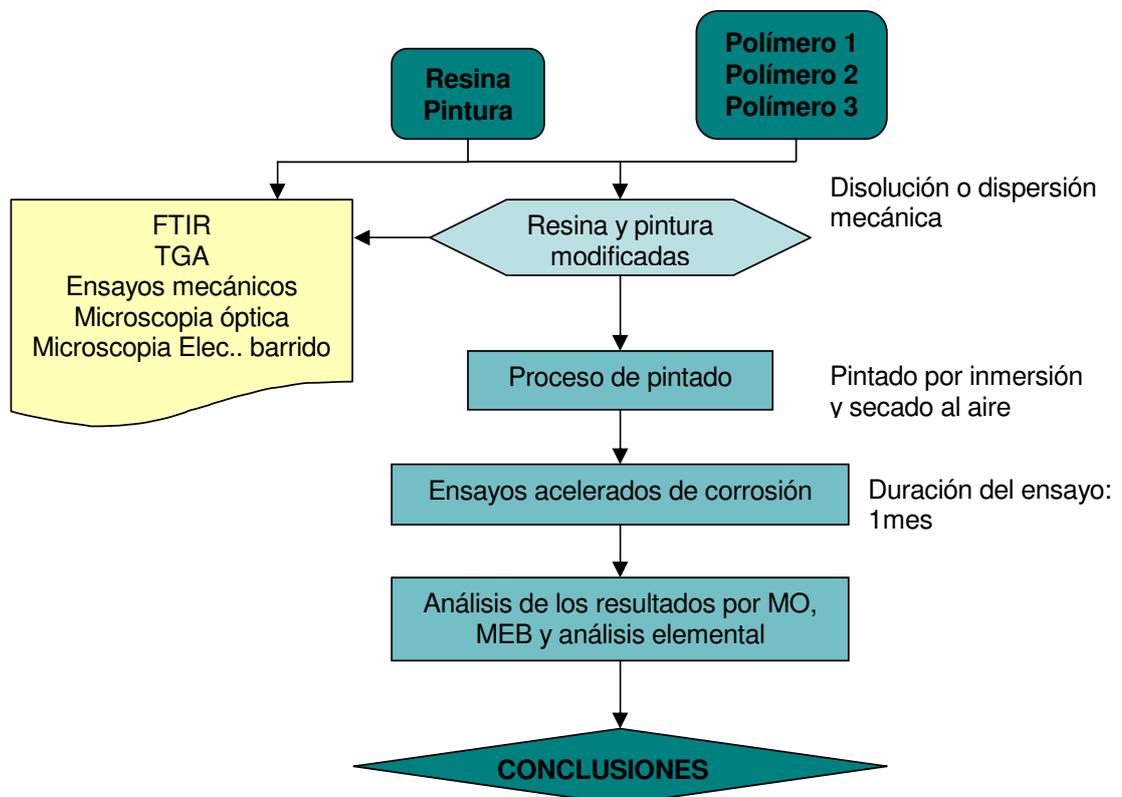


Fig. 7.1. Diagrama del plan de trabajo seguido al realizar el proyecto.



7.2. Descripción de las pinturas y de los polímeros conductores empleados.

El estudio se realiza en base a una resina del tipo epoxi (resina + endurecedor) y su correspondiente pintura (resina + endurecedor + pigmentos i/o aditivos). Tanto una como otra forman película mediante una reacción de polimerización entre la base y el agente de curado (endurecedor), conforme esta descrito en el capítulo 5. A esta disolución se añade una cantidad de disolvente para disminuir la viscosidad y conseguir una mezcla más uniforme con el espesor deseado. Las muestras de resina y pintura han sido facilitadas por la empresa Pinturas Hempel S.A. y tienen su uso en el sector naval, de ellas se desconoce su nombre comercial y por tanto su ficha técnica. No obstante, se dispone de ciertas características que sí se han facilitado y que se exponen a continuación en la Tabla 7.1.

Muestra	Naturaleza	Pigmento anticorrosivo	Relación base: agente de curado	Color	Uso recomendado
Pintura (P)	Epoxi	No	4,8:1 en peso	Gris Mate	Imprimación para acero
Resina (R)	Epoxi	No	1,2:1 en peso	Incoloro Brillante Transparente	Resina base para pinturas epoxi
Endurecedor (E)	Amina	No	-	Amarillo Transparente	Agente de curado para pinturas epoxi
Xileno (X)	Hidrocarburo aromático	No	-	Incoloro	Diluyente para pinturas y barnices

Tabla 7.1. Características conocidas de las bases, endurecedor y disolvente.

La resina y la pintura han sido estudiadas en su composición original y modificadas con distintos polímeros conductores. Estos consistieron en polímeros dispersados en un disolvente orgánico o en un sólido:

- Polianilina (sal emeraldina) 2-3 wt.% dispersión en xileno (Código: PC1),
- Polianilina (sal emeraldina), mezcla con lignina (Código: PC2),
- Composite de Polipirrol (dopado) y negro de humo (Código: PC3).



A continuación en la Tabla 7.2 se muestran las principales características de los polímeros empleados en este proyecto.

Código	PC1	PC2	PC3
Producto comercial	Polianilina (sal emeraldina)	Polianilina (sal emeraldina)	Polipirrol
Composición	2-3 wt.% (dispersión en xileno)	Polvo. Mezcla con lignina	Negro de humo
Descripción	<ul style="list-style-type: none"> • Características: Indicado para aplicaciones de recubrimientos por rotación (técnica "spin-coating"). • Resistencia: Estable a temperaturas de hasta 300° C; insoluble en agua. 	<ul style="list-style-type: none"> • Características: Actividades redox por encima de pH 9 y partículas de tamaño [~2-3 µm]. • Resistencia: Estable a 300°C durante 30 min.; insoluble en la mayor parte de los disolventes; dispersable en un amplio rango de pH en agua y en disolventes orgánicos polares y próticos, como isopropanol, DMSO, DMF y NMP. 	<ul style="list-style-type: none"> • Características: Tamaño partículas ~30µm. • Resistencia: Estable hasta por lo menos 300° C en aire, insoluble en agua y en disolventes orgánicos, contiene un compuesto orgánico parecido al ácido sulfónico como dopante.
Aplicación	Polímero conductor empleado en recubrimientos por rotación.	Aditivo en polímeros compuestos y dispersiones líquidas para recubrimientos resistentes a la corrosión; tintas conductoras y adhesivos; absorción de radar y microondas; sensores.	Polímero conductor utilizado como aditivo
Conductividad	10-20 S/cm	4-6 S/cm	30 S/cm
Densidad	0,90-0,95 g/mL (25°C)	Datos no disponibles	Datos no disponibles

Tabla 7.2. Características de los polímeros conductores empleados.

El tipo y la cantidad de polímero conductor añadido varían según la muestra y se añaden directamente a la mezcla de base, endurecedor y disolvente. En la Tabla 7.3 se muestran las cantidades de polímero conductor, pintura o resina y disolvente utilizados. Cada mezcla se identifica con un código, éste nos muestra si pertenece a la pintura o a la resina y que cantidad y tipo de polímero lleva incorporado.

Para calcular la cantidad de polímero conductor (PC) añadido se han realizado las operaciones que se muestran en la Ec. 7.1 y la Ec. 7.2 para PC sólido y en la Ec. 7.3 para



PC líquido. A modo ilustrativo, los cálculos son para una composición de resina o pintura con un 0,3% en peso de polímero conductor.

$$a) X_A (\text{g pintura} + \text{PC}) \times \frac{0,3 \text{ g PC}}{100 \text{ g mezcla}} = X_B (\text{g PC}) \quad (\text{Ec. 7.1})$$

$$X_C = \text{g pintura} + \text{endurecedor} = X_A - X_B \quad (\text{Ec. 7.2})$$

$$b) X_A (\text{g pintura} + \text{PC}) \times \frac{0,3 \text{ g PC}}{100 \text{ g mezcla}} \times \frac{100 \text{ g disolvente}}{3 \text{ g PC}} \times \frac{1 \text{ mL disolución}}{1 \text{ g disolvente}} = \\ = X_B (\text{mL disolución PC}) \quad (\text{Ec. 7.3})$$

En la Tabla 7.3 se muestra las cantidades exactas de polímero, resina, pintura, endurecedor y disolvente que se han utilizado para preparar películas de pintura y para las chapas empleadas en los ensayos de corrosión.

Código	PC	% PC en peso	Cantidad PC	Resina o Pintura (g)	Endurecedor (g)	M_{TOTAL} (g)	Xileno (mL)
R (original)	0	-	-	54,50	45,50	100	30
R (PC1)	1	0,3	10 mL	49,00	41,00	90	20
R (PC2)	2	0,3	0,30g	54,40	45,30	99,7	30
R (PC3)	3	0,3	1,50g	53,70	44,80	98,5	30
P (original)	0	-	-	41,37	8,62	50	12,5
P (PC1-0,3%)	1	0,3	5 mL	37,24	7,75	45	8,33
P (PC3-0,3%)	3	0,3	0,30 g	41,25	8,59	49,9	12,5
P (PC3-1,0%)	3	1	1,50 g	40,97	8,53	49,5	12,5
P (PC3-1,5%)	3	1,5	0,75 g	40,76	8,49	49,3	12,5

Tabla 7.3. Modificaciones de la resina y la pintura con polímeros conductores.

En el anexo B se encuentra la ficha técnica de los polímeros conductores utilizados. Todos los polímeros fueron comercializados de la casa Sigma-Aldrich Co. y fueron usados sin cualquier purificación adicional.



7.3. Espectroscopía de infrarrojo

7.3.1. Consideraciones prácticas

Los ensayos de infrarrojo se realizan mediante un espectrofotómetro Bomem Michelson modelo MB100 FTIR. El equipo lleva incorporado un accesorio con control térmico y un cristal de diamante (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Speac-TeknoKroma) para realizar los espectros por reflexión. Para más información sobre la técnica de espectroscopía de infrarrojo se puede consultar el Anexo C.

Las muestras que se utilizan para realizar los espectros consisten en finas películas de pintura/resina. Éstas se elaboran a partir de pintura/resina fresca mezclada con xileno y agente de curado, que se extiende sobre una superficie plana de teflón mediante un aplicador y que se deja secar. Una vez seca, se puede separar la película de resina o pintura del teflón. Si no es posible la obtención de dichas películas, como en el caso en que las muestras proceden de las probetas sometidas a ensayos de corrosión acelerados, y sólo se puede obtener pequeñas partículas extraídas por rascado, se realiza igualmente el ensayo con muestras de pintura en polvo.

7.3.2. Resultados obtenidos y discusión

La pintura y su correspondiente resina que se han utilizado son de tipo epoxi de dos componentes. Ambas forman película mediante una reacción de polimerización entre la base (resina) y el agente de curado.

La resina epoxi tiene una estructura similar a la de la Fig. 7.2. [17].

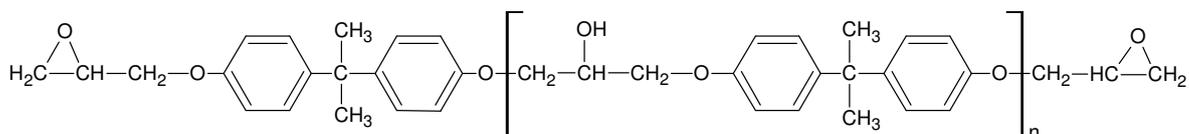


Fig. 7.2. Estructura de la resina epoxi tipo DGEBA (Diglicidil Éter de Bisfenol A).

Una vez el agente de curado reacciona con la resina, se obtiene una estructura química como de la Fig. 7.3, formándose una red tridimensional muy compacta.



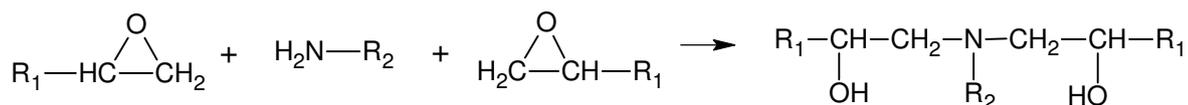


Fig. 7.3. Reacción de curado de una resina epoxi.

A continuación, en la Fig. 7.4 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para la resina.

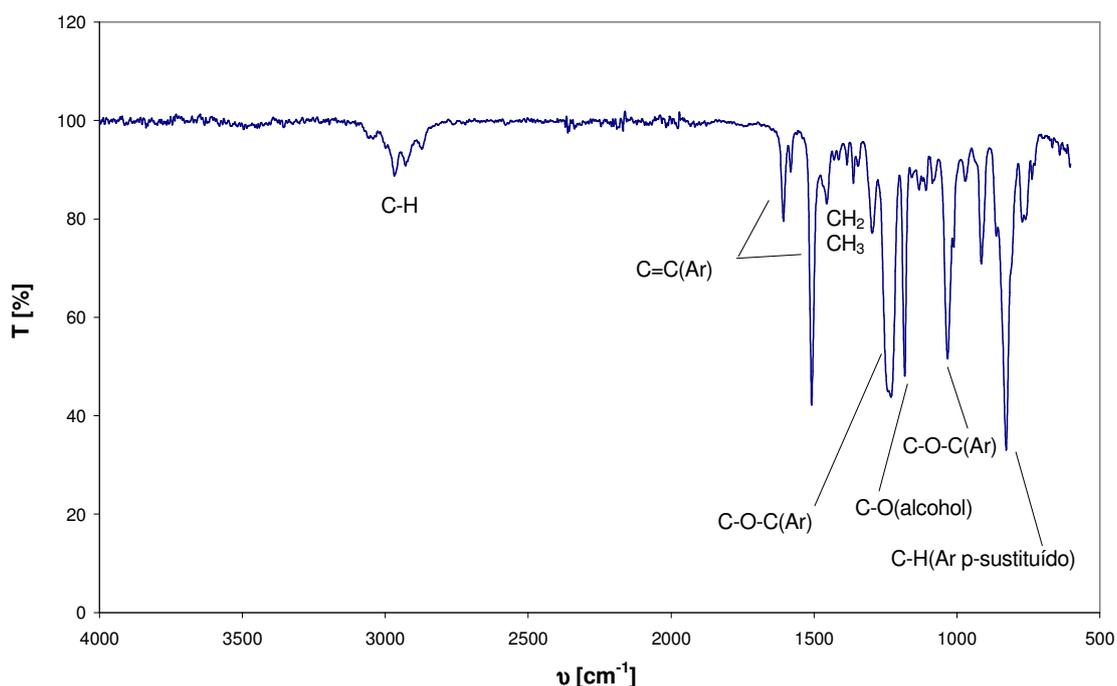


Fig 7.4. Espectro de infrarrojo de la resina epoxi.

Las resinas del tipo DGEBA presentan bandas de absorción intensas, características de grupos éter, en la región de 1030-1230 cm^{-1} . Además, se puede apreciar la presencia de anillos aromáticos debido a las señales a 1508 y 1606 cm^{-1} referentes a grupos C=C; y grupos metilo a 2931, a 1456 y a 1361 cm^{-1} . Por otro lado, debido a que las reacciones químicas entre la epichloridrina y el Bisfenol A nunca son completas también se observa una banda intensa a 916 cm^{-1} relacionada con la presencia de grupos epoxi terminales [18,19,20].

En la Tabla 7.4. se resumen las principales bandas de absorción identificadas en la resina epoxi.



RESINA		
Banda de absorción	Número de onda (ν) [cm^{-1}]	Asignación
C-H	3001 2931 2970, 2875 1456, 1361 1428 827	Tensión del grupo CH del anillo epoxi terminal Tensión asimétrica y simétrica en grupo metilo CH_3 Tensión asimétrica y simétrica en grupo etilo CH_2 Flexión asimétrica y simétrica en grupo metilo CH_3 Flexión en grupo etilo CH_2 Flexión en anillo aromático para-sustituido
C=C	1606, 1508	Tensión en anillo aromático
C-O-C(Ar)	1230, 1030	Tensión asimétrica y simétrica en un éter aromático
C-O	1182	Tensión en alcohol C-OH
	916	Estiramiento asimétrico de grupo epoxi terminal

Tabla 7.4. Datos obtenidos de los espectros de infrarrojo de la resina.

Agente de curado

A continuación, en la Fig. 7.5. se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el agente de curado empleado en este trabajo.

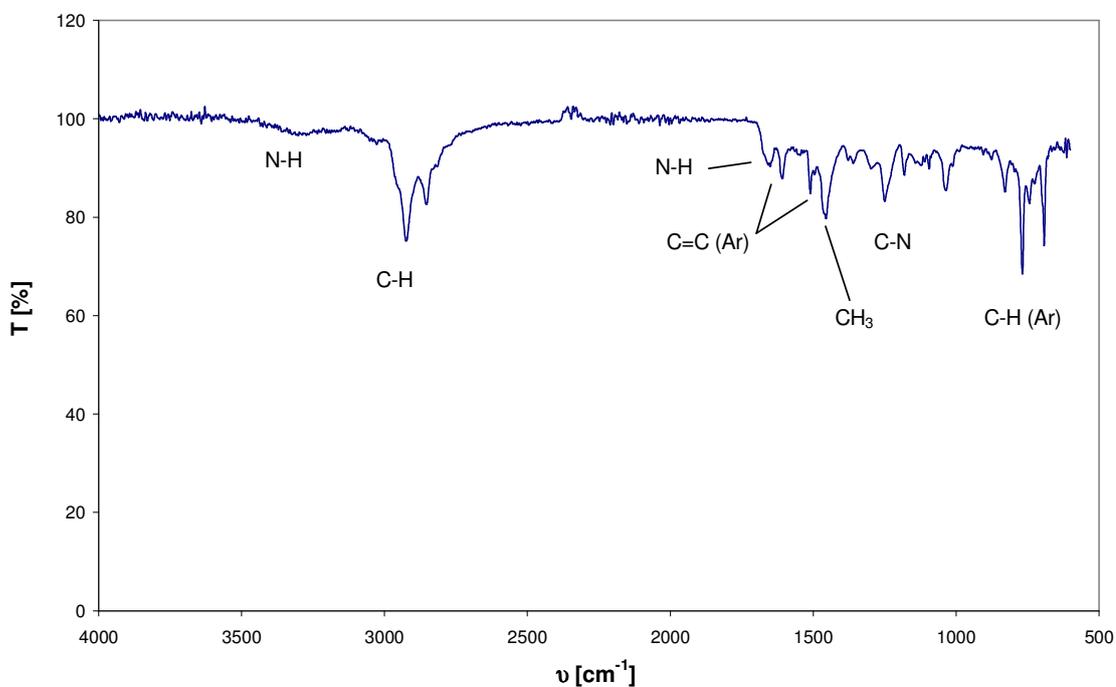


Fig. 7.5. Espectro de infrarrojo del endurecedor.



Las resinas epoxi pueden ser curadas con una variedad de agentes de curado, también llamados endurecedores. Entre ellos podemos citar las aminas alifáticas, las poliamidas, las aminas cicloalifáticas, anhídridos, poliamidoaminas, aminas aromáticas, entre otros compuestos. La naturaleza del endurecedor empleado en este trabajo es desconocida, sin embargo podemos descartar la presencia de un anhídrido o una poliamida debido a la ausencia de grupos carbonilo (C=O) en el espectro de infrarrojo de la Fig. 7.5. Por otro lado, se puede apreciar claramente señales del grupo amina, como por ejemplo, la banda a 1657 cm^{-1} relacionada con la flexión del enlace N-H o la banda a 1250 cm^{-1} de tensión del enlace C-N. También podemos observar la presencia de grupos aromáticos debido a las señales a 1510 y 1608 cm^{-1} derivadas de la tensión de los enlaces C=C del anillo aromático. A pesar de tratarse de una amina no podemos distinguir en el espectro si se trata de una amina alifática, aromática o cíclica [18,19,20].

En la Tabla 7.5. se muestran los datos correspondientes a las distintas bandas de absorción identificadas en el espectro.

AGENTE DE CURADO		
Banda de absorción	Número de onda ($\bar{\nu}$) [cm^{-1}]	Asignación
N-H	3570-3200	Tensión en grupo NH
C-H	2924, 2855 1456, 1359 768	Tensión asimétrica y simétrica en grupo etilo CH_2 Flexión asimétrica y simétrica en grupo metilo CH_3 Flexión en anillo aromático
C-C	1510,1608	Tensión en anillo aromático
N-H	1657	Flexión asimétrica y simétrica del grupo NH_2
C-N	1250	Tensión en grupo C-N
C-H (Ar)	3030	Tensión del grupo CH de anillo aromático.

Tabla 7.5. Datos obtenidos de los espectros de infrarrojo del agente de curado.

A continuación, mediante la espectroscopia de infrarrojo se pretende estudiar si los polímeros conductores aportan una gran modificación en la estructura química de la pintura y la resina formuladas.

En la Fig. 7.6. se muestran el espectro de IR de la pintura epoxi mezclada con el endurecedor y el disolvente, es decir, la pintura original sin polímero conductor (SPC); y dos espectros de la misma pintura modificada con un 0,3% en peso del PC1 y un 1,5% de PC3. Se observa que la adición de estas cantidades de polímero conductor no afectan la composición de la resina base.



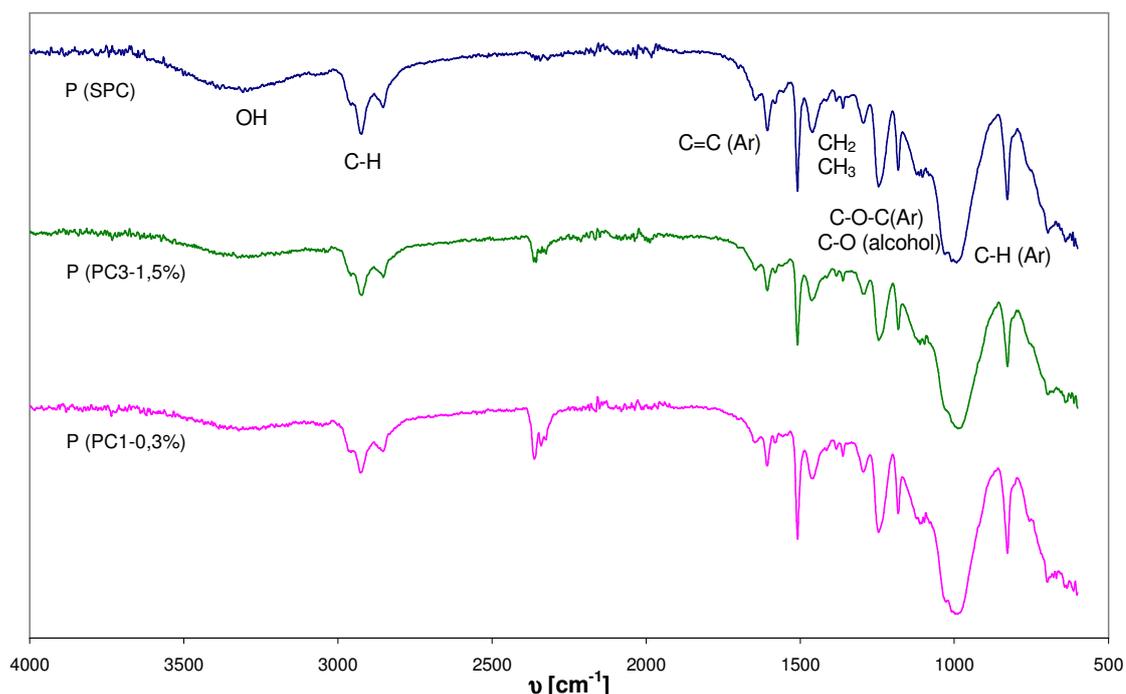


Fig. 7.6. Espectro de infrarrojo de la pintura original y modificada con polímero conductor.

Las principales bandas de absorción de la pintura epoxi se mantienen intactas en los espectros de la misma con polímero conductor. La señal que se observa a $\sim 2360 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al CO_2 presente en el aire. Tampoco se observan señales de absorción de los polímeros conductores incorporados ya que las cantidades son muy bajas para ser apreciadas en el espectro.

En la Tabla 7.6. están resumidas las principales bandas de absorción de la pintura epoxi (SPC).

PINTURA		
Banda de absorción	Número de onda ($\bar{\nu}$) [cm^{-1}]	Asignación
O-H	3570-3200	Tensión en grupo hidroxilo OH
C-H	2966, 2868	Tensión asimétrica y simétrica en grupo metilo CH_3
	2927, 2858	Tensión asimétrica y simétrica en grupo etilo CH_2
	1465, 1363	Flexión asimétrica y simétrica en grupo metilo CH_3
	1435	Flexión en grupo etilo CH_2
	829	Flexión en anillo aromático
C=C	1608, 1510	Tensión en anillo aromático
C-O-C (Ar)	1247	Tensión en un eter aromático
C-O	1182	Tensión en alcohol C-OH

Tabla 7.6. Datos obtenidos de los espectros de infrarrojo de la pintura.



De la misma forma que la pintura, también se ha querido evaluar la influencia de la adición del polímero conductor en la resina epoxi mezclada con el endurecedor y el disolvente. Sin embargo, como era previsto, la baja cantidad de polímero añadida no produce cambios en la base polimérica de tipo epoxi (Fig. 7.7.).

El resultado es el mismo independientemente de la naturaleza del polímero conductor. Las bandas de absorción de la resina sin polímero conductor (SPC) son prácticamente las mismas de la pintura (SPC).

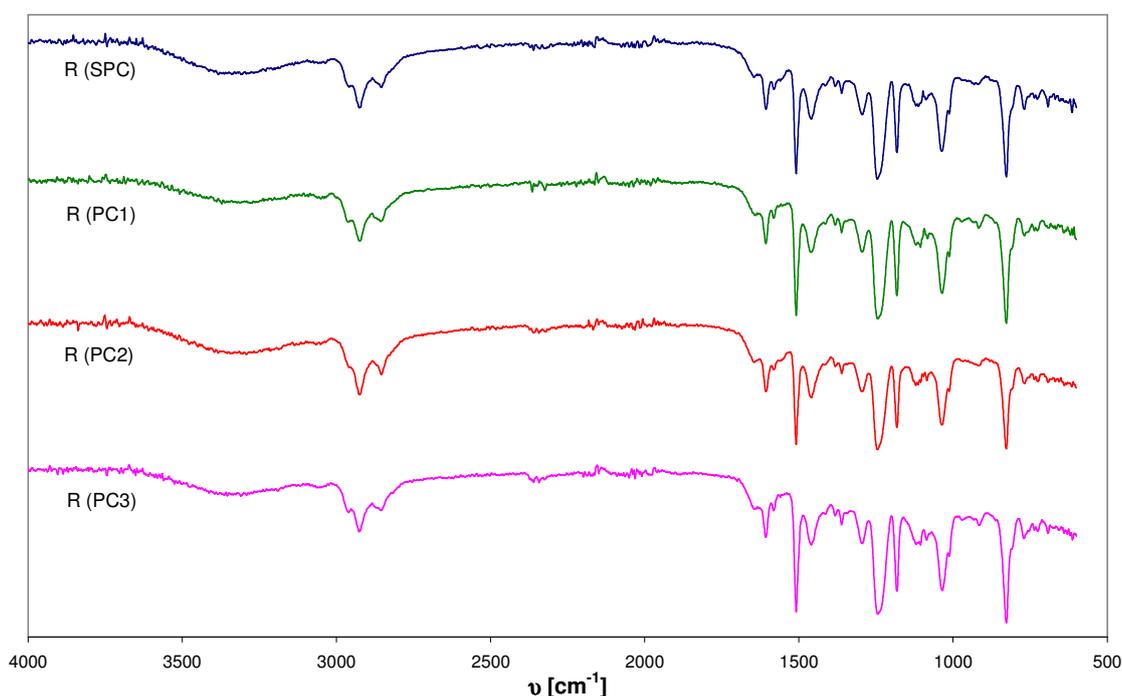


Fig. 7.7. Espectro de infrarrojo de la resina original y modificada con polímero conductor.

7.4. Análisis termogravimétrico

7.4.1. Consideraciones prácticas

Las termogravimetrías se realizan con una termobalanza Perkin-Elmer TGA 6. Este aparato consiste en una balanza electrónica colocada en el interior de un horno. Está acoplada a un sistema de control por microprocesador y una estación de procesamiento de datos. Un programador de temperaturas permite controlar la temperatura en el interior del horno. De esta forma se obtiene la variación de masa respecto a la temperatura que existe dentro del



horno. La operación se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno y el rango de temperaturas cubierto es de 30°C a 800-850°C.

Las muestras utilizadas para este análisis son iguales que las que se usan para la espectroscopía de infrarrojo, es decir, pequeños fragmentos de película de pintura ya seca.

En el Anexo C se incluye más información sobre esta y otras técnicas de análisis térmico.

7.4.2. Resultados obtenidos y discusión

En la Fig. 7.8 se muestran las curvas obtenidas para la pintura sin polímero conductor (P(SPC)) y para la pintura modificada con polianilina en xileno (PC1) y polipirrol (PC3). En el caso de pintura con polipirrol se ha escogido la muestra modificada con un 1,5% en masa de polímero conductor, suponiendo que para las dos otras concentraciones (0,3% y 1,0%) la curva no presentaría ningún cambio significativo con relación a la de 1,5%.

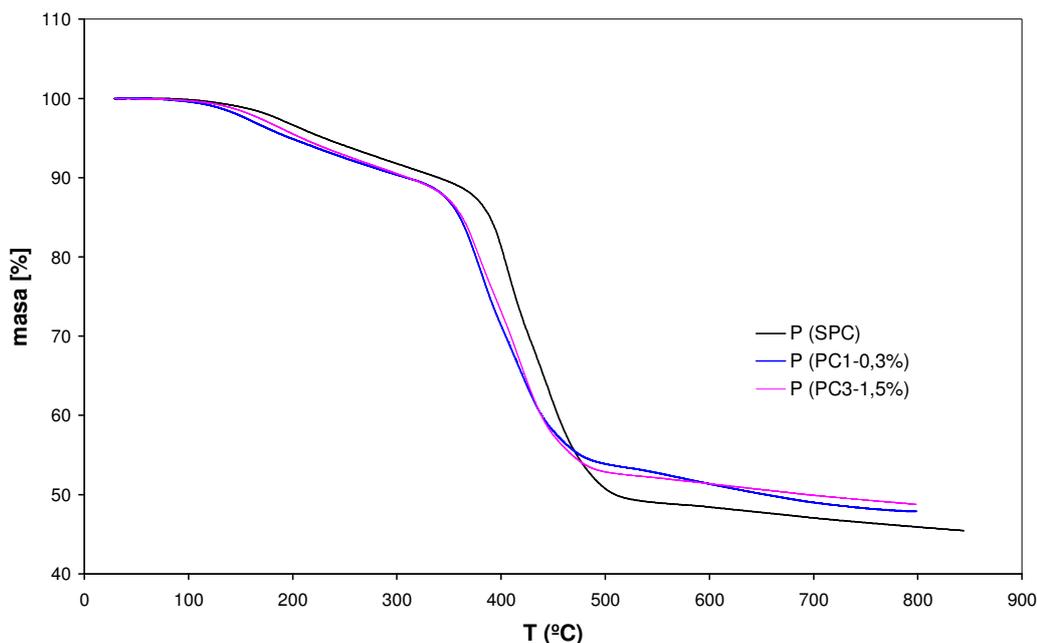


Fig. 7.8. Curvas termogravimétricas de las pinturas estudiadas.

Se observa que casi no hay variación entre pintura sin polímero conductor y pintura con polímero. Solo destacar, que en la pintura modificada con polímero el porcentaje de sólidos inorgánicos a 800°C es ligeramente superior. A continuación se detalla la evolución general de la pintura.



En primer lugar se observa que la muestra experimenta una pérdida gradual de aproximadamente un 12% de su peso hasta llegar a 360°C. Esta pérdida inicial se atribuye a la evaporación de disolvente que aún pueda existir en la película de pintura o a una fracción de polímero con bajo peso molecular presente en la resina. Seguidamente, y hasta 520°C, existe un descenso acusado de un 39%, correspondiente a la descomposición de la resina epoxi, el agente de curado y otros componentes orgánicos. A partir de 520°C el porcentaje de pérdida de peso es prácticamente constante. Si se siguiera con el ensayo hasta una temperatura mayor, se podría observar el descenso correspondiente a la descomposición de los pigmentos inorgánicos presentes en la formulación de la pintura. En 800°C queda un porcentaje de sólidos inorgánicos del 45,9% en el caso de la pintura sin polímero conductor, 47,9% para la mezcla de pintura con polianilina en xileno (PC1) y un 48,8% para la muestra de pintura con polipirrol (PC3).

Las curvas termogravimétricas obtenidas para la resina son las que se muestran en la Fig. 7.9. Se ha estudiado el comportamiento de la resina original y de la resina modificada con 0,3% de polianilina en xileno (PC1). Las dos muestras presentan el mismo comportamiento termogravimétrico ya que se observa una gran igualdad entre las dos curvas.

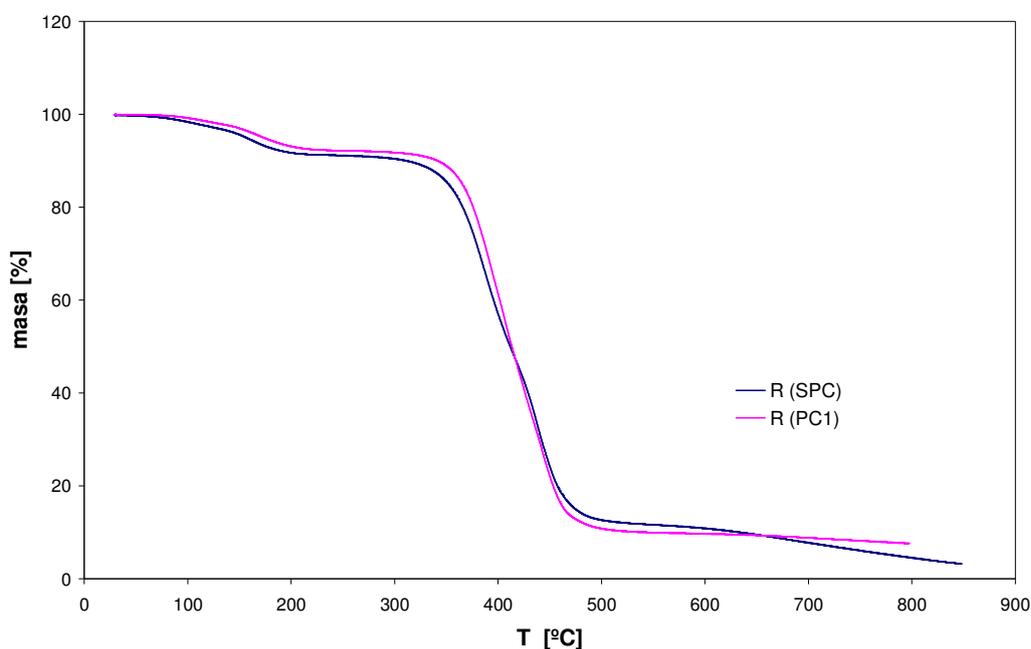


Fig. 7.9. Curvas termogravimétricas de las resinas estudiadas.

Inicialmente la resina tiene un comportamiento similar al de la pintura, experimenta una pérdida gradual del 10% hasta llegar a 340°C, debido a la evaporación del xileno



(disolvente). A partir de 340°C y hasta 490°C se produce una pérdida del 80% de la masa debido a la total descomposición de la resina epoxi. A diferencia de las muestras de pintura, la resina con o sin polímero conductor no contiene aditivos reológicos o pigmentos y, por lo tanto el porcentaje de sólidos inorgánicos tiende a ser nulo. A 800°C el residuo carbonizado es del 4,5% para la resina epoxi (muestra sin polímero conductor) y del 7,6% para la resina con un 0,3% de polianilina en xileno (PC1).

7.5. Propiedades mecánicas

7.5.1. Consideraciones prácticas

Para estudiar las propiedades mecánicas de las pinturas, en estado sólido, se realizan ensayos de tracción-deformación.

Estos ensayos se realizan mediante una máquina universal de ensayos de la marca Zwick modelo Z2.5/TN1S, controlada desde un ordenador que dispone del programa informático testXpert.

Las muestras utilizadas para realizar las pruebas de tracción-deformación consisten en probetas rectangulares cuyas medidas aproximadas se muestran en la Fig. 7.10.

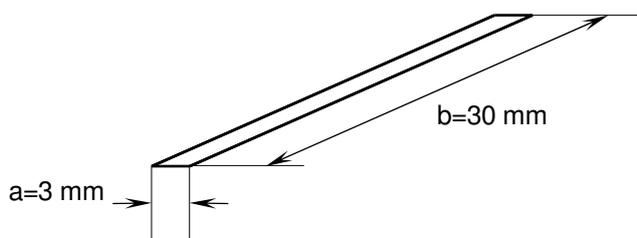


Fig. 7.10. Dimensiones de las probetas utilizadas en los ensayos de tracción-deformación.

El espesor de dichas probetas es variable, ya que se obtienen cortando películas de pintura seca, elaboradas para este fin, siguiendo el mismo procedimiento explicado en el apartado de espectroscopía de infrarrojo. Para medir de forma exacta el espesor de cada probeta se utiliza un medidor de espesores de marca Uno-Check Fe. Igualmente, es necesario conocer exactamente la longitud y la anchura de cada probeta. Para ello, se utiliza un proyector de perfiles marca Nikon modelo 6C.



Las probetas se colocan en la máquina de ensayos de tracción sujetas con unas mordazas y con una separación de 10 mm entre ellas. La velocidad de estiramiento es de 1 mm/min.

Se han realizado veinte medidas para cada pintura y, finalmente, se ha elegido la curva más representativa de cada una de ellas.

En el Anexo C se incluye más información acerca de los ensayos mecánicos.

7.5.2. Resultados obtenidos y discusión.

A partir de las curvas de tracción-deformación de la Fig. 7.11 y de la Fig 7.12 se determinan los siguientes parámetros: deformación en el punto de máxima tensión ($\varepsilon_{\sigma_{m\acute{a}x}}$), deformación en el punto de rotura (ε_{rot}), tensión máxima o esfuerzo máximo de tracción ($\sigma_{m\acute{a}x}$) y módulo de Young (E). Los valores de dichos parámetros se adjuntan en la Tabla 7.7.

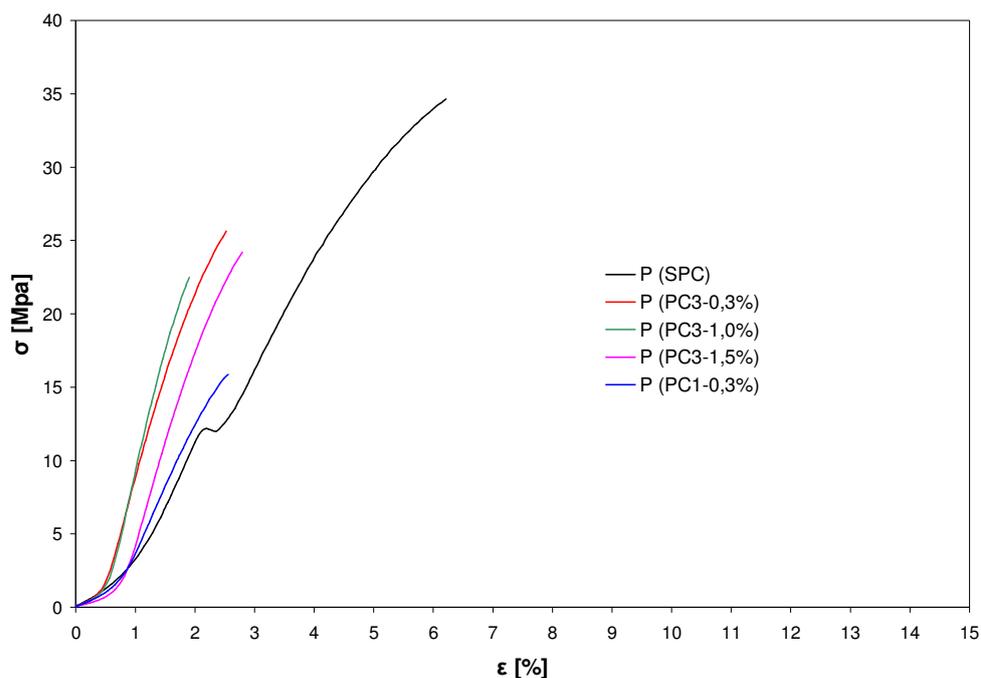


Fig. 7.11. Curvas de tracción-deformación de la pintura epoxi original y modificada con polímeros conductores.



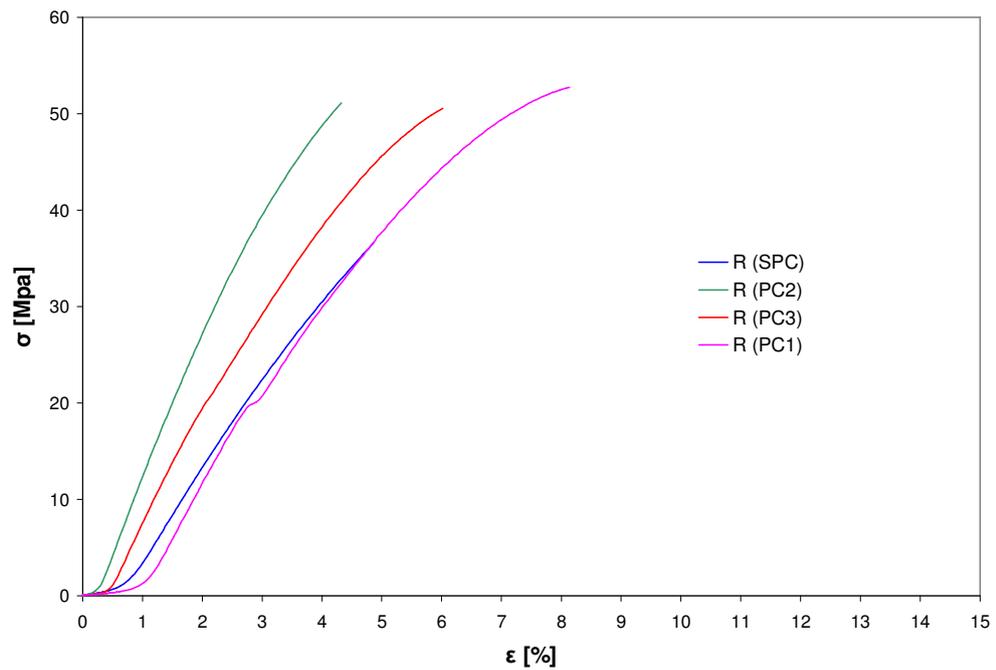


Fig. 7.12. Curvas de tracción-deformación de la resina epoxi original y modificada con polímeros conductores.

PINTURA				
Código	Modificación	E [MPa]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa]	$\epsilon_{\sigma_{m\acute{a}x}}$ [%]
P (SPC)	-	896	37	6
P (PC1-0,3%)	Polianilina (0,3%)	1082	16	3
P (PC3-0,3%)	Polipirrol (0,3%)	1648	26	3
P (PC3-1,0%)	Polipirrol (1,0%)	1676	22	2
P (PC3-1,5%)	Polipirrol (1,5%)	1690	24	3
RESINA				
Código	Modificación	E [MPa]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa]	$\epsilon_{\sigma_{m\acute{a}x}}$ [%]
R (SPC)	-	949	37	5
R (PC1)	Polianilina - xileno (0,3%)	1076	53	8
R (PC2)	Polianilina - lignina(0,3%)	1578	51	4
R (PC3)	Polipirrol (0,3%)	1296	51	6

Tabla 7.7. Datos de las propiedades mecánicas de las resinas y pinturas epoxi ensayadas.



Las muestras ensayadas presentan un módulo de elasticidad y tensión máxima elevados, dato que no es de extrañar debido a su naturaleza epoxi.

Tanto la pintura como la resina muestran un comportamiento mecánico bastante frágil, quizás la pintura tenga más plasticidad que la resina pero sigue siendo muy frágil.

La adición de polímero conductor ha cambiado el comportamiento mecánico de la pintura, tal como se observa en la Fig. 7.11, se ha producido una disminución en la resistencia a la rotura y un aumento en el módulo de Young. Al añadir más cantidad de polímero el módulo también aumenta progresivamente.

La resina sola, como ya se ha dicho, es un material frágil, pero al adicionar polianilina en xileno (PC1) aumenta un poco la plasticidad del film, al aumentar el tanto por ciento de elongación a rotura ($\epsilon\%$). Además, se observa la aparición de un punto de inflexión a 2,76% de elongación a rotura, similar a la curva de tensión-deformación de la pintura epoxi sin polímero conductor (Fig 7.12). La polianilina en lignina (PC2) y el polipirrol (PC3) actúan como aditivos de refuerzo para la resina porque aumentan la resistencia a la tensión, como se observa en la Fig. 7.12.

El comportamiento plástico es muy importante para un recubrimiento como la pintura porque para una buena y eficaz protección, el film ha de seguir las deformaciones del substrato sin cuartearse, si este sufre un calentamiento o un enfriamiento brusco. Sin embargo, no se observan en ninguna de las curvas una zona de elasticidad plástica para estas muestras.

Los factores que determinan el comportamiento mecánico de las resinas poliméricas son el peso molecular, el grado de entrecruzamiento, la cristalinidad, la micromorfología cristalina y el grado de orientación. Cabe destacar que la mayoría de las muestras presentan, al principio de la curva, una pequeña zona de forma convexa, probablemente debido a la orientación, con una pequeña carga, de las cadenas del polímero en la dirección de la tracción. En general todas las probetas ensayadas presentaron un comportamiento mecánico frágil y rígido.



8. Ensayos de corrosión acelerados

8.1. Introducción

Las mismas composiciones caracterizadas físico-químicamente son utilizadas como recubrimiento para unas probetas de acero del tipo F111. Se realizan ensayos de corrosión en un medio salino con el fin de observar cómo influye la adición de distintos polímeros conductores en la protección contra la corrosión. Se comparan las probetas recubiertas con la resina y la pintura original, con las modificadas con polímero conductor. Las observaciones para poder establecer dichas comparaciones se han llevado a cabo, tanto visualmente, como microscópicamente. Además, se han realizado fotos digitales, fotos en el microscopio óptico y fotos en el microscopio electrónico de barrido para poder observar la degradación del recubrimiento, debido a que, en ciertos casos, visualmente, es difícil afirmar si el recubrimiento se ha degradado o no.

8.2. Descripción del equipo y los ensayos

8.2.1. Características del equipo

Para llevar a cabo los ensayos de corrosión acelerados se utiliza un robot automatizado (véase Fig. 8.1. y Fig. 8.2.) que dispone de dos soportes de piezas. Estos soportes son dos brazos con movimiento vertical controlados por una unidad programable, que permite que se realicen los siguientes procesos: inmersión, escurrimiento, secado y enfriamiento, cuyos tiempos pueden ser fijados también por el mismo controlador.



Fig. 8.1. Robot automatizado que realiza los ensayos de corrosión.





Fig. 8.2. Detalle central de los focos del robot utilizado.

Las condiciones en las que se realiza cada ciclo de ensayo son:

- Tiempo de inmersión: 15 min.
- Tiempo de escurrimiento: 30 min.
- Tiempo de secado: 10 min.
- Tiempo de enfriamiento: 5 min.
- Tiempo total de duración de cada ciclo: 60 min.

La inmersión se realiza en un recipiente de plástico provisto con una disolución de cloruro de sodio al 3% en masa, imitando la salinidad del agua de mar. Esta disolución de NaCl representa las condiciones de corrosión en atmósferas salinas, es decir en zonas muy cercanas al mar. Las experiencias han mostrado que es preferible usar una solución de NaCl al 3% en peso respecto a agua de mar natural, por que ésta última es bastante inestable. Estas condiciones corresponden a los criterios que permiten una máxima velocidad de corrosión y se emplean tanto para las pinturas originales como para las modificadas con polímero conductor.

8.2.2. Descripción de los ensayos

En estos ensayos se recubre un sustrato metálico con la pintura y la resina, modificadas y sin modificar, estudiadas anteriormente. La base metálica utilizada es un acero de bajo contenido en carbono y laminado en frío, concretamente del tipo F111 (según normas UNE). Este acero tiene las siguientes características:



Denominación según normas					
UNE	AFNOR	DIN	AISI/SAE		
F111/F1	E 24	RSt 37-2	A 570 Gr 36		
Composición					
C	Si	Mn	P	S	N
≤0,20	-	≤1,40	≤0,045	≤0,045	≤0,009
Campo de aplicación: Acero de base no aleado de uso general. Admite soldadura.					

Tabla 8.1. Características del acero utilizado como sustrato metálico.

Las dimensiones de las probetas de acero se adjuntan en la Fig. 8.3.

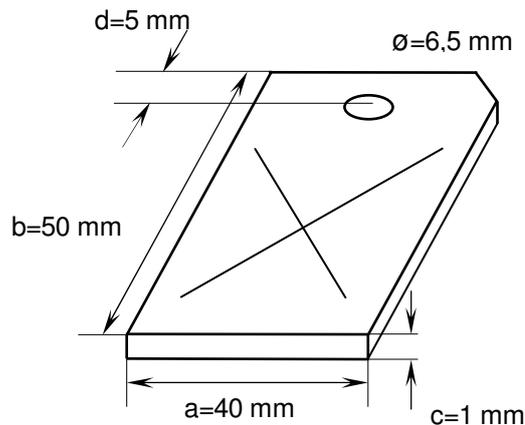


Fig. 8.3. Dimensiones de las probetas de acero utilizadas.

Antes de proceder al pintado de las probetas, éstas se lijan, se desengrasan con acetona y se depositan, hasta su utilización, en un desecador.

El pintado se realiza mediante inmersión y con una sola capa de pintura, ya que el espesor medio de la capa de pintura seca en estas circunstancias es de aproximadamente 120 micras, espesor recomendado por el fabricante. Las zonas críticas, como los bordes y el orificio se recubren con una capa extra de pintura, aplicada con un pincel, a fin de aportar



una mayor protección. Después del pintado, se deja secar durante aproximadamente 10 días y se realiza una hendidura en la película en forma de aspa para asegurar que traspase y penetre bien el metal. El aspa se realiza en una de las caras de la probeta mediante un cúter y con la ayuda de un molde de plástico. En la Fig. 8.3. se puede observar el aspa.

Los ensayos de corrosión se realizan con probetas pintadas con la pintura y la resina en su composición original y también con la misma pintura y resina modificadas con distintos polímeros conductores. En la Tabla 7.3 se muestran las proporciones de polímero conductor empleadas en la resina y pintura epoxi.

Se han pintado cinco probetas para cada muestra de pintura y resina, una de ellas no se somete al ensayo de corrosión para emplear como patrón. Cada ensayo tiene una duración de 720 horas y se saca una probeta al cabo de 120, 240, 480 y 720 horas para así observar la evolución de la corrosión con el tiempo.

Los espesores máximos y mínimos después de pintar las placas y medidos antes de realizar los ensayos de corrosión se muestran en la Tabla. 8.2.

Esesor (μm)	RESINA		PINTURA	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
SPC	41.9	68.9	125.0	151.9
PC1 (0.3%)	172.7	197.6	69.3	80.1
PC2 (0.3%)	178.7	206.0	---	---
PC3 (0.3%)	122.4	141.0	99.6	113.4
PC3 (1.0%)	---	---	124.7	152.1
PC3 (1.5%)	---	---	142.2	170.4

Tabla 8.2. Espesores máximo y mínimo de los recubrimientos antes de poner a ensayar las probetas.



8.3. Método de evaluación del aspa

8.3.1. Consideraciones generales

Para que un ensayo de corrosión en laboratorio sea fiable, debe reproducir lo más fielmente posible, el tipo de ataque corrosivo que se presente en condiciones de servicio. Cuando se producen fallos, rupturas o cortes en un revestimiento que se encuentra en la atmósfera, se presentan unos relieves a manera de ampollas en los que crece la herrumbre.

Para estudiar este fenómeno, se practican cortes longitudinales en los revestimientos previamente a su exposición en disolución salina y se observa si se produce crecimiento de la herrumbre o solamente delaminación y desprendimiento de la pintura (“ensayo del aspa”). Las condiciones en que se desarrollan las experiencias en nuestro equipo, nos han permitido observar el crecimiento de herrumbre bajo el revestimiento de pintura, como puede apreciarse en las Fig. 8.4.

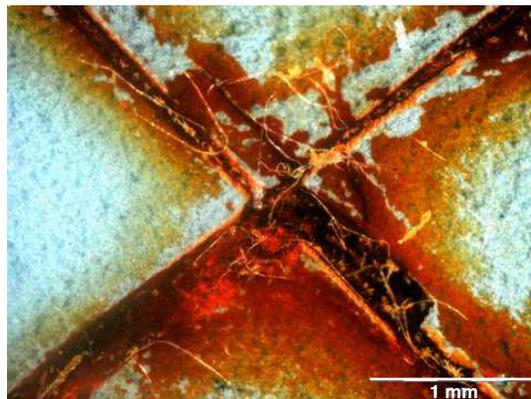


Fig. 8.4. Foto de microscopía óptica de un detalle de la aspa de la probeta de pintura con polianilina en xileno (10x).

La corrosión en un pequeño cráter, agujero, rasguño o corte realizado en el revestimiento, es similar al fenómeno de la corrosión localizada. Las reacciones anódica y catódica pueden ocurrir inicialmente en zonas muy cercanas y localizadas, el hierro se disuelve en ánodos locales y el oxígeno despolariza las zonas catódicas al reaccionar con el agua y captar los electrones provenientes de ánodo. Dicho mecanismo se puede observar en la Fig. 8.5.



Adicionalmente, se producen reacciones de corrosión secundarias que involucran la oxidación de hierro II a hierro III, con el concurso del oxígeno. Resultado de la cual la herrumbre crece y el transporte de oxígeno al sustrato metálico a través de la herrumbre, se reduce y entonces la zona de reducción catódica del oxígeno se traslada a la periferia de la herrumbre. En esta etapa la reacción es más lenta pues la controla la facilidad de acceso que tenga el oxígeno para atravesar el revestimiento, no obstante la penetración de los iones del electrolito pueden guiar a un incremento de la velocidad de corrosión al reaccionar con los grupos OH⁻. El incremento local del pH en la periferia juega un papel crucial en la pérdida de adhesión de la pintura, se ha determinado que puede ocasionar la degradación de la resina en la interfase revestimiento-metal.

La herrumbre formada en ambientes salinos no es protectora y la corrosión puede continuar desarrollándose. En un estado avanzado la pérdida de adhesión del film puede extenderse a una distancia considerable.

Si las condiciones de experimentación son demasiado energéticas y constantes, como en el caso de la niebla salina, se producen compuestos muy solubles y la capa de herrumbre se elimina. Si se alternan períodos de humedad con etapas de secado, es decir un ensayo de tipo cíclico (caso estudiado en este proyecto), se produce un proceso de difusión y mezcla de los productos de la reacción anódica y catódica. Esta herrumbre así formada, actúa a la manera de una membrana coloidal semipermeable y causa polarización por concentración, sofocando así la corrosión electroquímica. Si las dimensiones del defecto no son demasiado extensas, la resistencia mecánica de esta membrana resulta suficiente para producir este fenómeno de polarización. Sin embargo, cuando el sistema se somete a ciclos de calentamiento o medios ambientes secos (como sucede en los ensayos cíclicos), estas membranas pueden romperse y la corrosión continúa [21].



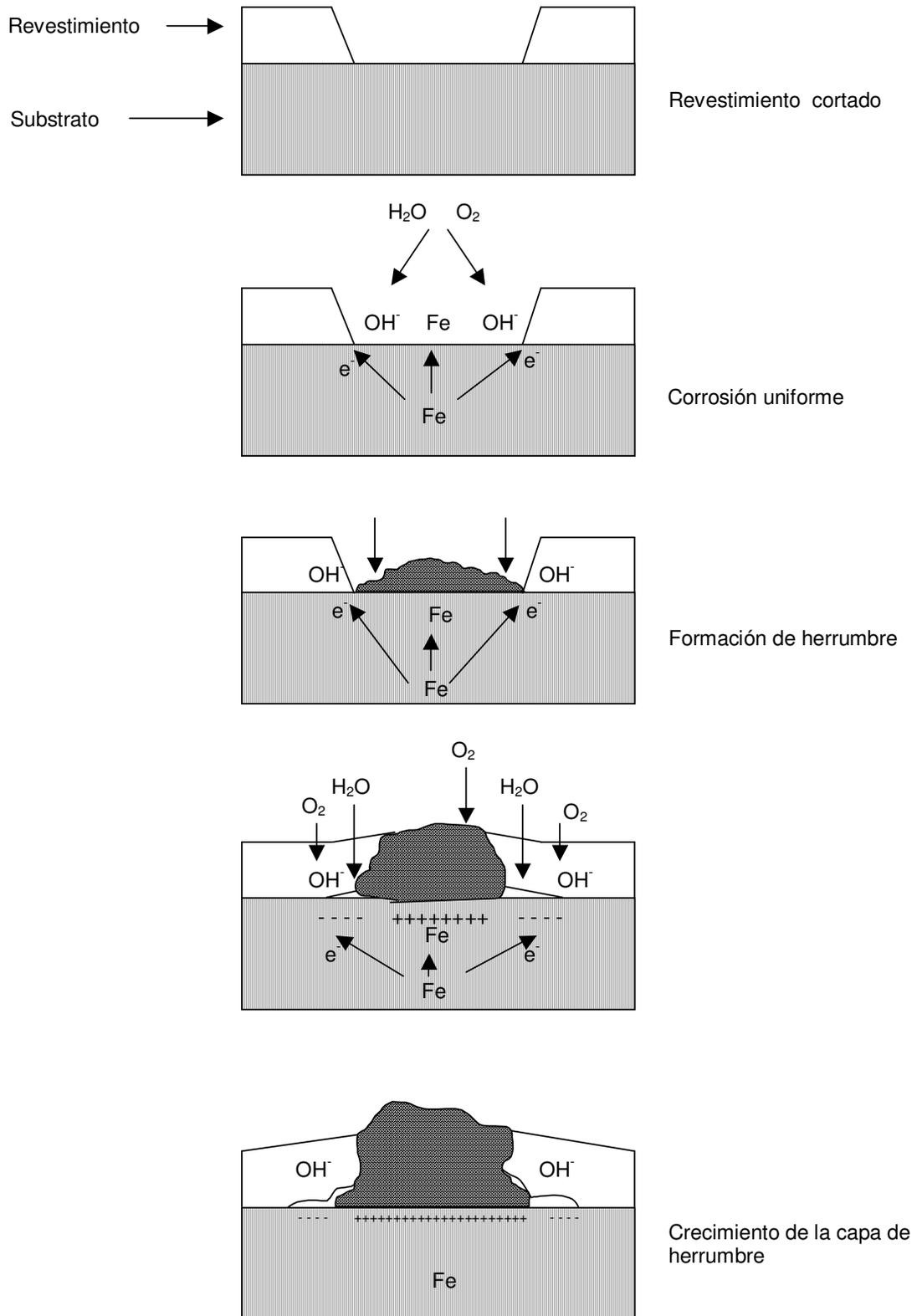


Fig. 8.5. Mecanismo de corrosión en el ensayo del aspa en revestimientos poliméricos.



8.3.2. Valoración de los efectos de la corrosión (según norma ASTM-D1654-79^a).

En el método del aspa el recubrimiento es rayado hasta la superficie del metal, antes de la prueba de corrosión, tal y como se ha explicado anteriormente. Inmediatamente después de haber finalizado el ensayo se lava la probeta con agua a aproximadamente 40°C y se separa la materia suelta, por medio de una espátula de metal. Se debe raspar los laterales del aspa con la espátula, posicionada verticalmente con relación a la superficie de la probeta y paralelamente a la línea de la aspa (ver norma en Anexo E).

Después de raspar se puede empezar a valorar la adherencia en el aspa. Para realizar esta valoración se debe medir mediante una regla milimetrada las distancias máxima y mínima de extensión del aspa, es decir, cuanto film ha salido que ya no estaba adherido. La evaluación de la extensión de la pérdida de adherencia se realiza mediante un sistema de puntuación mostrado en la Tabla 8.3.

Clasificación numérica	Extensión de la pérdida de adherencia (mm)	Área de fallo (%)
10	0	0
9	De 0 a 0,5	De 0 a 1
8	De 0,5 a 1,0	De 2 a 3
7	De 1,0 a 2,0	De 4 a 6
6	De 2,0 a 3,0	De 7 a 10
5	De 3,0 a 5,0	De 11 a 20
4	De 5,0 a 7,0	De 21 a 30
3	De 7,0 a 10,0	De 31 a 40
2	De 10,0 a 13,0	De 41 a 55
1	De 13,0 a 16,0	De 56 a 75
0	> 16,0	> 75

Tabla 8.3. Clasificación de las áreas corroídas o dañadas de las probetas marcadas con una aspa (A.S.T.M.-D1654-79^a).



A continuación se valora el grado de corrosión en el aspa. Se vuelve a raspar el aspa con un cúter eliminando todo el revestimiento superficial y dejando visible toda la herrumbre. Se debe construir, con la ayuda de papel milimetrado, una red cuadrada con las dimensiones de la probeta y calcular el tanto por ciento de área que sufre algún daño, se debe excluir las manchas de herrumbre superficiales y las que son resultado del arrastre de zonas débiles como agujeros y bordes. En la Fig. 8.6. se observa la red utilizada mostrando los cuadrados que no se deben contabilizar para el análisis en color gris. La evaluación del grado de corrosión en el aspa se realiza mediante un sistema de puntuación que se muestra en la Tabla 8.3.

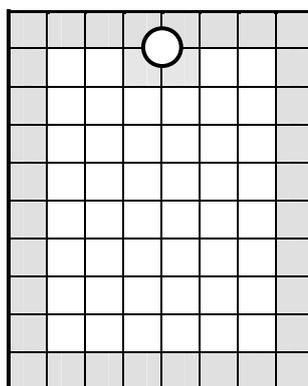


Fig. 8.6. Red utilizada para la valoración del grado de corrosión en el aspa.

Se realiza entonces, dos gráficos, representando por un lado el tiempo de exposición para las diferentes probetas (0, 120, 240, 480 y 720 horas) contra la pérdida de adherencia y el grado de corrosión.

8.3.3. Resultados y discusión

Pintura

En la Fig. 8.7 y en la Fig. 8.8 se muestran las fotografías digitales de las probetas ensayadas de pintura con y sin polímero conductor, después de haber sido raspadas con una espátula. Solo ha sido fotografiada la cara donde se ha hecho el aspa, ya que la otra cara no muestra corrosión significativa. En ellas se comparan las placas sin ensayar y las ensayadas durante 720 horas. En todas las probetas se observa una clara evolución de la pérdida de adherencia, hasta alcanzar las 720 horas, es decir, cuantos más días han estado ensayadas más revestimiento han perdido alrededor del aspa.



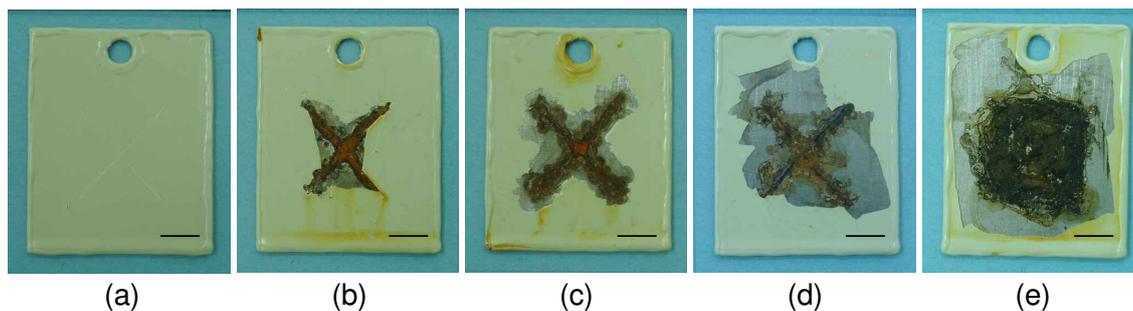


Fig. 8.7. Fotos digitales de las probetas de pintura sin polímero conductor después de la evaluación de pérdida de adherencia: 0 horas (a), 120 horas (b), 240 horas (c), 480 horas (d) y 720 horas de ensayo (e). Escala: 9 mm.

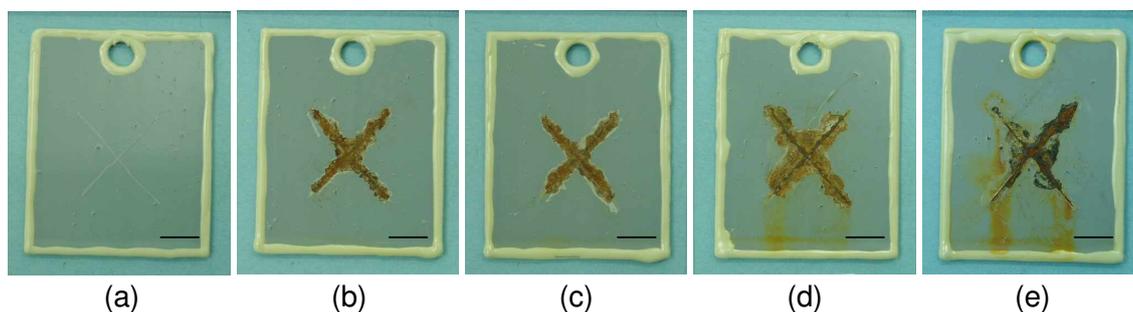


Fig. 8.8. Fotos digitales de las probetas de pintura con 0,3% en peso de PC1 después de la evaluación de pérdida de adherencia: 0 horas (a), 120 horas (b), 240 horas (c), 480 horas (d) y 720 horas de ensayo (e). Escala: 9 mm.

En la Tabla 8.4 se puede apreciar las principales características de dispersión y de adherencia obtenidas tras la incorporación del polímero conductor a la pintura epoxi, con anterioridad al ensayo de corrosión.

Recubrimiento	Dispersión	Superficie	Adherencia	Espesor medio
P (SPC)	-	Lisa Uniforme	+++	138 μm
P + PC1	++++	Lisa Uniforme	++++	75 μm
P + 0,3%-PC3	+++	-	+++	106 μm
P + 1,0%-PC3		Rugosa		138 μm
P + 1,5%-PC3		+ \downarrow		156 μm

Código: + mala, ++ regular, +++ buena, ++++ excelente adherencia o dispersión.

Tabla 8.4. Características de las probetas recubiertas con pintura.



La pintura epoxi sin polímero conductor y con polianilina en xileno (PC1) da origen a un recubrimiento con una superficie lisa, uniforme y con una excelente adherencia. Al añadir polipirrol (PC3) a la pintura la adherencia continúa siendo buena pero la superficie aumenta su rugosidad apreciablemente y el efecto es más acentuado cuanto mayor es la cantidad de polímero. Tanto la polianilina (PC1) como el polipirrol (PC3) presentan una buena dispersión, es decir, se mezclan bien con esta pintura. La adherencia se estudia con más precisión al realizar la evaluación de la corrosión en el aspa según la norma A.S.T.M.-D1654-79^a. Por tanto, a continuación se exponen los principales resultados obtenidos.

La Fig. 8.9 representa por un lado el tiempo de exposición para las diferentes probetas (0, 120, 240, 480 y 720 horas) frente la pérdida de adherencia en milímetros. Los valores de adherencia son resultado de una evaluación previa según la norma A.S.T.M.-D1654-79^a.

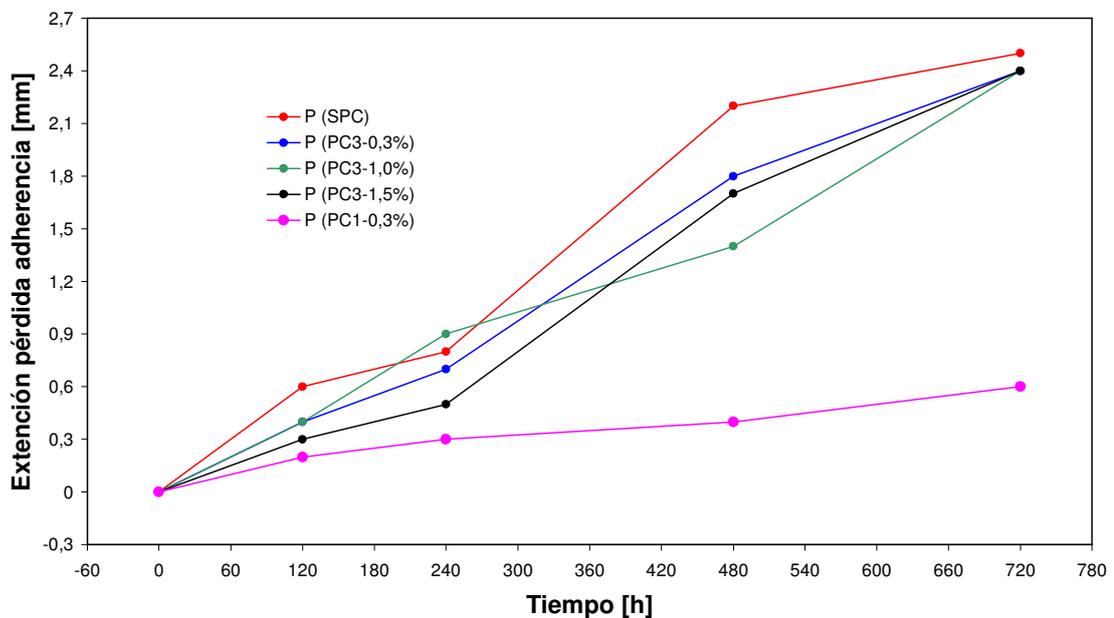


Fig. 8.9. Pérdida de adherencia del aspa frente al tiempo de ensayo según norma A.S.T.M.-D1654-79^a.

Lo que se observa, tanto en las fotos digitales como en la gráfica, es que cuanto mayor el tiempo de ensayo menor adherencia tiene la pintura. Las probetas de pintura con polianilina (PC1) muestran una pérdida de adherencia muy escasa, solo se desprende el revestimiento situado encima de la zona corroída, donde no hay corrosión el revestimiento está perfectamente adherido al acero. La pérdida de adherencia del revestimiento de las



probetas de acero recubiertas con pintura y 0,3% de polianilina disuelta en xileno (PC1) es increíblemente inferior a la de la pintura sin polímero conductor (Fig. 8.9), tras los ensayos de corrosión.

Claramente los resultados observados, tanto en la Fig. 8.9 como en la Fig. 8.10, demuestran que el polímero conductor de polianilina en xileno promueve la adherencia del recubrimiento, retardando la corrosión del metal. La respuesta de este polímero como aditivo anticorrosivo es sorprendente si se observa incluso, que es el recubrimiento con el menor espesor.

En el resto de probetas el revestimiento salta aunque en la zona no haya herrumbre encima del acero. En el caso del polipirrol (PC3) el mejor resultado lo encontramos en las probetas con un 1,0% de polímero añadido. La probeta a 240h de ensayo se debería descartar porque ha presentado un resultado bastante anómalo con respecto a la progresión de la corrosión. En la Fig. 8.9 se puede observar que todas las probetas con pintura epoxi sin polímero conductor tienen un mayor grado de pérdida de adherencia que las probetas con polímero conductor, a pesar de tener un espesor similar al de las probetas con polipirrol (PC3).

El espesor del recubrimiento puede influir en los resultados de los ensayos de corrosión, principalmente sí estamos hablando de una protección por efecto barrera. Prácticamente todas las pinturas o resinas del tipo epoxi ofrecen una excelente protección por barrera y por este motivo también son las más empleadas como imprimación para pintar los cascos de los barcos, por ejemplo, y en general para pintar aceros sometidos a condiciones ambientales corrosivas. Y esto se ha observado con las probetas que no fueron marcadas con el aspa, donde no se ha producido la corrosión del acero. Sin embargo, en los ensayos con aspa la película podría perder fácilmente la adhesión al sustrato metálico por la capacidad de penetración de los iones cloruro y sodio en la interfase metal-recubrimiento. Hecho que se ha evidenciado con las muestras de pintura epoxi sin polímero y, en menor grado, con las pinturas que contenían el polímero polipirrol a diferentes proporciones (PC3).

A continuación se valora el grado de corrosión del aspa de las probetas de pintura después de haberles raspado con un cúter eliminando todo el revestimiento superficial y dejando visible toda la herrumbre.

La Fig. 8.10 representa por un lado el tiempo de exposición para las diferentes probetas (0, 120, 240, 480 y 720 horas) frente al grado de corrosión. Los valores del área corroída son resultado de una evaluación previa según la norma A.S.T.M.-D1654-79^a.



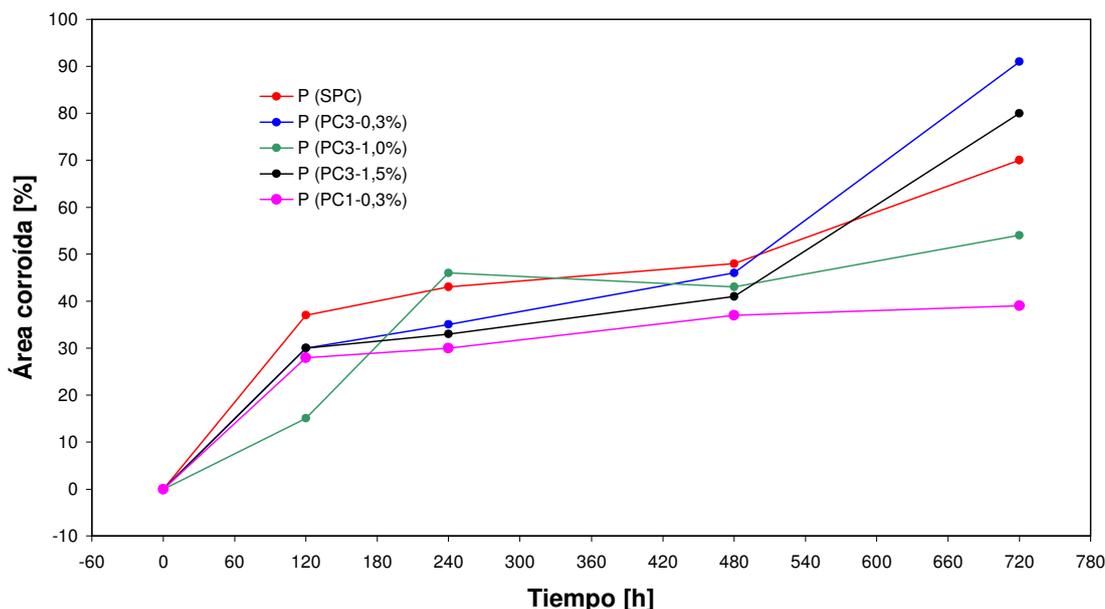


Fig. 8.10. Grado de corrosión frente al tiempo de ensayo según norma A.S.T.M.-D1654-79^a.

Mediante esta evaluación se observa que cuanto mayor el tiempo de ensayo mayor área de corrosión sufren las probetas recubiertas de pintura original y de pintura modificada.

Casi no se observan cambios en el área de corrosión entre las distintas probetas modificadas con polímero conductor de polianilina disuelta en xileno (PC1) de 120h, 240h, 480h y 720h, por tanto, el área aumenta muy levemente al transcurrir el ensayo. Las probetas recubiertas de pintura con 0,3% polianilina (PC1) muestran un área de corrosión muy pequeña, coincidiendo con la zona no adherida y siendo mucho menor que las probetas recubiertas con pintura sin polímero conductor (Fig. 8.10).

En las probetas de pintura con polipirrol (PC3) la corrosión aumenta progresivamente alrededor del aspa, obteniendo el mejor resultado modificando la pintura con un 1,0% de polímero conductor. La probeta a 240h ha sido descartada tanto en la evaluación de la adherencia como en el grado de corrosión considerándolo punto anómalo. La pintura sin modificar presenta mayor grado de corrosión que la pintura modificada con polipirrol (PC3) en las probetas a 120h, 240h y 480h, en cambio a las 720h esta disminuye quedándose por debajo de la pintura modificada con 0,3% y 1,5% en peso de polímero conductor (PC3).

Las probetas de la pintura original (SPC) presentan mayor área de corrosión llegando a bufar en la zona del aspa pasadas tan solo 120h de ensayo. La pintura modificada con



polipirrol (PC3) bufó en el aspa al llegar a 720h con una composición de polímero conductor del 1,5%. En cambio la pintura con polianilina en xileno (PC1) no bufó en ningún momento, dando el mejor resultado del proyecto.

En el Anexo D se observan todas las fotografías digitales de las probetas de pintura antes y después del ensayo de corrosión en NaCl 3% .

Resina

De la Fig. 8.11 a la Fig. 8.14 se muestran las fotografías digitales de las probetas ensayadas de resina con y sin polímero conductor. Solo ha sido fotografiada la cara donde se ha hecho el aspa, ya que la otra cara no muestra corrosión significativa. En ellas se comparan las placas sin ensayar y las ensayadas durante 720 horas.

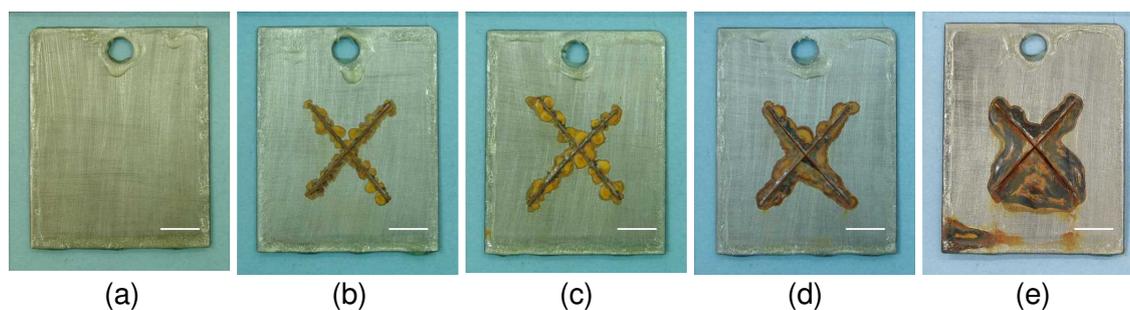


Fig. 8.11. Fotos digitales de las probetas de resina sin polímero conductor: 0 horas (a), 120 horas (b), 240 horas (c), 480 horas (d) y 720 horas de ensayo (e).
Escala: 9 mm.

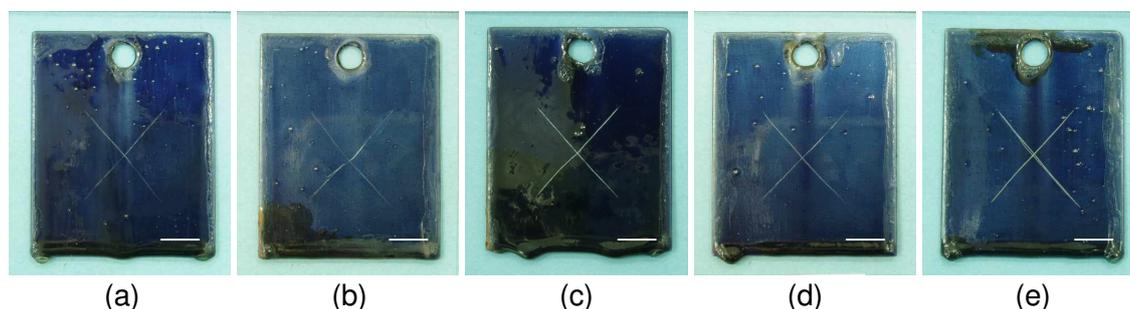


Fig. 8.12. Fotos digitales de las probetas de resina con 0,3% en peso de PC1: 0 horas (a), 120 horas (b), 240 horas (c), 480 horas (d) y 720 horas de ensayo (e).
Escala: 9 mm.



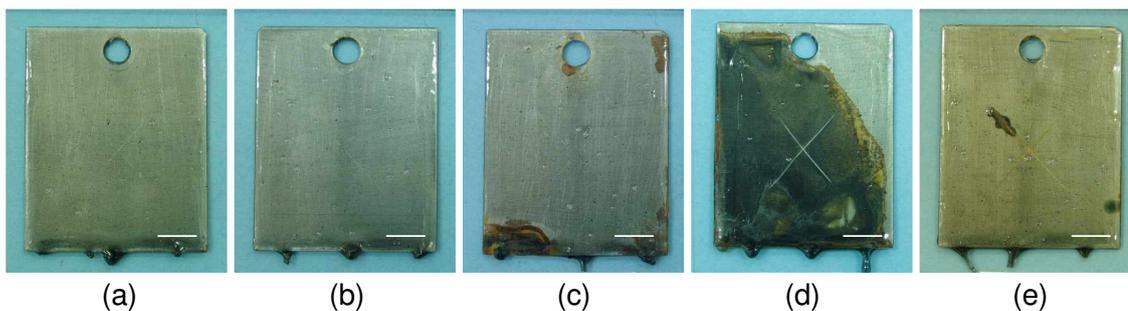


Fig. 8.13. Fotos digitales de las probetas de pintura con 0,3% en peso de PC2: 0 horas (a), 120 horas (b), 240 horas (c), 480 horas (d) y 720 horas de ensayo (e). Escala: 9 mm.

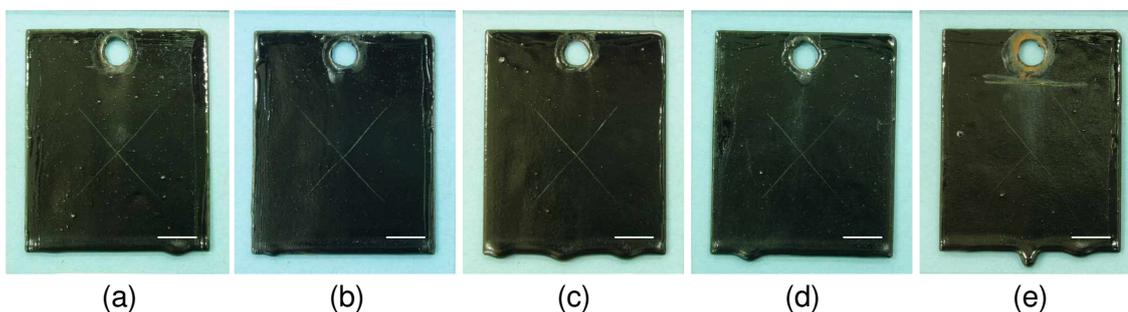


Fig. 8.14. Fotos digitales de las probetas de pintura con 0,3% en peso de PC3: 0 horas (a), 120 horas (b), 240 horas (c), 480 horas (d) y 720 horas de ensayo (e). Escala: 9 mm.

A continuación en la Tabla 8.5 se exponen las principales características de adherencia y dispersión presentadas por la resina epoxi modificada con polímero conductor.

Material	Dispersión	Superficie	Adherencia	Espesor medio
R (SPC)	-	Lisa	++	56 μm
R + PC1	++++	Lisa-Uniforme	++++	185 μm
R + PC2	++	Burbujas	-	192 μm
R + PC3	+++	Rugosa	++++	132 μm

Código: + mala, ++ regular, +++ buena, ++++ excelente adherencia o dispersión.

Tabla 8.5. Características de las probetas recubiertas con resina.

Para realizar el recubrimiento con la resina de tipo epoxi sin polímero conductor se debe tener especial cuidado con el orden de adición de los reactivos. Se debe realizar inicialmente una mezcla de resina con xileno y homogenizar mediante agitación mecánica,



después se debe añadir el endurecedor y volver a agitar. La forma de preparación de la mezcla resina base-endurecedor es muy importante porque tiene consecuencia directa en el aspecto de la superficie, en el espesor del recubrimiento y en las propiedades mecánicas de la película una vez seca. Las resinas epoxi son caracterizadas por su excelente resistencia química y propiedades mecánicas.

La resina epoxi ensayada (sin polímero conductor) tiene mala adherencia y presenta muchas zonas irregulares de recubrimiento después del proceso de secado. Inclusive se ven como una especie de “ondas” en la interfase acero-película epoxi (Fig. 8.11) que pueden ser la causa de la mala adherencia observada para este material. Además, la resina sin polímero conductor da origen a un recubrimiento bastante delgado comparado con la resina con polímeros conductores (Tabla 8.2).

El polímero PC1 (polianilina en estado líquido) se dispersa bien con la resina, presenta una excelente adherencia y el recubrimiento es liso y uniforme. En cambio, el polímero PC2 (polianilina en estado sólido) no se mezcla bien y por tanto el recubrimiento presenta muchas partículas de polímero y se forman burbujas por toda la superficie de la probeta. El polímero PC3 (polipirrol) al mezclarse con la resina crea un recubrimiento con superficie rugosa pero con muy buena dispersión. Los espesores de los recubrimientos con polímeros conductores son prácticamente el doble de la resina sin polímero.

En el caso de los ensayos de corrosión de las películas de resina epoxi no se ha podido emplear el Método de Evaluación del Aspa (Norma A.S.T.M.-D 1654-79^a) porque los resultados han sido bastante irregulares. La resina epoxi original ha sufrido corrosión en el aspa, como se observa en la Fig. 8.11, pero debido a que presenta un espesor medio de 76 μm , la corrosión también se aprecia fuera de la zona del aspa, con lo cual no se ha podido establecer una conclusión coherente a respecto de la velocidad de corrosión en esta zona.

Con respecto a las películas de resina epoxi con polímeros conductores, no se ha observado prácticamente ninguna corrosión en el aspa, durante el tiempo en el cual han estado sometidas al ensayo en disolución salina (de Fig. 8.12 a Fig. 8.14). Las causas pueden ser dos:

- 1) el elevado espesor del recubrimiento ha funcionado como una protección por barrera.
- 2) el aspa no llega hasta el metal (en profundidad) con lo cual este no ha estado expuesto al medio corrosivo.

En conclusión, los ensayos de corrosión con la resina tipo epoxi modificada con polímeros conductores se deberían repetir en un trabajo futuro.



8.4. Métodos de evaluación de inspección visual

8.4.1. Microscopía óptica

8.4.1.1. Consideraciones generales

El microscopio utilizado es un microscopio óptico de polarización marca Nikon Laboplest, que opera normalmente en modo de transmisión. En este caso, pero, se ha modificado y, provisto de iluminación exterior, puede operar en modo de reflexión. Dispone de lentes de aumento de 4x, 10x, 20x y 40x.

8.4.1.2. Resultados y discusión

El objetivo de la inspección del recubrimiento por microscopía óptica ha sido el de evaluar la regularidad de la superficie de la película o bien posibles fallos en la misma que pudiesen originar una corrosión localizada.

En el caso de la resina epoxi original, se observa claramente la presencia de una gran irregularidad en todo el recubrimiento. Las zonas más claras observadas en la foto **a** de microscopía de la Fig. 8.15 corresponden a aquellas zonas no uniformes descritas anteriormente para la resina epoxi original (apartado 8.3.3).

Debido a la elevada viscosidad de la mezcla de resina-endurecedor y a la agitación mecánica, algunas probetas presentaron muchas burbujas tras el secado de la película (Fig. 8.15 **b**). Las cuales hemos averiguado no representaron una fuente de corrosión localizada tras los ensayos acelerados en disolución salina.

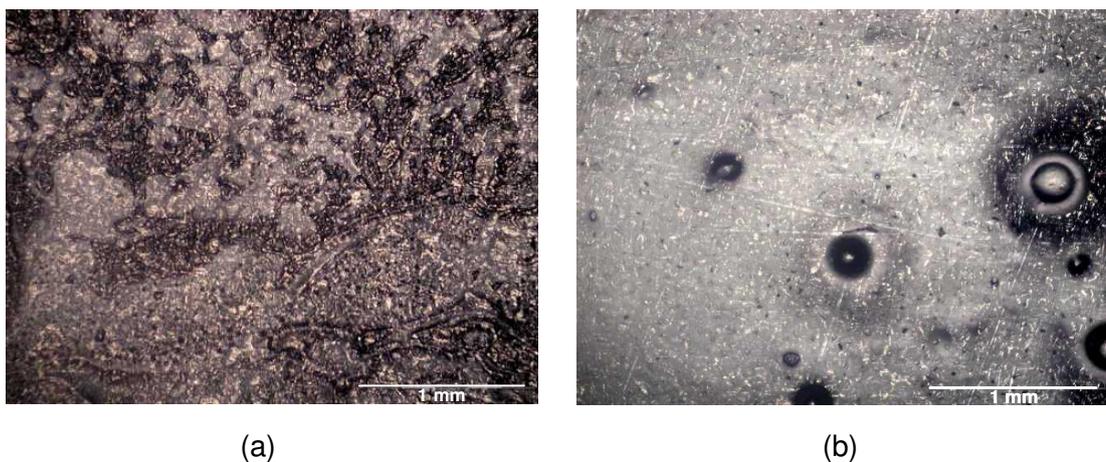


Fig. 8.15. Fotos de microscopía óptica (10x) de la superficie de la resina epoxi original (a) y de la resina epoxi con PC2 (b).



Por otro lado, se puede apreciar en la Fig. 8.16 el incremento de la rugosidad de la pintura epoxi al incrementar la cantidad de polímero conductor polipirrol (PC3) de 0,3% a 1,5%.

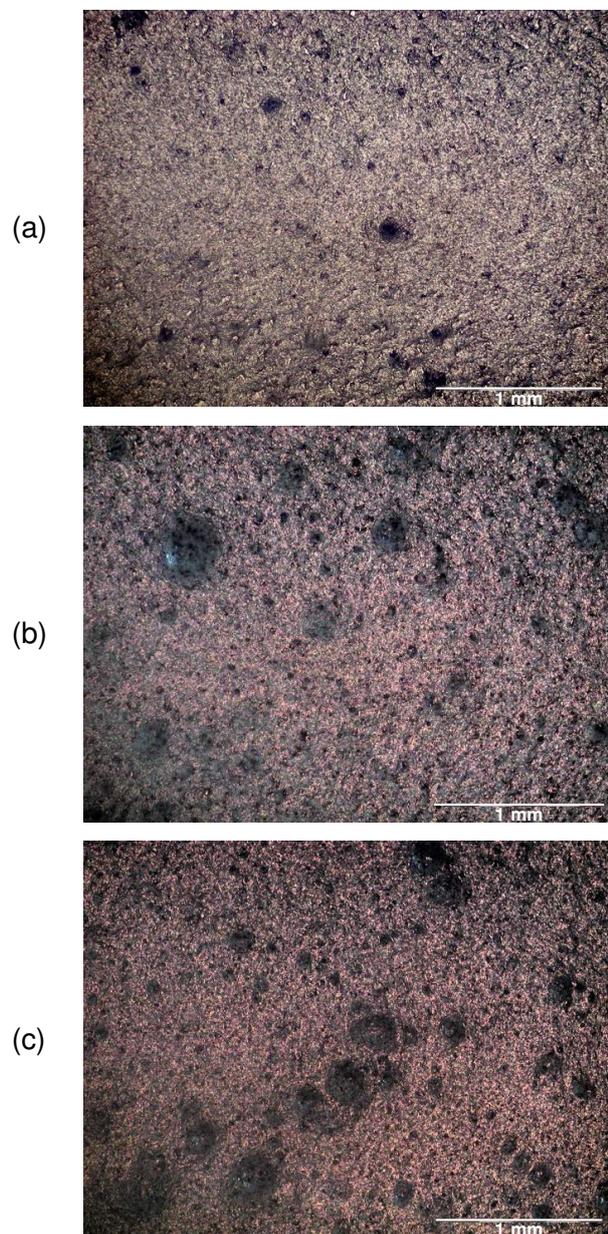


Fig. 8.16. Fotos de microscopía óptica de la superficie de la resina epoxi con 0,3% en peso de PC3 (a), con 1,0% en peso de PC3 (b) y con 1,5% en peso de PC3 (10x).



8.4.2. Microscopía electrónica de barrido

8.4.2.1. Consideraciones generales

La microscopía electrónica de barrido se realizó en el Departamento de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona (ETSEIB). Las imágenes que se muestran en el apartado siguiente están realizadas con el mismo número de aumentos.

8.4.2.2. Resultados y discusión

En las Fig. 8.17 y Fig. 8.18 se observa la fotos de microscopia electrónica de barrido de la pintura epoxi con y sin polímero conductor. Como se puede apreciar, la excelente dispersión de la polianilina disuelta en xileno (PC1) con la pintura epoxi (Fig. 8.17 **a** y Fig. 8.18 **a**) hace que sea prácticamente imposible identificar cual de los dos recubrimientos lleva incorporado el 0,3% de polímero conductor a escala microscópica.

Después de los ensayos de corrosión se ha observado que la textura de la superficie de la probeta sin polímero conductor ha sufrido un cambio hacía una superficie más rugosa, como sí hubiese degradado una parte superficial del recubrimiento (Fig. 8.17 **b**). En cambio esto no ocurre con la pintura que lleva incorporada el polímero conductor (Fig. 8.18 **b**). Seguramente el polímero promueve algún tipo de resistencia química adicional que la pintura sola no tiene. Sin embargo, haría falta realizar otros estudios adicionales para confirmar estas hipótesis de degradación del recubrimiento epoxi.

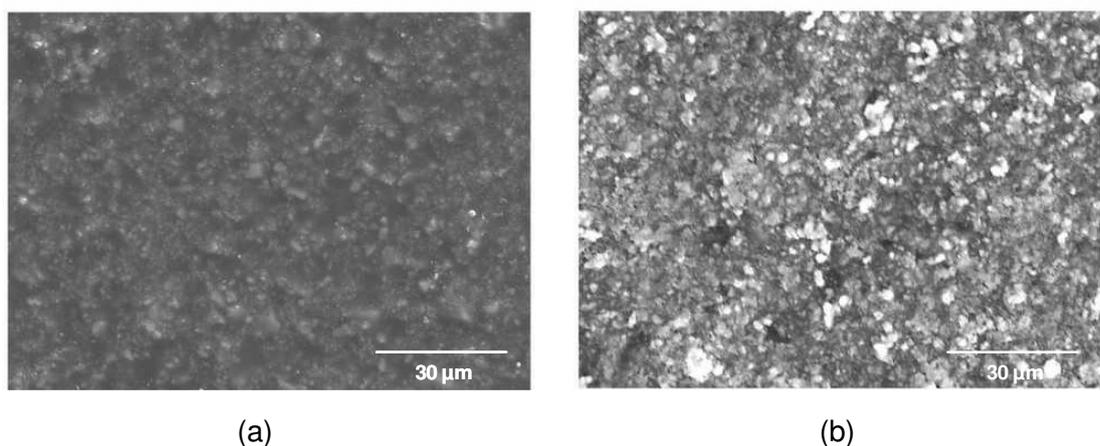


Fig. 8.17. Fotos de microscopia electrónica de barrido de las probetas de: (a) Pintura epoxi original antes del ensayo de corrosión en NaCl 3,0% y (b) Pintura epoxi original después de 720 horas en NaCl 3,0%.



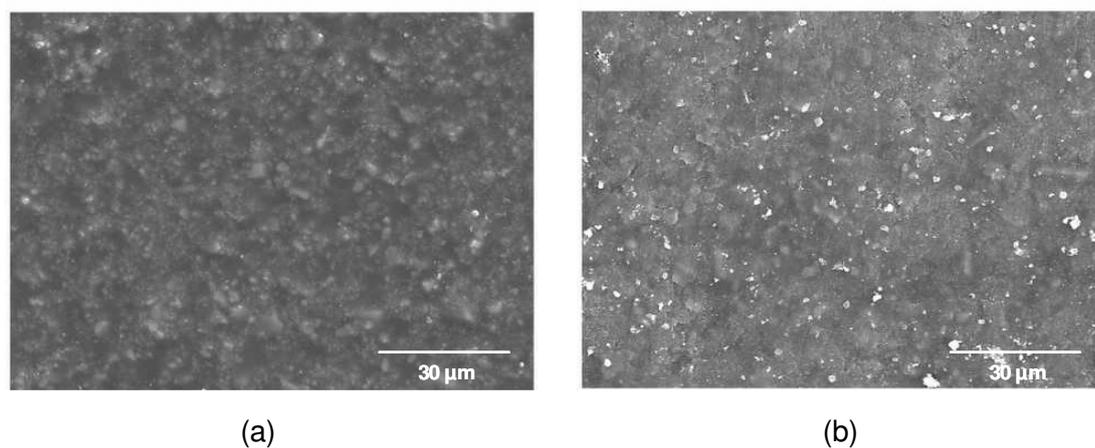


Fig. 8.18. Fotos de microscopia electrónica de barrido de las probetas de: (a) Pintura epoxi con PC1 antes del ensayo de corrosión en NaCl 3,0% y (b) Pintura epoxi con PC1 después de 720 horas en NaCl 3,0%.



9. Conclusiones

Las conclusiones más relevantes derivadas de la realización del presente proyecto son:

- a. La adición de una cantidad de entre 0,3-1,5% de polímero conductor a la formulación de una resina y una pintura de tipo epoxi no ocasionan cambios en la estructura química de la matriz polimérica, como se ha comprobado por espectroscopia infrarroja.
- b. Tanto la resina como la pintura epoxi presentan una excelente resistencia térmica, las temperaturas de descomposición son cercanas a los 300°C y la incorporación de tan baja cantidad de polímero conductor no afecta la estabilidad térmica de este material termoestable. En los ensayos termogravimétricos queda evidente el alto contenido de pigmentos y aditivos inorgánicos incorporados a la formulación de la pintura, a 800°C aún existe un 46% de peso remanente correspondiente a materia carbonizada.
- c. La adición de cualquiera de los polímeros conductores estudiados en este trabajo ha hecho aumentar el módulo de elasticidad tanto de la resina como de la pintura epoxi ensayadas. Además, en muchos casos la película se ha tornado más rígida y frágil que las que no contenían polímeros conductores.
- d. Los polímeros conductores empleados en este estudio han promovido la adhesión de la resina o de la pintura al sustrato metálico.
- e. La polianilina disuelta en xileno (PC1) fue el polímero conductor que mejor se ha dispersado con la resina o la pintura epoxi, proporcionando la obtención de una superficie lisa, uniforme y adherente. En cambio, la adición de polianilina dispersa en lignina (PC2) no es tan homogénea y el recubrimiento que se obtiene es muy irregular, lleno de burbujas y de partículas de polímero. Por otro lado, la mezcla de polipirrol con negro de humo (PC3), un material compuesto, da origen a un recubrimiento mucho más rugoso que los otros dos polímeros mencionados anteriormente, pero la superficie es homogénea.
- f. Tras los ensayos de corrosión y el análisis de la formación de herrumbre en el aspa de las probetas, se puede concluir que la polianilina disuelta en xileno (PC1) ha disminuido considerablemente la velocidad de corrosión del acero en comparación con la pintura epoxi original sin polímero conductor. Por tanto, el polímero PC1 resultó ser un buen aditivo anticorrosivo para la pintura epoxi estudiada.



- g. Con relación a la cantidad de polímero conductor PC3, el mejor resultado se obtuvo con la concentración de 1,0% en la formulación de la pintura. Mientras que la resistencia a la corrosión de las probetas con un 0,3% y 1,5% fueron bastante similares.
- h. En el caso de los ensayos de corrosión con la resina epoxi, modificada o no con polímeros conductores, los resultados no fueron concluyentes.



Agradecimientos

En primer lugar, debo agradecer a mi tutora, Elaine Armelin, toda la dedicación que ha puesto en este proyecto. Su gran ayuda ha hecho disminuir todas las dificultades que me han surgido en el transcurso de todo el trabajo realizado.

También agradecer a todo el *Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular (IMEM)* que han hecho la estancia mucho más agradable. Por supuesto mencionar a Cintia, gran persona y amiga, que con su experiencia en pinturas me ha mostrado que todo el mundo puede equivocarse y me ha aproximado a un tema totalmente desconocido para mi. No puedo olvidarme de Peter, cuyos consejos me han sido muy útiles aun y habiéndolo conocido al final del proyecto.

Para finalizar, quiero agradecer a mis amigas que me han escuchado pacientemente sin saber de que les hablaba, a Joan que me animo y apoyo para hacer este proyecto y a mis padres que han sufrido durante todo este transcurso.

Gracias.

ROSA PLA GIRON



Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] BILURBINA, L., LIESA, F., IRIBARREN, J. I. *Corrosión y protección*. Barcelona, Ediciones UPC, 2003, p. 94-106.
- [2] BENTLEY, J., TURNER, G. P. A. *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*. Madrid, Editorial A. Madrid Vicente, 1999, p. 110-113.
- [3] RAMOS, M. A., DE MARÍA, M. R. *Ingeniería de los materiales plásticos*. Madrid, Editorial Díaz de Santos, 1988, p. 293-295.
- [4] BILURBINA, L., LIESA, F., IRIBARREN, J. I. *Corrosión y protección*. Barcelona, Ediciones UPC, 2003, p. 107-108.
- [5] BENTLEY, J., TURNER, G. P. A. *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*. Madrid, Editorial A. Madrid Vicente, 1999, p. 123-130.
- [6] BENTLEY, J., TURNER, G. P. A. *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*. Madrid, Editorial A. Madrid Vicente, 1999, p. 138-141.
- [7] BENTLEY, J., TURNER, G. P. A. *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*. Madrid, Editorial A. Madrid Vicente, 1999, p. 156-169.
- [8] BILURBINA, L., LIESA, F., IRIBARREN, J. I. *Corrosión y protección*. Barcelona, Ediciones UPC, 2003, p. 109.
- [9] BENTLEY, J., TURNER, G. P. A. *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*. Madrid, Editorial A. Madrid Vicente, 1999, p. 114-115.
- [10] MOLERA, P. (Director). *Master en Tecnología de Pinturas*. Universidad de Barcelona, Barcelona, 1996, Capítulo 4.9.
- [11] STENGER-SMITH, J. D. *Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Progress in Polymer Science*. Vol. 23, 1998, p. 57-58.
- [12] CARBAJAL, M. D. *Plásticos que conducen la electricidad. Avance y Perspectiva*. Vol. 20, 2000, p. 43-45.



- [13] KUNGL. VETENSKAPSAKADEMIEN / THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES (Information Department). *The Nobel Prize in Chemistry 2000: Conductive polymers (Advanced Information)*.

[<http://www.nobelprize.se/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf>, 20 de Julio de 2004].
- [14] ARMELIN, E., IRRIBARREN, J. I., CASANOVAS, J., LIESA, F., ALEMÁN, C., *Polímeros conductores con aplicaciones biomédicas y biotecnológicas*. Química e Industria 2004, 51, 13-20.
- [15] CASANOVAS, J., ALEMÁN C. *Introducción a la ciencia de los materiales*. Barcelona, Editorial Cálamo, 2002, p. 241-249.
- [16] KUNGL. VETENSKAPSAKADEMIEN / THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. NOBEL e-MUSEUM. *The Nobel Prize in Chemistry 2000 (Information for the Public)*.

[<http://www.nobelprize.se/chemistry/laureates/2000/public.html>, 20 de Julio de 2004].
- [17] MOLERA, P. (Director). *Master en Tecnología de Pinturas*. Universidad de Barcelona, Barcelona, 1996, Capítulo 8.1, Apartado 3.3.
- [18] CONLEY, R. T., *Espectroscopía infrarroja*. Madrid, Editorial Alhambra, 1979, p. 90-209.
- [19] COATES, J., *Encyclopedia of Analytical Chemistry: A Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Chichester, Ed. Wiley, 2000, p. 10815-10837.
- [20] HASLAM, J., WILLIS, H. A., *Identification and Analysis of Plastics*. Nueva York, Editorial Iliffe Books Ltd., 1967, p. 28-45 y 244-291.
- [21] FRANCISCO X. CADENA V. Tesis Doctoral: *Ensayos de corrosión con acero al carbono sin protección y recubrimiento con revestimientos poliméricos*. Departamento de Ingeniería Química de la UPC, Barcelona, 1999, p.205-207.



Bibliografía complementaria

- ▶ CHAMPION, F. A. *Ensayos de Corrosión*. Bilbao, Editorial URMO, S.A. Ediciones, 1976, p. 430-433.
- ▶ DOMINIS, A. J., SPINKS, G. M., WALLACE, G. G. *Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel*. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 48, 2003, p. 43-49.
- ▶ EVANS, U. R. *The Corrosion and Oxidation of Metals (First Supplementary Volume)*. Edward Arnold Publishers, 1968, p. 59-79.
- ▶ GONZÁLEZ, S. *et al.* *Resistance to corrosion of galvanized steel covered with an epoxy-polyamide primer coating*. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 41, 2001, p. 167-170.
- ▶ GONZÁLEZ, S., MIRZA, I. C., SOUTO, R. M. *Investigation of the corrosion resistance characteristics of pigmented in alkyd coatings on steel*. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 43, 2001, p. 282-285.
- ▶ ILEVARE, G. O., BURSTEIN, G. T. *The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions*. *Corrosion Science*. Vol. 45, 2003, p. 1545-1569.
- ▶ KRALJIC, M., MANDIC, Z., DUIC, L. *Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings*. *Corrosion Science*. Vol. 45, 2003, p. 181-198.
- ▶ MARTI BARROSO, M. *Caracterización y propiedades anticorrosivas de pinturas marinas modificadas con polímeros conductores*. Departamento de Ingeniería Química, Barcelona, 2002.
- ▶ MASSUD, K. *Proyecto de Fin de Carrera : Resistencia a la corrosión de un acero al carbono recubierto con pinturas de distinta formulación : Caracterización y propiedades de los recubrimientos*. Departamento de Ingeniería Química, Barcelona, 2003.
- ▶ MILLS, D., MABBUTT, S., BIERWAGEN, G. *Investigation into mechanism of protection of pigmented alkyd coatings using electrochemical and other methods*. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 46, 2003, p. 176-181.



- ▶ OCÓN, P. *et al.* Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. *Corrosion Science*. Vol. 47, 2005, p. 649-662.
- ▶ ÖZYILMAZ, A. T., ERBIL, M., YAZICI, B. Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*. Vol. 51, 2004, p. 47-54.
- ▶ SCULLY, J. C. *Fundamentos de la corrosión*. Madrid, Editorial Alhambra, S. A., 1968.
- ▶ SEKINE, I. *et al.* Degradation evaluation of corrosion protective coatings by electrochemical, physicochemical and physical measurements. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 45, 2002, p. 1-13.
- ▶ TAN, C. K., BLACKWOOD, D. J. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. *Corrosion Science*. Vol. 45, 2003, p. 545-557.

Publicaciones

- ▶ OCAMPO, C., ARMELIN, E., LIESA, F., ALEMÁN, C., RAMIS, X., IRRIBARREN, J. I. Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. *Prog. Org. Coat.* 2005, 53, 217-224.
- ▶ LIESA, F., OCAMPO, C., ALEMÁN, C., ARMELIN, E., OLIVER, R., ESTRANY, F. Application of Electrochemically Produced and Oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as anticorrosive additive for paints: Influence of the doping level. *J. App. Polym. Sci.* 2006, pendiente de publicación.
- ▶ ALEMÁN, C., OCAMPO, C., ARMELIN, E., CURCÓ, D., CASANOVAS, J., LIESA, F. *Polímeros conductores: influencia sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas marinas*. Ciencias Marinas. 2006, pendiente de publicación.
- ▶ ARMELIN, E., OCAMPO, C., LIESA, F., IRRIBARREN, J. I., RAMIS, X., ALEMÁN, C. Study of epoxy and alkyd resins modified with emeraldine base form of polyaniline. *App. Surf. Sci.* 2006, pendiente de publicación.



Normas

- ▶ ASTM B-117 (1993).- Standard test method of spray (fog) testing.
- ▶ ASTM D-1654 (1979).- Standard method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments.

