

## Polímeros conductores: Influencia sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas marinas

### Conducting polymers: Influence on the anticorrosive properties of marine paints

C Alemán<sup>1\*</sup>, C Ocampo<sup>1</sup>, E Armelin<sup>1</sup>, D Curcó<sup>2</sup>, J Casanovas<sup>3</sup>, F Liesa<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departament d'Enginyeria Química, ETS d'Enginyeria, Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Diagonal 647, Barcelona E-08028, Spain. \* E-mail: carlos.aleman@upc.edu

<sup>2</sup> Departament d'Enginyeria Química, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franques 1, Barcelona E-08028, Spain.

<sup>3</sup> Departament de Química, Escola Politècnica Superior, Universitat de Lleida, C/Jaume II 69, Lleida 25001, Spain.

<sup>4</sup> Departament d'Enginyeria Mecànica, ETS, d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Diagonal 647, Barcelona E-08028, Spain. E-mail: francisco.liesa@upc.edu

#### Resumen

En este trabajo se compara la resistencia frente a la corrosión marina de diversas pinturas antes y después de ser modificadas por adición de un polímero conductor. Las propiedades físicas de las pinturas se caracterizaron mediante espectroscopia IR, análisis térmico y ensayos mecánicos. Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo por inmersión de sustrato metálico en una disolución de NaCl 3.5%. La degradación superficial de los recubrimientos se analizó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran que la adición de una baja concentración de polímero conductor mejora de manera notable las capacidades anticorrosivas de la pintura compuesta por resinas epóxicas.

*Palabras clave:* polímero conductor, pinturas anticorrosivas, corrosión marina, estudios de degradación, resina epóxica.

#### Abstract

This work compares the resistance against marine corrosion of several paints before and after being modified by adding a conducting polymer. The physical properties of the paints were characterized by infrared spectroscopy, thermal analyses and mechanical assays. Corrosion experiments were carried out by immersion of metallic substrates in a 3.5% NaCl solution. The effects of the degradation on the coating surfaces were analyzed using both optical microscopy and scanning electron microscopy. An important improvement in the protection was found after adding a small amount of conducting polymer to the epoxy resin paint.

*Key words:* conducting polymer, anticorrosive paints, marine corrosion, degradation study, epoxy resin.

#### Introducción

Los iones cloruro procedentes del agua de mar o de disoluciones salinas aceleran el proceso de corrosión del acero incluso cuando a éste se ha aplicado un recubrimiento en forma de pintura. Estudios previos han demostrado que la adición de polianilina, un polímero conductor relativamente común, a estos recubrimientos orgánicos puede disminuir la corrosión (Mengoli *et al.* 1981, DeBerry 1985, Wessling 1994). En este contexto, recientemente se ha analizado la corrosión del acero protegido por recubrimientos orgánicos en ambientes urbanos y marinos (Iribarren *et al.* 2004, 2005). Los resultados indican que el grado de corrosión es extremadamente sensible a la presencia de polianilina, incluso cuando ésta se añade en muy pequeñas proporciones (0.2 w/w). Aunque los recubrimientos modificados con polianilina se han empleado con éxito para mejorar la protección anticorrosiva, resultaría de mucho interés tener información acerca del efecto producido por la adición de otros polímeros conductores a los recubrimientos, especialmente si se trata de materiales que sean menos contaminantes que la polianilina.

#### Introduction

Chloride ions from either seawater or saline solutions accelerate the corrosion of steel, even when it has been protected with an organic coating like paint. Previous studies have shown that the addition of polyaniline, a frequently used conducting polymer, to this organic coating could reduce the degree of corrosion (Mengoli *et al.* 1981, DeBerry 1985, Wessling 1994). In this context, our research group recently analyzed the corrosion of steel protected by organic coatings in both urban and marine environments (Iribarren *et al.* 2004, 2005). Results indicated that the degree of corrosion is significantly altered by the presence of polyaniline, even when it is added in a very small amount (0.2% w/w). Although coatings modified by the addition of polyaniline have been successfully used to improve the resistance against corrosion, it would be desirable to obtain information about the effects induced by the addition of other conducting polymers to the coating, especially if those are less contaminating materials.

In this work we performed accelerated laboratory experiments to compare the resistance against marine corrosion of

En esta trabajo se realizaron ensayos acelerados de laboratorio para comparar la resistencia a la corrosión marina de diferentes tipos de pintura modificadas con un derivado del politiofeno. Las pinturas seleccionadas son utilizadas en la industria naval como imprimaciones o esmaltes para la superficie del acero. El objetivo principal de este trabajo fue establecer nuevos estándares para la investigación y desarrollo de pinturas industriales centradas en la adición de un polímero conductor que conlleve a una mejora de las propiedades anticorrosivas de la pintura, asegurando un buen rendimiento y manteniendo sus propiedades térmicas y mecánicas.

## Materiales y métodos

Se estudiaron tres pinturas de imprimación y un esmalte, todos ellos comerciales, como materiales para recubrimientos. Sus datos técnicos se muestran en la tabla 1. A estos materiales se agregó el polímero conductor poli(3-deciltiofeno) regioregular, suministrado por Sigma-Aldrich Co. Como sustrato metálico para los ensayos de corrosión se empleó chapa de acero con bajo contenido en carbono (St F111). La composición de este acero es: C < 0.08%, Mn = 0.25%, Si = 0.01%, P = 0.014% y Al = 0.014%, con una densidad de  $7.86 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . Las probetas de ensayo fueron piezas rectangulares de  $40 \times 48 \times 1 \text{ mm}^3$  de espesor. Antes de la aplicación del recubrimiento, dichas probetas fueron desengrasadas con acetona y almacenadas en atmósfera inerte hasta su uso.

El recubrimiento de las probetas metálicas se realizó por inmersión. Con este procedimiento y tras realizar la operación dos veces, respetando el tiempo de secado recomendado por el fabricante, se obtuvo un espesor del recubrimiento entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , el cual fue determinado mediante un medidor de espesores de capa modelo Uno-Check Fe.

## Caracterización

Los análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) se realizaron con un espectrofotómetro Bomem Michelson MB100, con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  en el modo de absorbancia. Este equipo lleva incorporado un accesorio con control térmico y un cristal de diamante (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Specac-TeknkKroma) para realizar espectros de IR por reflexión.

Para los análisis térmicos se usó una termobalanza Perkin-Elmer TGA-6 en atmósfera de nitrógeno, con incrementos de temperatura de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  y temperaturas de  $30^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ .

Las propiedades mecánicas se evaluaron mediante una máquina de ensayos a tracción Zwick Z2.5/TN1S. Las probetas ensayadas fueron de tipo rectangular, con 30 mm de largo, 3 mm de ancho y un espesor variable entre 200 y 300  $\mu\text{m}$ . Dichas probetas se obtuvieron a partir de la formación de películas de pintura por evaporación del disolvente. Los ensayos de deformación se llevaron a cabo a una velocidad de  $10 \text{ mm min}^{-1}$ , determinándose para cada tipo de pintura el módulo de Young y la tensión y deformación a la rotura.

different paints modified with a polythiophene derivative. Naval companies frequently use the paints selected as primers or varnishes for steel surfaces. Our main goal is to provide new standards for the research and development of commercial paints based on the addition of conducting polymers able to improve the anticorrosive properties of the coatings but without altering their thermal and mechanical properties.

## Material and methods

Technical information of the four commercial coatings (three primers and one varnish) studied in this work is displayed in table 1. The conducting polymer used was poly(3-decylthiophene-2,5-diyl) regioregular, which was purchased from Sigma-Aldrich Co. A naval steel (St F111) was employed as metallic substratum for the corrosion experiments. This steel has a density of  $7.86 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  and its elemental composition is: C < 0.08%, Mn = 0.25%, Si = 0.01%, P = 0.014% and Al = 0.014%. Rectangular pieces of  $40 \times 48 \times 1 \text{ mm}^3$ , were used for the corrosion trials. These pieces were degreased with acetone and stored in a dry atmosphere before being used. The paints were applied by immersion of the metallic pieces. This procedure yielded samples with a film thickness of around 100–200  $\mu\text{m}$  after two coats, which was determined using a thickness measurement machine, model Uno-Check Fe.

## Characterization

A Bomem Michelson MB100 spectrophotometer, with a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$  in the absorbance mode, was employed for the infrared (IR) analyses. This device is equipped with an attenuated total reflection accessory with thermal control and a diamond crystal (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Specac-Teknokroma).

Thermogravimetric analyses were carried out using a Perkin-Elmer TGA-6 thermobalance in nitrogen atmosphere at a heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , within the temperature range of 30–600°C.

Mechanical properties were evaluated with a Zwick Z2.5/TN1S testing machine. Regular plate samples with a length of 30 mm, width of 3 mm, and thickness ranging from 200 to 300  $\mu\text{m}$  were taken from the films and used in stress-strain experiments. Films to prepare these samples were obtained by evaporation of the volatile organic solvent of the paint formulation at room temperature. The deformation rate was  $10 \text{ mm min}^{-1}$ . The mechanical parameters determined for the coatings were Young's modulus, tensile strength and elongation at break.

The coating surfaces were observed under an Olympus BX-5 light polarizing microscope, operating in reflection mode coupled with an Olympus C3030Z digital camera, and a scanning electron microscope JSM-6400 JEOL. The polymer film was coated with gold using a Balzers SCD-004 Sputter Coater for the scanning electron microscopy analysis. Samples were examined before and after the degradation produced by the accelerated experiments.

**Tabla 1.** Características técnicas de las pinturas comerciales ensayadas.  
**Table 1.** Technical characteristics of the commercial paints used in this work.

Paint	Description	Recommended use	Product information
P1	Epoxy-polyamide primer	Marine protection and sealer	<i>Color:</i> yellowish gray <i>Solids content:</i> 46 ± 1% <i>Film thickness:</i> 75–125 µm <i>Theoretical coverage:</i> 4.6 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> <i>Application method:</i> airless spray
P2	Amine-epoxy primer	Protection of cargo tanks of bulk and oil carriers, storage tanks and underwater structures	<i>Color:</i> green <i>Solids content:</i> 84% <i>Film thickness:</i> 150–200 µm <i>Theoretical coverage:</i> 5.6–4.2 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> <i>Application method:</i> airless spray
P3	Alkyl primer modified with zinc phosphate	Maintenance of above-water areas	<i>Color:</i> red <i>Solids content:</i> 41 ± 2% (ISO3233:1998) <i>Film thickness:</i> 75 µm <i>Theoretical coverage:</i> 5.47 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> <i>Application method:</i> airless spray
P4	Non-zinc epoxy primer	Protection of blast-cleaned plates. Especially recommended for steel plates subject to prolonged weathering	<i>Color:</i> reddish brown <i>Solids content:</i> 35% <i>Film thickness:</i> 22 µm <i>Theoretical coverage:</i> 15.9 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> <i>Application method:</i> airless spray

El estado de la superficie del recubrimiento se observó mediante un microscopio óptico de polarización Olympus BX-5, que opera en modo de reflexión y que está conectado a una cámara digital, y con un microscopio electrónico de barrido JSM-6400 JEOL. La película del polímero se recubrió con oro utilizando un evaporador Balzers SCD-004 Sputter Coater para su posterior análisis en el microscopio electrónico de barrido. Las superficies se examinaron antes y después de la degradación producida en los ensayos acelerados.

#### *Ensayos de corrosión*

Todas las probetas se sometieron a ensayos acelerados de corrosión en una disolución acuosa de NaCl al 3.5% y pH = 6.6, mediante un robot de ensayos acelerados. Cada ciclo de ensayo tiene una hora de duración, en el cual se realizan cuatro operaciones: inmersión (15 min), escurrido (30 min), secado (5 min) y enfriado (10 min). Estos ciclos pretenden simular, de forma acelerada, situaciones diversas en un ambiente marino donde las estructuras pueden estar sujetas a las acciones de las mareas, aerosol marino, salpicaduras de agua de mar, etc. La duración total del ensayo fue de 720 h, con observaciones del estado de las probetas cada 72 h. La evolución de la degradación del recubrimiento se siguió mediante técnicas de espectroscopia IR y de microscopía.

#### *Corrosion analyses*

The corrosion experiments were performed using instrumentation that allows program controlled cycles for immersion of metallic pieces in an aqueous solution of 3.5% NaCl and pH = 6.6. One cycle lasts one hour and comprises four steps: immersion (15 min), wring out (30 min), drying (5 min) and cooling (10 min). The aim of these cycles is to mimic the conditions of the marine environment accelerating them. The samples were tested in the solution medium during 720 h, with observations at intervals of 72 h. The evolution of the paint degradation was followed by IR spectroscopy and microscopy.

## **Results and discussion**

#### *Characterization by IR spectroscopy*

The characteristic groups of the resins most widely used in paint formulations are reflected in the IR spectra of these materials. The main IR absorption bands are described in table 2. Paint P3, an alkyl-acrylic resin modified with zinc phosphate as anticorrosive pigment, is the only single-component primer studied in this work. The other three primers (P1, P2 and P3) are two-component epoxy resins.

Although the interpretation of the spectrum provided by the polymeric resins contained in a paint formulation is usually a

**Resultados y discusión**

*Caracterización por espectroscopia IR*

Los principales grupos químicos característicos de las resinas empleadas en la formulación de las pinturas se reflejan en los espectros IR de esos materiales. Las bandas principales de absorción se describen en la tabla 2. La pintura P3, una resina alquídica-acrídica modificada con fosfato de zinc como pigmento anticorrosivo, es la única pintura de imprimación de un solo componente que se utilizó en este trabajo; las otras tres pinturas, P1, P2 y P4, son resinas epóxicas de dos componentes.

Aunque la interpretación del espectro proporcionado por las resinas poliméricas contenidas en la formulación de las pinturas es difícil debido a la presencia de bandas pertenecientes a pigmentos y/o aditivos, la espectroscopia IR permite determinar aproximadamente la composición del polímero (Haslam y Willis 1967). La figura 1 muestra las bandas de IR de la pintura P3. En este caso, el grupo fosfato se detecta en distintas bandas alrededor de 1045–980  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración P-O, lo que nos permite identificar el componente anticorrosivo inorgánico añadido a la preparación de la pintura. Asimismo, el espectro contiene las siguientes bandas características: 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  vibración OH; 2800–2900  $\text{cm}^{-1}$

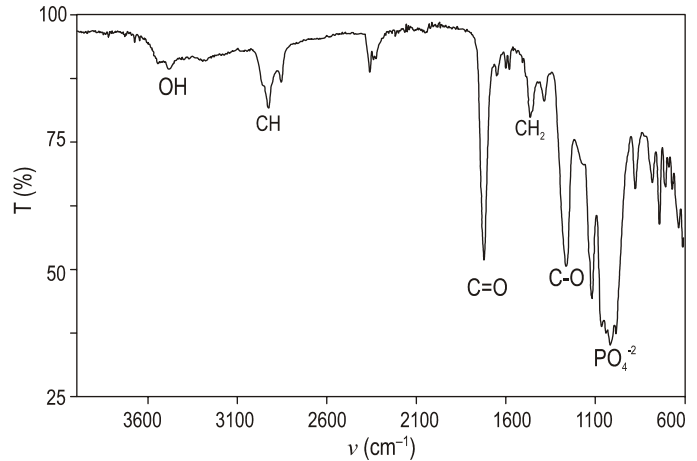


Figura 1. Espectro de absorción por infrarrojos de la pintura P3  
Figure 1. Infrared absorption spectra of the paint P3.

difficult task due to the appearance of bands belonging to pigments and/or additives, IR spectroscopy allows an approximate determination of the polymer composition (Haslam and Willis 1967). Figure 1 shows the IR bands of P3. In this case, the phosphate group was detected in several strong bands around 1045–980  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the P-O stretching, which allows identifying the inorganic anticorrosive component

Tabla 2. Bandas de absorción del espectro de infrarrojo para las películas de las pinturas ensayadas.  
Table 2. Absorption bands in the infrared spectra for the paint films studied.

Commercial paint	Composition	Absorption bands ( $\text{cm}^{-1}$ )	
P1	Amine-epoxy resin	3200	N-H
		2935, 2908, 2843	C-H
		1506, 1598	ArC-C
		1010, 1232	C-O-C (ether)
		800	ArC-H (aromatic)
P2	Amine-epoxy resin	3257	N-H
		2935, 2904, 2847	C-H
		1599, 1506	ArC-C
		1444	CH <sub>2</sub>
		1065, 1018, 1230	C-O-C (ether)
		889, 802, 775, 771	ArC-H (aromatic)
P3	Alkyl-acrylic resin	3464	O-H
		2945, 2918, 2849	C-H
		1718	C=O (ester)
		1254, 1115	C-O (ester)
		1045–980	P-O (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
P4	Amine-epoxy resin	3259	N-H
		2920, 2850	C-H
		1510, 1637	ArC-C
		1452	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
		1011, 1230	C-O-C (ether)
		1180	R-CH-O-CH-R
		949, 876, 829, 692	ArC-H (aromatic)

vibración CH; y  $1718\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  vibración C=O y C-O del éster, respectivamente.

Todas las resinas epóxicas muestran bandas de absorción similares en el espectro IR. Este tipo de resinas contiene uno o más grupos epoxi terminales en sus moléculas, las cuales se identifican en la banda de absorción principal a  $917\text{ cm}^{-1}$ . La interpretación del espectro nos permite comprobar que el recubrimiento de la pintura está completamente curado. De esta manera, la absorción del grupo terminal epoxi a  $917\text{ cm}^{-1}$  desaparece. Las bandas fuertes en la región entre  $1010$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$  fueron identificadas como ArC-O-C-alkyl (grupo éter) de bisfenol A, un polímero termoplástico típico en resinas epóxicas y que ha sido caracterizado extensamente en trabajos previos (Iribarren *et al.* 1989). Además, la presencia de grupos aromáticos ha sido determinada a través de las bandas de vibración características, en la región entre  $1510$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

### Estabilidad térmica

Las termogravimetrías de los recubrimientos estudiados se muestran en la figura 2. En ellas se observa un suave descenso alrededor de los  $100^\circ\text{C}$  justo en el inicio del estudio dinámico termogravimétrico. Esta pérdida de peso es debida a la evaporación de pequeñas moléculas orgánicas de la matriz polimérica, como por ejemplo, moléculas de disolvente. La estabilidad térmica de estos materiales queda demostrada por la elevada temperatura requerida para la descomposición, la cual empieza a unos  $350^\circ\text{C}$  aproximadamente. Las curvas de las pinturas P1 (curva *a*) y P4 (curva *c*) muestran dos etapas de descomposición. La primera se produce a  $300^\circ\text{C}$  y la segunda se produce alrededor de  $400^\circ\text{C}$ . Este comportamiento podría ser atribuido a diferencias de tamaño en las cadenas del polímero. Así, las cadenas cortas (fracciones de bajo peso molecular) son las responsables del primer declive mientras que las cadenas largas (fracciones de alto peso molecular) son las responsables del segundo.

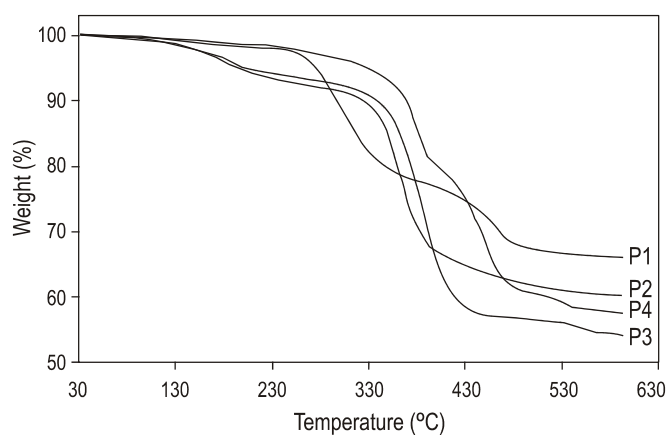


Figura 2. Curvas de termogravimetría de los recubrimientos estudiados (incrementos de temperatura  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) P1, P2, P3 y P4.

Figure 2. Thermogravimetric curves of the coatings (scan rate  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) P1, P2, P3 and P4 studied.

added to this paint preparation. On the other hand, the spectrum contained the following characteristic bands:  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  OH stretching;  $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  CH stretching; and  $1718\text{ cm}^{-1}$ ; and  $1100\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  C=O and C-O stretchings of ester, respectively.

All epoxy resins show similar absorption bands in the IR spectrum. This type of resin contains one or more terminal epoxy groups in their molecules, which are identified by the principal absorption band at  $917\text{ cm}^{-1}$ . The interpretation of the spectrum allows us to verify that the coatings are completely cured. Thus, the absorption of the terminal epoxy group at  $917\text{ cm}^{-1}$  disappears. The strong bands in the region comprised between  $1010$  and  $1230\text{ cm}^{-1}$  were identified as ArC-O-C-alkyl (ether group) of bisphenol A, a thermoplastic polymer typically found in epoxy resins and extensively studied in previous works (Iribarren *et al.* 1989). Additionally, aromatic groups were detected through characteristic stretching absorption bands at around  $1510$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

### Thermal stability

The thermograms of the coatings studied in this work are displayed in figure 2. A smooth fall around  $100^\circ\text{C}$  is observed at the beginning of the dynamic thermogravimetric analysis. This weight loss is due to the evaporation of small organic molecules from the polymeric matrix, such as solvent molecules. The thermal stability of these materials is evidenced by the high temperatures required for decomposition, which start at about  $350^\circ\text{C}$ . The curves of paints P1 (curve *a*) and P4 (curve *c*) show two decomposition steps. The former starts at  $300^\circ\text{C}$ , while the second occurs at around  $400^\circ\text{C}$ . This behavior could be attributed to differences in the size of the polymer chains. Thus, short chains (low molecular weight fractions) provide the first downward slope and large chains (high molecular weight fractions) are responsible for the second.

The thermogravimetric analysis reflected the high percentage of inorganic compounds contained in the coatings. The experimentally determined percentages in weight were 66%, 60%, 54% and 57% for P1, P2, P3 and P4, respectively.

### Mechanical behavior

Both the plastic and elastic regions of the polymeric resins were identified through stress-strain experiments using a constant deformation rate (fig. 3). The behavior of the films provided by P2 was comparable to that presented by high-density polyethylene; however, its toughness was lower than that of the other resins studied: the elongation at break of the P2 films was 60%, while the toughest P4 film presented 241% of elongation. The high tensile strength and the elastic modulus of P1 were remarkably high, 46 and 1531 MPa, respectively. The excellent mechanical properties of P1 resembled those of polypropylene, whose tensile strength and elastic modulus range from 31 to 41 MPa and from 1170 to 1720 MPa, respectively.

El análisis termogravimétrico refleja un alto porcentaje de compuestos inorgánicos en todos los recubrimientos estudiados. Los valores experimentales del porcentaje en peso son de 66%, 60%, 54% y 57% para las pinturas P1, P2, P3 y P4, respectivamente.

#### Comportamiento mecánico

Tanto la zona plástica como la elástica de las resinas poliméricas se han identificado mediante ensayos de tracción con velocidad de deformación constante (fig. 3). El comportamiento de las películas ensayadas correspondientes a la pintura P2 es comparable al que presenta el polietileno de alta densidad. Sin embargo, su resistencia es menor que la de otras resinas estudiadas: la elongación a la rotura de las películas de la pintura P2 es de un 69%, mientras que la película más resistente es la correspondiente a la pintura P4 que da una elongación de 241%. La tensión de rotura y el módulo elástico de P1 son considerablemente elevados (46 MPa y 1531 MPa, respectivamente). Las excelentes propiedades mecánicas de la pintura P1 se asemejan a las del polipropileno, cuyos valores de tensión de rotura y del módulo elástico van de 31 a 41 MPa y de 1170 a 1720 MPa, respectivamente.

Es razonable suponer que cuanto más flexible es la cadena principal del polímero, menor es el valor de tensión a la rotura. En este caso, la resina alquídica-acrílica P3, que presenta el menor valor de tensión a la rotura (7 MPa) es más flexible que las resinas de tipo epóxico. De forma parecida, P4 presenta el valor más bajo de tensión y la curva plástica mayor. Los recubrimientos epóxicos de dos componentes mostraron mejor comportamiento mecánico que los sistemas alquídica-acrílica. A pesar de ello, P3 y P4 tienen módulos elásticos demasiado bajos para poder ser empleados como recubrimientos termoestables.

#### Comportamiento de las pinturas sin adición de polímero conductor para la prevención de la corrosión

La mejor protección fue proporcionada por la resina P2, no detectándose ninguna señal de degradación después de 720 h de ensayo. Por el contrario, las probetas con recubrimiento P1 empezaron a corroerse transcurridas solamente 72 h. Los datos de espectroscopia IR nos muestran la evolución de la degradación del recubrimiento P1 (fig. 4). Después de 720 h de ensayo con la disolución de NaCl la banda de absorción C-H disminuye y aparecen cambios notables en la región de absorción ArC-C (curva c), lo cual está relacionado con reacciones de rotura de las cadenas de polímero. Los grupos éter también se vieron afectados por las reacciones de oxidación. Además, la degradación de la resina influyó directamente en las propiedades mecánicas del recubrimiento. En consecuencia, tras el ensayo de corrosión solamente se pudo recuperar la resina en forma de pequeños fragmentos.

Tras el ensayo en el medio salino, las pinturas P3 y P4 mostraron ampollas en la superficie. Probablemente, la difusión del

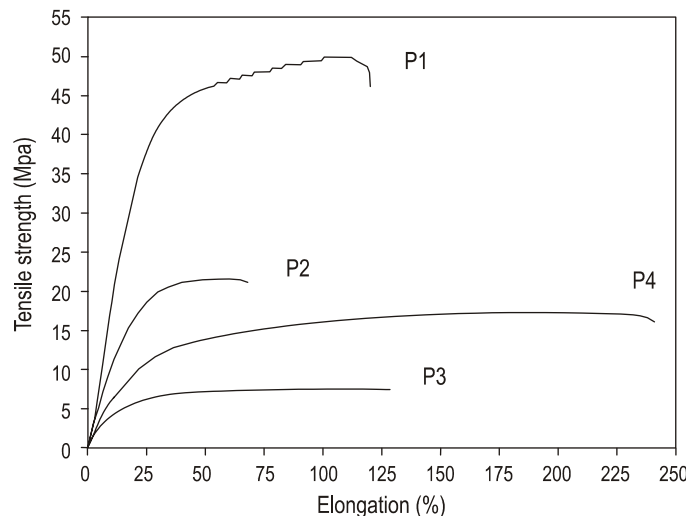


Figura 3. Curvas de tensión-deformación de las películas de pintura  
Figure 3. Tensile stress-strain curves for the coating films.

It may be reasonably assumed that the more flexible the polymer backbone, the smaller the tensile strength. In this case, the alkyl-acrylic resin P3, which presented the lowest tensile value at break (7 MPa), was more flexible than the epoxy resins. Similarly, P4 presented the lowest tensile strength and the largest plastic curve. Two-component epoxy coatings showed better mechanical behavior than the alkyl-acrylic systems. In spite of this, the elastic moduli of P3 and P4 were too low to be usable as thermostable coatings.

#### Behavior of the paints without conducting polymer for corrosion prevention

The best protection was provided by P2, no signal of degradation being detected after 720 h. Conversely, the pieces painted with P1 started to corrode after only 72 h. The IR spectroscopic data showed the degradation evolution of the P1 film (fig. 4). After 720 h in NaCl solution, the C-H absorption band decreased and considerable changes appeared in the ArC-C absorption region (curve c), which should be attributed to chain-breaking reactions of the polymeric resin. Ether groups also seemed to be affected by oxidation reactions. Furthermore, the resin degradation had repercussions on the mechanical properties of the coating. Accordingly, after the corrosion assays, the film was recovered as small powder fragments.

Films from P3 and P4 presented blisters on the surface after the corrosion assay in the saline medium. Probably, the diffusion of oxygen and chloride through the resin was faster than its degradation, this explanation being supported by the absence of changes in the polymer IR analyses.

#### Influence of the addition of conducting polymer for corrosion prevention

The IR absorption spectra of the P1 paint with poly(3-decylthiophene) obtained after 720 h of exposure to saline

oxígeno y los iones cloruro a través de la superficie porosa es más rápida que la degradación del recubrimiento, ya que en el espectro de IR no se observan cambios en las bandas de absorción.

#### *Influencia de la adición de polímeros conductores para la prevención de la corrosión*

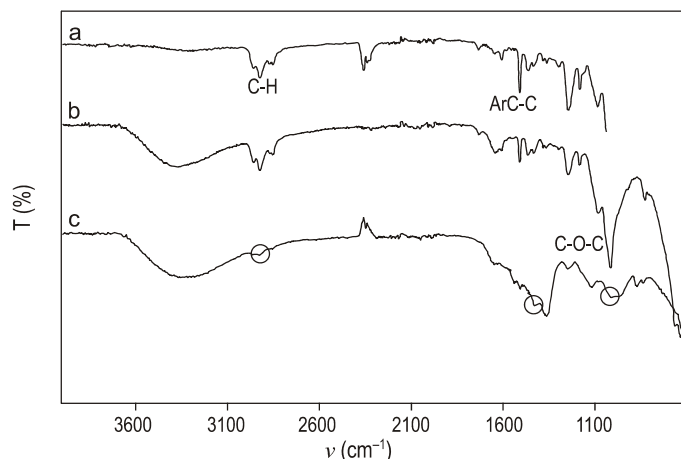
Los espectros de absorción de IR de la pintura P1 con poli(3-deciltiofeno), obtenidos después de 720 h de ensayo en la disolución salina (fig. 4), son prácticamente idénticos a los de la muestra inicial. Esto indica que el polímero conductor potencia el efecto protector de la resina, incluso a muy bajas concentraciones. Los cambios observados en los rangos de frecuencia comprendidos entre 3000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  son probablemente debidos a interacciones de enlace del hidrógeno entre los grupos O-H del agua. La adición del polímero conductor a la pintura P3 dio lugar a resultados peores en la protección del acero. El metal fue atacado en pocos días y la superficie del recubrimiento presentaba agrietamiento.

La pintura P1 fue la que mejor respondió a la adición de polímero conductor. Por lo tanto, nos centraremos en el análisis de los resultados obtenidos para este recubrimiento. La figura 5 muestra las fotografías de las películas de P1 antes y después del ensayo en NaCl 3.5%. La superficie regular de las muestras iniciales (fig. 5a) cambió hacia una textura superficial rugosa (fig. 5b) como consecuencia de la aparición de óxidos. Este último punto se corroboró mediante análisis cuantitativos que revelaron la aparición de altas concentraciones de hierro y oxígeno. Sin embargo, el análisis del mismo recubrimiento con adición de poli(3-deciltiofeno) muestra que la superficie lisa inicial se mantiene casi intacta (fig. 5c). La cantidad de partículas de óxido detectadas en la superficie era notablemente menor que en el recubrimiento sin polímero conductor. De hecho, la adición de dicho polímero a la formulación de la pintura P1 mejora el grado de protección. El polímero conductor, a pesar de su baja concentración, cambia el color amarillento gris de la pintura a color violeta, pero no afecta las propiedades mecánicas o la estabilidad térmica del material.

En conclusión, todos los recubrimientos estudiados presentaron una adherencia excelente al sustrato. Los ensayos de corrosión, los cuales se realizaron usando probetas metálicas pintadas, mostraron la existencia de una capa de óxido en el sustrato con la pintura P1 en 72 h. Sin embargo, la adición de poli(3-deciltiofeno) mejoró notablemente la protección impartida por esta pintura, lo cual indica que este polímero conductor es potencialmente interesante como aditivo anticorrosivo en la formulación de pinturas.

#### **Agradecimientos**

Este trabajo ha sido posible gracias a la contribución de los fondos del MCYT y FEDER mediante la subvención MAT2003-00251. COC agradece la concesión de una beca predoctoral a la Generalitat de Catalunya (DURSI).



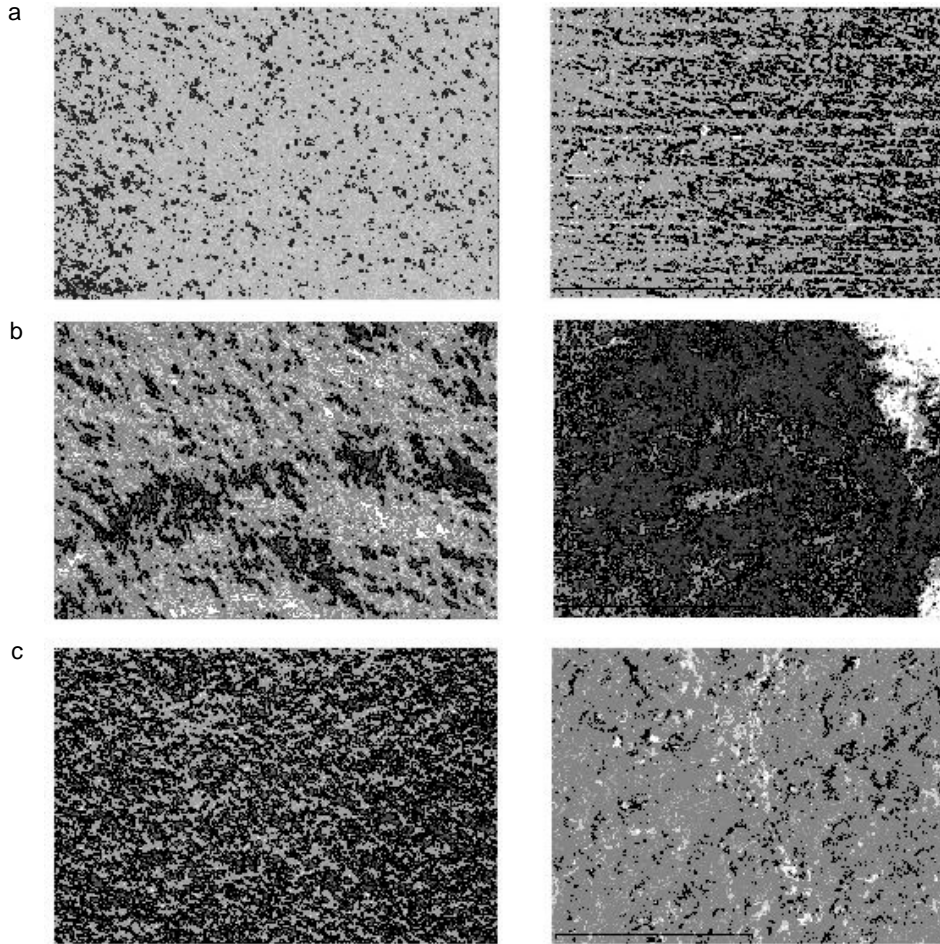
**Figura 4.** Espectro IR de la pintura P1: (a) recubrimiento comercial sin ser sometido a medio agresivo, (b) y (c) recubrimiento con y sin polímero conductor, respectivamente, tras 720 horas de ensayo en una disolución al 3.5 % de NaCl. Las bandas de absorción marcadas en (c) indican la degradación de la resina.

**Figure 4.** IR spectra of the P1 coating: a) initial sample; b) and c) films with and without conducting polymer, respectively, alter 720 hours of exposure in 3.5% NaCl solution. In c) the marked absorption bands shows the degradation of the polymeric resin.

solution (fig. 4) were practically identical to those of the initial samples. This feature suggests that the conducting polymer promotes the protecting role of this resin, even when very small concentrations are used. Changes observed in the 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$  frequency range are probably due to hydrogen bonding interactions between the O-H groups of water. The addition of the conducting polymer to P3 produced worse results for the steel's protection. The metal was attacked in a few days and the polymer film presented crevices.

The best protection after adding the conducting polymer was provided by P1, so we will concentrate the description of the experimental results on this coating. Figure 5 shows photographs of the P1 films after and before the corrosion assays in 3.5% NaCl. The regular surface of the initial samples (fig. 5a) changed to a rough superficial texture (fig. 5b), which was produced by the appearance of oxides. The latter was corroborated by quantitative analyses that revealed the apparition of a high concentration of iron and oxygen; however, analysis of the material with poly(3-decylthiophene) revealed that the initial smooth surface was almost intact (fig. 5c). The amount of oxide particles detected on the surface was considerably lower than that found for the film without conducting polymer. In fact, the addition of that polymer to the P1 formulation improved the degree of protection imparted by the films. The conducting polymer changed the yellowish gray color of the paint to violet, despite its low concentration, but did not affect the mechanical properties or the thermal stability of the material.

Summarizing, all the paints assayed showed an excellent adherence to the steel substrate. Corrosion assays, which were carried out using painted steel pieces, showed an oxide



**Figura 5.** (a) Superficie del recubrimiento P1 antes del ensayo; (b) Superficie del recubrimiento P1 tras el ensayo, sin adición del polímero conductor; y (c) Superficie del recubrimiento P1 tras el ensayo, con adición del polímero conductor. A la izquierda microfotografías obtenidas por microscopía óptica 20x. A la derecha microfotografías obtenidas por microscopía electrónica.  
**Figure 5.** (a) Surface of the coating P1 before the corrosion experiments; (b) surface of the coating P1 without conducting polymer after the corrosion experiments; and (c) surface of the P1 coating modified by the addition of conducting polymer after the corrosion experiments. On the left photographs obtained by optical microscopy 20x. On the right electron scanning micrographs.

## Referencias

- DeBerry DW. 1985. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with an electroactive coating. *J. Electrochem. Soc.* 132: 1022–1026.
- Haslam J, Willis HA. 1967. *Identification and Analysis of Plastics*. 2nd ed. Iliffe Books, London, 35 pp.
- Iribarren JI, Iriarte M, Uriarte C, Iruin JJ. 1989. Phenoxo resin: Characterization, solution properties, and inverse-gas chromatography investigation of its potential miscibility with other polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 37: 3459–3470.
- Iribarren JI, Liesa F, Cadena F, Bilurbina L. 2004. Urban and marine corrosion. *Mater. Corr.* 55: 689–694.
- Iribarren JI, Cadena F, Liesa F. 2005. Corrosion protection of carbon steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer. *Prog. Org. Coat.* 52: 151–160.
- Mengoli G, Munari MT, Bianco P, Musiani MM. 1981. Anodic synthesis of polyaniline coatings onto Fe sheets. *J. Appl. Polym. Sci.* 26: 4247–4257.

layer on the P1-covered substrate after 72 h; however, the addition of poly(3-decylthiophene) significantly improved the protection provided by this paint, indicating the potential use of this conducting polymer as anticorrosive additive for paint formulations.

## Acknowledgements

This work was supported by MCYT and FEDER funds through grant MAT2003-00251. The second author acknowledges the fellowship given by the Generalitat de Catalunya (DURSI).

Wessling B. 1994. Passivation of metals by coating with polyaniline-corrrosion potential shift and morphological changes. *Adv. Mater.* 6: 226–228.

*Recibido en marzo de 2005;  
 aceptado en diciembre de 2005.*