

Propiedades Anticorrosivas de un recubrimiento nanocompuesto de epóxica/amina/nanoarcillas

Erick Aguilar Jarrín¹, Andrés F. Rigail-Cedeño²

¹Ing. Mecánico, ²MSc (Polymer Science) Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Km. 30.5 Vía Perimetral, Guayaquil, Ecuador
epaguila@espol.edu.ec, arigail@espol.edu.ec

Resumen

Los recubrimientos epóxicos han sido probados extensivamente en ambientes anticorrosivos marinos e industriales. Mejores propiedades de barrera de un recubrimiento permitirá un mejoramiento de las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento. En esta investigación, una formulación de pinturas epóxica fue curada con dos diferentes aminas: poliamidas y polieterdiaminas normalmente usadas en la industria de recubrimientos y compuestos. Se probaron los efectos de nanoarcillas u organoarcillas añadiendo un 5% de dos tipos de organoarcillas modificadas con sales de alkylamonium a los dos sistemas epóxicos/aminas. Los sistemas epóxicos/poliamidas que contenían organoarcillas mejoraron su resistencia a la corrosión hasta 50%, transmisión de vapor de agua (WVTR) hasta un 35% y absorción de agua hasta un 30% comparado con el sistema epóxico convencional. En los sistemas epóxicos/polieterdiaminas los resultados fueron variables. No hubo una relación directa entre las propiedades mecánicas, WVTR, absorción de agua y resistencia a la corrosión de las pinturas epóxicas. Los sistemas epóxico/poliamida mostraron mejor rendimiento que los sistemas epóxico/polieterdiamina.

Palabra claves: Nanocompuesto, epóxico, arcilla, corrosión, propiedades

Abstract

Epoxy coatings have been widely used as corrosion protection for aggressive and marine environment. The improvement in the barrier properties will increase the corrosion resistance of any anti-corrosion coating. In this research, commercial formulation epoxy paint was cured with two different amines: polyamides and polyetherdiamines normally used in the composite and coatings industry. We proved the effects of nanoclays or organoclay adding 5% of organoclay treated with two quaternary alkylamonium salts in both epoxy/amines systems. The organoclays have two different polarities. The effectiveness of the clay was influenced for the types of curing agent. Corrosion resistance, water vapor transmission rate (WVTR) and water absorption of epoxy/polyamide system were improved 50%, 35% and 30%, respectively. The results were variable in the epoxy/polyetherdiamine. There was no straight relationship between mechanical properties, WVTR, water absorption and corrosion resistance of the epoxy paint to infer any performance conclusion. However, the epoxy/polyamide system had better performance than epoxy/polyetherdiamine

Key words: Nanocomposite, epoxy, clay, corrosion, properties

1. Introducción

La demanda tecnológica en los últimos años para desarrollar nuevas aplicaciones y mejorar el desempeño de los polímeros ha conducido el progreso de las investigaciones de los nanocompuestos. Este crecimiento en el desarrollo se debe a su potencial de bajos costos tanto en la materia prima como el procesamiento del nanocompuesto. Los nanocompuestos de polímeros contienen pequeñas láminas de materiales de silicato dispersos en matriz polimérica. Estos silicatos contienen cientos de láminas de espesor y longitudes nanométricas. Dependiendo del grado de dispersión

en los polímeros, el tipo de polímero y organoarcilla; las propiedades mecánicas, estabilidad dimensional, estabilidad térmica, resistencia al fuego, propiedades de barrera y ópticas son mejoradas^{1,2,3}. En el caso de los polímeros termoestables o termofijos, las resinas epóxicas han sido extensivamente utilizadas en recubrimientos protectores, aplicaciones eléctricas, adhesivos, refuerzo y otras aplicaciones⁴. Las resinas epóxicas es la resina termoestable más utilizada debido a su excelente adherencia, buenas propiedades mecánicas, eléctricas, resistencia química y resistencia al calor⁵. Esto ha motivado que el desarrollo de nanocompuestos de epóxicas y

silicatos, como las arcillas, haya tenido mucha atención para investigadores en los últimos años.

Giannelis y otros⁶ han estudiado el comportamiento de las organoarcillas con resinas epóxicas. Un incremento de la viscosidad fue atribuida al efecto “casa de cartas”, refiriéndose a muchas cartas o laminas plegadas las cuales disminuyen la viscosidad durante su desplegamiento. Pinnavaia y otros^{7,8} intercalaron ácido aminocarbolxílicos, aminas y resinas epóxicas. La interfase entre las resinas epóxicas y las organoarcillas también han sido estudiadas. El TEM reveló la existencia de una estructura intercalada y su grado dependió de tipo de amina. La mayoría de estudios han estado orientados para aplicaciones estructurales. Las principales técnicas de preparación de los nanocompuestos son: mezclado directo^{9,10}, mezclado por solución^{11,12} o polimerización¹³. Es decir las organoarcillas han sido mezcladas con las resinas o con las aminas. Una alta capacidad de intercambio cationico (CEC) dificulta o disminuye la exfoliación en un nanocompuesto¹⁴. Diferentes sistemas epóxicos/aminas produjeron diferentes grados de exfoliación, variabilidad en el Tg y propiedades mecánicas¹⁵. Diferentes iones de ammonium influyeron en el espaciamento entre las láminas de silicatos facilitando la intercalación de los polímeros¹⁶. Es decir, dependiendo del procesamiento, las características de las epóxicas o aminas, y su tratamiento surfactante se han producido resultados diferentes.

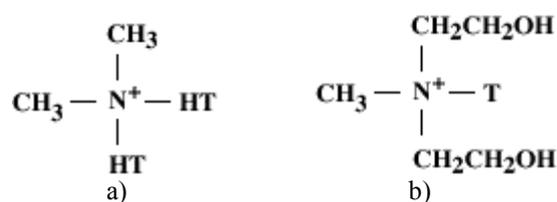
Las resinas epóxicas han sido principalmente utilizadas en recubrimientos protectores^{5,17}. Aunque los sistemas epóxicos/aminas/arcilla han sido estudiados ampliamente, existen pocos estudios de estos sistemas para aplicaciones, tales como recubrimiento protector para ambientes agresivos o marinos. En esta investigación se estudia la resistencia a la corrosión, flexibilidad del film, WVTR y absorción del agua de un film de sistema epóxico con óxido de hierro curado con una poliamida y polieterdiamina comerciales en presencia de dos tipos de organoarcillas. El estudio revela el gran potencial en el uso de nanocompuestos en recubrimientos protectores basados en resinas epóxicas para ambientes industriales y marinos.

2. Procedimiento experimental

Materiales

La pintura comercial usada fue una resina epóxica tipo DGEBA, Kukdo YD-127, M.W=180-190 conteniendo inhibidores de corrosión, pigmentos y aditivos normalmente utilizados en pinturas epóxicas industriales.¹⁸ Se utilizaron los siguientes agentes de

curado: a) poliamida (PA), Kukdo G-725, A.H.E.W=120-140, Valor Total de amina (mgKOH/g)=300+/-20, viscosidad= 8.000-12.000 cps a 25 °C; b) polieterdiamina (PDA), Jeffamine D-230. A.H.E.W.= 60, viscosidad= 600 cps a 25 °C. La pintura comercial basada en las resinas Kukdo fueron gentilmente provistas por la compañía Pinturas Unidas (Ecuador) y resina Jeffamine fue suministrada gentilmente por Huntsman Corporation (TX-US). Las organoarcillas fueron la nanoarcilla Cloisite 20A (C20A), la cual es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (2M2HT, dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium) y la nanoarcilla Cloisite 30B (C30B), la cual es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (2MT2EtOT, methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium). Las nanoarcillas fueron suministradas por Southern Clay Corp. (TX-US)



Donde HT es Tallow hidrogenado y T es Talow: ~65% C18, ~30% C16, ~%5 C14. Anion: cloruro

Figura No. 1 Estructura de sal cuaternaria amonio para a) Cloisite 20A y b) Cloisite 30B

Placas de acero roladas en frío (Norma ASTM D609) fueron suministradas por la compañía Novacero (Ecuador), y parafina de uso histológico (Norma ASTM D1653 – 03) fue utilizada para la prueba de WVTR.

Preparación y ensayos de los Nanocompuestos

Se prepararon 1 compuesto tradicional basado en resinas epóxicas sin nanoarcillas con cada curador y 2 nanocompuestos contiendo nanoarcillas tipo Cloisite 20A y Cloisite 30B con cada curador.

Tabla No.1 Clase de Compuestos y Nanocompuesto preparados

Código	Epóxica	Amina	Arcilla
C1	DGEBA	PA	
NC1	DGEBA	PA	C20A
NC2	DGEBA	PA	C30B
C2	DGEBA	PDA	
NC3	DGEBA	PDA	C20A
NC4	DGEBA	PDA	C30B

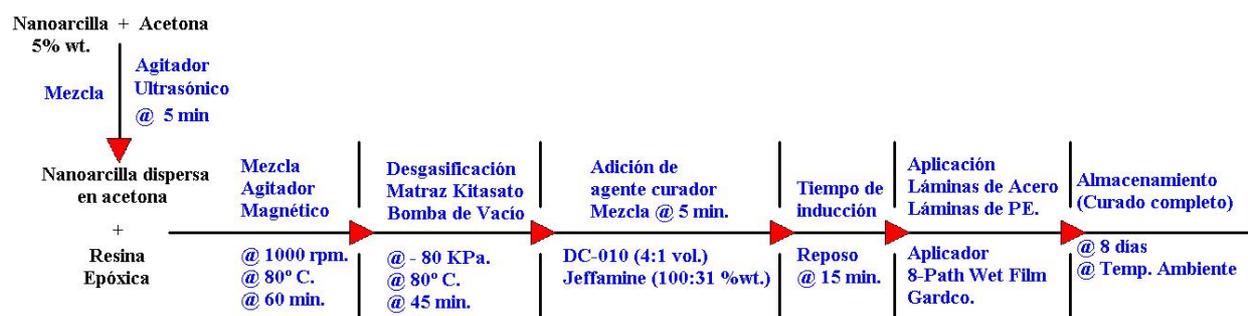


Figura No. 1 Esquema de obtención de nanocompuesto epoxico/amina/arcilla

El procedimiento para obtener los nanocompuestos fue obtenido en la literatura^{11,12}. Las nanoarcilla Cloisite 20A y 30B fueron mezcladas con acetona durante 5 min. utilizando un agitador ultrasónico. La mezcla nanoarcilla-acetona fue adicionada a la resina epóxica para ser mezcladas en un agitador magnético a 1000 rpm durante 60 minutos y 80° C. Luego, la mezcla fue colocada en un matraz Kitasato para ser desgasificado usando una bomba de vacío a -80 kPa. y 80° C durante 45 min. Una vez desgasificado la mezcla, se adicionó el agente curador en diferentes proporciones según la amina, tal como se indica en la Figura No.1. Esta mezcla manual se realizó durante 5 minutos y luego un tiempo de inducción de 15 minutos fue estimado antes de producir las películas según norma ASTM D823. Las películas fueron producidas usando un aplicador Gardco en diferentes superficies para los diferentes estudios. La mezcla fue aplicada sobre: a) placas de acero¹⁹ para las pruebas de corrosión en cámara salina (ASTM B 117 & D 1654), impacto mecánico (ASTM D 2794), dureza (ASTM D 1474), y flexibilidad en mandril cónico (ASTM D 522), b) películas de polietileno²⁰ para realizar las pruebas de absorción de agua (ASTM D 570) y transmisión de vapor de agua por el método pouch basado en la norma ASTM E -96. Todas las pruebas y métodos se encuentran basados en las normas ASTM para pruebas de materiales. Otros autores obtuvieron diferentes grados de exfoliación usando polieterdiaminas y epóxicas bajo sistemas similares de preparación de nanocompuestos^{11, 12, 21}

3. Discusión y Resultados

Propiedades mecánicas

La Tabla No. 2 nos muestra la relación entre las propiedades mecánicas y las diferentes estructuras epóxicas/aminas/arcillas. Es bien conocida la relación entre las propiedades de sistemas epóxica/amina y la estructura molecular y grado de curado de las epóxicas o aminas²². La amina tipo polyoxypropilene diamina o polieterdiamina (PDA) posee una estructura que otorga flexibilidad al

sistema epóxico, esto ha sido demostrado por algunos investigadores²³. Los sistemas que contenían las nanoarcillas C20A obtuvieron mejor resistencia al impacto que aquellos sistemas que contenían las nanoarcillas C30B o los sistemas compuestos C1 y C2 (sin nanoarcillas). Todas las películas epóxicas curadas con PA tuvieron mayor dureza que las películas epóxicas curadas con PDA. Sin embargo, ambas nanoarcillas incrementaron la dureza de ambos sistemas epóxico/aminas. La escala de dureza fue medida desde 7B a 7H. Respecto a la prueba de flexibilidad, el sistema curado con PA y C30B presentó rajaduras y no pasó la prueba. Es decir la nanoarcilla tipo C30B mejora la dureza pero disminuye la flexibilidad e impacto comparada con los sistemas curados con la nanoarcilla C20A tal como se observa en la Tabla No.2

Tabla No. 2 Propiedades Mecánicas de los sistemas epóxico/aminas/arcillas

Código	Dureza al lápiz, ASTM D1474	Flexibilidad, ASTM D522		Impacto lb./pulg ² ASTM D 2749
		Rajaduras	Calidad	
C1	7 H	No	Pasa	60
NC1	> 7H	No	Pasa	66
NC2	> 7H	Si	Falla	54
C2	HB	No	Pasa	118
NC3	HB	No	Pasa	124
NC4	H	No	Pasa	108

Comparando todos los sistemas, existe poco efecto de las nanoarcillas en las propiedades mecánicas, quizás esto se debe a un predominante efecto de la estructura molecular del agente de curado y por el bajo grado de curado o conversión química que se obtiene a temperaturas ambientales. Brown²⁴ mostró que el módulo de Young de un 5 a 10% en sistemas epóxico/aminas/arcillas comparados con sistemas de control (sin arcillas). Los sistemas con las nanoarcillas C30B mostraron mejores propiedades mecánicas que aquellos curados con la nanoarcillas tipos C20A.

Absorción de agua y transmisión de vapor de agua

La Tabla No. 3 muestra las reducciones en la absorción de agua de todos los nanocompuestos comparado con los compuestos. Los resultados también se muestran normalizados al incorporar el efecto del espesor de película. Los sistemas epóxicos curados con C30B absorbieron menos agua que los sistemas curados con C20A. Las mejores propiedades se muestran con la C30B en ambos sistemas. Es posible, que la C30B tenga mejor interacción entre la superficie de la arcilla asociado con los grupos hidróxidos y las cadenas simples de carbono que permiten una mejor dispersión en los sistemas epóxicos/aminas. Los sistemas NC1 y NC2 redujeron la absorción de agua en un 18% y 27% respectivamente con respecto al sistema C1. En el caso de los sistemas NC3 y NC4 el porcentaje de reducción de absorción de agua fue 30% y 35% respectivamente con respecto al sistema C2. Sin embargo, los valores de los sistemas curados con PDA son 6 a 7 veces mayores que los sistemas curado con PA. La literatura indica que sistemas curados con PDAs tienen gran permeabilidad a los agentes externos comparados con sistemas curados con otras aminas alifáticas en sistemas epóxicos curados a temperatura ambiente. Esto se debe posiblemente a los grupos pendants metilos en la estructura de las polieterdiaminas²⁵

Tabla No.3 WVTR y Absorción de agua de sistemas epóxicos/aminas

Código	WVTR (h-gr/cm ²)	WVTR (h-gr/cm ² /μm)x10 ³	Abs. de agua (%)	Abs. de agua /μm (%)x10
C1	0.304	5.285	7.325	0.949
NC1	0.288	4.142	5.638	0.771
NC2	0.253	3.099	4.471	0.694
C2	1.802	27.116	74.597	9.478
NC3	1.687	26.756	56.903	6.729
NC4	1.628	26.693	37.016	6.096

La Tabla No. 3 también muestra los resultados de las pruebas de WVTR, por el método pouch²⁶ bajo la norma ASTM E96 para cada película y su normalizado para cada espesor. Se puede observar en el caso de los sistemas curados con PA existe una menor absorción de agua comparados con los sistemas curados con PDA. En el caso de los sistemas epóxico/poliamidas, las nanoarcillas C20A y C30B disminuyeron la transmisión de vapor de agua en un 22 y 30%, respectivamente. Mientras que los sistemas curados con polieterdiaminas la reducción fue casi marginal. Esto se debe a la alta permeabilidad de los sistemas epóxicos curados con PDA. Otros sistemas epóxicos/aminas han mostrado un resultado similar respecto al efecto del nanoarcillas en la absorción de agua, sistemas curados con C30B tuvieron menor absorción de agua

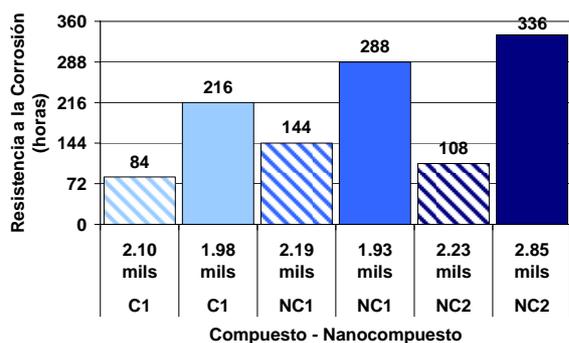
que los sistemas arcillas similares a los que contenían C20A²⁴

En esta investigación se observa que tanto los valores de WVTR y absorción de agua en sistemas C30B son menores que aquellos que incluyen C20A. Sin embargo, algunos investigadores han mostrado que el fenómeno de permeación del agua a través de una película de pintura es un proceso complejo y que es afectado por la diferencia de vapor de presión a través de la película, solubilidad del agua en la película, espesor, área y características físicas de las películas.²⁷ Los sistemas epóxico/PDA debido a su flexibilidad, permiten una mayor movilidad de las moléculas de agua o de vapor de agua lo cual facilita su transporte a través de la película de pintura.

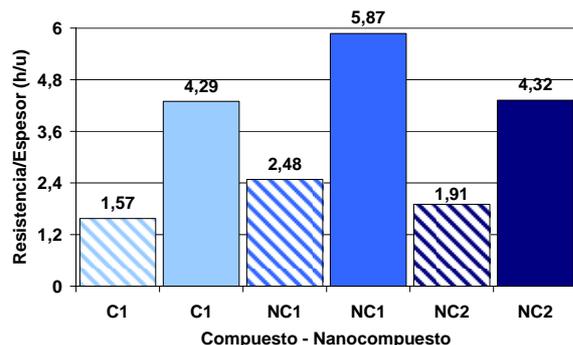
Resistencia a la corrosión

En la Figura No. 2 se muestra la resistencia a la corrosión de todos los sistemas epóxico/PA. Las barras ralladas indican que se realizó un raya en X en el recubrimiento luego de curado y la barra con color completo que no se realizó ninguna raya en la película, según ASTM B 117. La Figura 2a muestra la resistencia a la corrosión con sus espesores y la Figura 2b muestra la resistencia a la corrosión normalizada con respecto al espesor. Este se realizó con el objetivo de incorporar el efecto de diferencia de espesor en la aplicación debido al cambio de contenido de sólidos, aunque puede inducir un error. NC1 muestra un incremento en la resistencia a la corrosión hasta de un 57% aproximadamente, mientras que con el NC2 la mejora es del 20% para el caso de las películas ralladas. Cuando las películas no fueron ralladas el incremento de la resistencia a la corrosión con respecto a C1 fue de 36% con respecto a NC1 e insignificante en el caso de NC2.

La Figura No. 3 muestra la resistencia a la corrosión de todos los sistemas epóxico/PDA. Los sistemas epóxico/PDA tienen un rendimiento diferente con respecto a C20A y C30B. Los sistemas NC3 y NC4 tuvieron un notable incremento de la resistencia a la corrosión de un 100% comparado con C2, en el caso de las películas con la raya en X. Sin embargo este porcentaje puede ser menor debido al pobre espesor en el sistema C2, esto puede producir datos erróneos. Esto ha sido experimentado por otros investigadores usando PDA como agente de curado. El sistema NC4, sin ninguna raya, obtuvo un incremento a la resistencia a la corrosión del 37%, mientras que con el NC3 se obtuvo una ligera disminución en la resistencia a la corrosión con respecto al sistema C2.

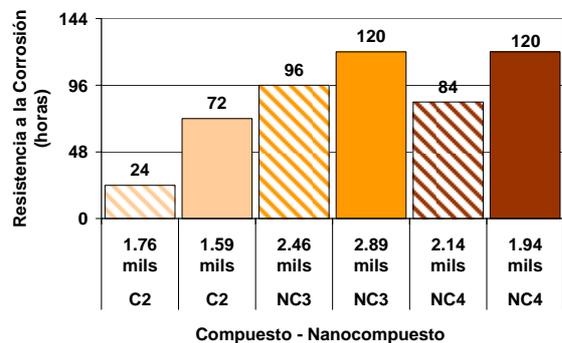


(a)

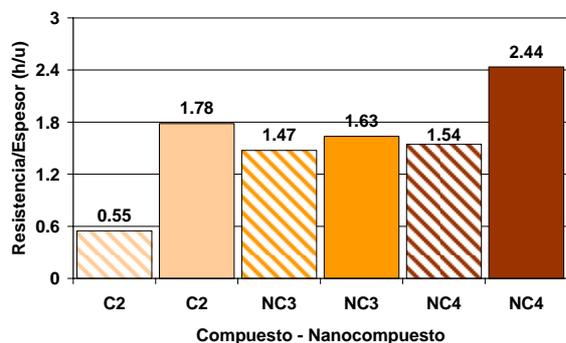


(b)

Figura No. 2 Sistema epóxico/PA: (a) Resistencia a la corrosión (b) Resistencia a la corrosión / espesor de película



(a)



(b)

Figura No. 3 Sistema epóxico/PDA: (a) Resistencia a la corrosión (b) Resistencia a la corrosión / espesor de película

A temperatura ambiente, un sistema epóxico/amina puro tendrá un grado de conversión química entre el 70 y 80%, este grado de conversión se reduce con la incorporación de cargas y aditivos al sistema, como es nuestro caso. El grado de exfoliación o intercalación es menor a grado de conversión epóxico/amina bajo.²⁸ Es posible que el grado de conversión química obtenido en esta investigación con la PDA fue menor que el sistema epóxico/PA. Grupos epóxicos libres, debido a una baja conversión, incrementaran la pérdida de adherencia del recubrimiento con el sustrato en sistemas sumergidos en ambientes agresivos de NaCl.

La viscosidad también influye en la difusión de los monómeros epóxicos y amina. Los NC1 y NC2 tienen una mayor viscosidad inicial debido a la viscosidad de la PA, esto significa los sistemas NC1 y NC2 ofrecen una menor difusión intermolecular entre las moléculas de epóxico y aminas. Por tal motivo, los efectos de la C20A y C30B en una pintura epóxica en cuanto a la resistencia a la corrosión es variable y dependiente de muchos factores como los mencionados a lo largo de este artículo.

Relación Propiedades-Resistencia a la corrosión

Los resultados reportados en la Tabla No. 2, 3 y Figuras No. 2 y 3 permiten establecer un ranking de cada sistema epóxico/amina indicado en la Tabla No. 4, según: (a) impacto, (b) dureza, (c) WVTR, (d) Absorción de agua, (e) resistencia a la corrosión con (1) y sin raya x (2).

Tabla No. 4 Ranking sistemas epóxicos

	Epóxico/PA	Epóxico/PDA
Impacto	NC1>NC2>C1	NC3>C2>NC4
Dureza	NC1>NC2>C1	NC3=C2>NC4
WVTR	NC2>NC1>C1	NC3=NC4>C2
Ab. Agua	NC2>NC1>C1	NC4>NC3>C2
Corrosión (1)	NC1>NC2>C1	NC4>C2>NC3
(2)	NC1>NC2>C1	NC4=NC3>C2

Los resultados muestran que es difícil encontrar una relación entre las propiedades de barrera, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Esto se debe básicamente a las características de cada sistema en el cual influye, los pigmentos, solventes, aditivos, surfactante de las nanoarcillas, grado de conversión química o curado y características de la amina. Este tipo de correlaciones ha sido investigado en sistemas epóxicos/aminas no habiendo encontrado una cercana correlación en permeabilidades y resistencias a la corrosión.

Sin embargo, la Tabla No. 4 muestra que en el sistema epóxico/PA, las nanoarcillas mejoran todas las propiedades con respecto al sistema sin

nanoarcillas. El sistema epóxico/PDA muestra dificultad de análisis, aunque el sistema NC4 ofrece las mejores propiedades de resistencia a la corrosión, WVTR y absorción de agua.

4. Conclusiones

Las nanoarcillas mejoran la eficiencia a la resistencia a la corrosión del rojo óxido en pinturas o sistemas epóxicos curado con poliamidas o polieterdiaminas. Las C30B mejoran el rendimiento de una pintura epóxica con respecto a C20A o pintura epóxica convencional. El tipo de curador y nanoarcilla tienen un efecto considerable sobre la relación propiedades-rendimiento de una pintura epóxica. PDA muestra pobre resistencia a la corrosión, WVTR y absorción de agua comparada con la PA. No se puede determinar una relación directa entre la resistencia a la corrosión y WVTR o Absorción de agua por la diversidad de factores y fenómenos que intervienen en cada prueba.

5. Agradecimiento

Agradecemos al Componente 6-VLIR y a la Dra. Cecilia Paredes, Profesora FIMCP-ESPOL, por facilitarnos los equipos en la preparación de los nanocompuestos. Agradecemos a la compañía MABE Ecuador y a su personal de Laboratorio de Control de Calidad por facilitarnos su laboratorio para los pruebas de Resistencia a la Corrosión y Pruebas Mecánicas. Al Ing. Xavier Villacís de la Compañía Pinturas Unidas por suministrarnos la resinas Kukdo.

6. Referencias

- [1] H. Wang, C. Zeng, M. Elkovitch, J. Lee, K. Koelling, Processing and Properties of Polymeric Nano-Composites. *Polymer engineering and Science*, 2001, 41(11), 2036-2046
- [2] M. Alexandre, P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties, and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 2000, 28, 1-63
- [3] P. LeBaron, Z. Wang, T. Pinnavaia. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 1999, 15, 11-19
- [4] B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Chapman & Hall, UK, 1998
- [5] P. Bruns, Epoxy Resin Technology, Chapter 1: General chemistry of Bisphenol A-Epoxy Resin, John Wiley & Sons, New York, 1968
- [6] P Messersmith, E Giannelis. *Chemistry Materials*, 1994, 6(10), 1719
- [7] T. Lan, T Pinnavaia. Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Chemistry Materials*, 1994, 6(12) 2216-2219
- [8] H. Shi, T. Lan, T. Pinnavaia. Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer-Organoclay Nanocomposites. *Chemistry Materials*, 1996, 80, 1584-1587
- [9] A. Yasmin, J Abot, I Daniel. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. *Scripta Materials*, 2003, 49, 81-86
- [10] C. Chen, M Khobaib, D Curliss. Epoxy layered-silicate nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47, 376-383
- [11] J Brown, D Cursliss, R. Vaia. Thermoset-layered silicate nanocomposite. Quaternary Ammonium Montmorillonite with primary diamine cured epoxies, 200, 12, 3376-3384
- [12] I Daniel, H Miyagawa, E Gdoutos. Processing and Characterization of Epoxy/Clay Nanocomposites, 2003, 43(3), 348-354
- [13] C. Triantafillidis, P LeBaron, T Pinnavaia. Thermoset Epoxy-clay Nanocomposite: The dual role of α,ω -diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 167, 354-362
- [14] X. Kornmann, H. Lindberg, L Berglund. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 2001, 42, 1303-1310
- [15] S. McIntyre, I. Kaltzakorta, J Liggat, R Pethrick, I Rhoney Influence of the epoxy structure on the physical properties of epoxy resin nanocomposite. *Industrial Engineering Chemical Res*, 2005, 44, 8573-8579
- [16] M Osman, V Mittal, M Morbidelli, U Suter, Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites and their gas permeation *Macromolecules*, 2004, 37, 7250-7257
- [17] H. Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1967
- [18] Hoja Técnica de Pinturas Unidas 1431 Rojo Oxido
- [19] S. Ahmad, A Gupta, E Sharmin, M. Alam, S Pandey. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54, 248-255
- [20] L. Nicodemo, F. Bellucci, A. Marcote, T. Montea. Water and Oxygen Transport as performance parameters of Paint films
- [21] N. Salahuddin. Layered silicate / epoxy nanocomposites: synthesis, characterization and properties, 2004, 15, 251-259
- [22] A. Rigail-Cedeño, C. Sung Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines. *Polymer*, 2005, 46 (22), 9378-9384

-
- [23] F de Nograro, R llano-Ponte, I. Mondragon, Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/mPDA mixed curing agents. *Polymer*, 1996, 37(9), 1589-1600
- [24] J. Brown, I Rhoney, R. Pethrick Epoxy resin based nanocomposites: 1. Diglycidylether of Bisphenol A (DGEBA) with triethylenetetramine (TETA) *Polymer International*, 2004, 53, 2130-2137
- [25] J.Lange, B. Nicolas, J. Galy, J. Gerard. Influence of structure and chemical composition on oxygen permeability of crosslinked epoxy-amine coatings. *Polymer*, 2003, (43) 5895-5994
- [26] Alarcon X. Relación entre la estructura propiedades mecánicas y procesamiento de películas coextruidas de polietileno, Tesis de grado, FIMCP-ESPOL, Septiembre 2005
- [27] N. Sangaj, V Malshe. Permeability of polymers in protective organic coatings (Review), *Progress in Organic coatings*, 2004, 50, 28-39
- [28] J Park, S Jana, Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposite. *Macromolecules*, 2003, 36, 2758-2768

